

### 3.2.3. Ověření vlivu kvasničného kmene

Z předchozích výsledků jednoznačně vyplývá závislost filtrovatelnosti piva na počtu kvasničných buněk ve vznohu. Uvedené kritérium je v rozhodující míře závislé na kvasničném kmenu a nabývá u kvašení a dokvašování v CKT zvláštního významu. Proto jsme ověřili v malém měřítku ve VÚPS v Braníku a později v provozním měřítku dva kvasničné kmeny: rychle flokulující – H a pomalu flokulující – W. Použití kmene H přineslo podstatně lepší filtrovatelnost, mělo však za následek horší čirost filtrovaného piva, takže bylo nutno použít ostřejší

filtraci. U provozních pokusů, při kterých se vyrábělo pivo s použitím obou kvasničných kmenů, jsme sledovali

- zákal nefiltrovaného piva
- obsah  $\beta$ -glukanů
- obsah  $\beta$ -glukanového gelu
- doba průtoku na bombě DICALITE
- filtrovatelnost dle Essera
- tlakový rozdíl na filtru při provozní filtraci

Výsledky jsou uspořádány v tabulce 4.

Z výsledků je zřejmé, že je mezi oběma typy kvasnic výrazný rozdíl. Ve většině případů je pro filtrovatelnost vhodnější použití

kmene H, jehož flokulace je rychlá a je snadno ovlivnitelná teplotou. Nevýhodou je poněkud nižší kvalita filtrace a při snadnější filtrovatelnosti se dosahuje méně kvalitního filtrátu. Je třeba potom upravit skladbu filtračních prostředků.

### 4. ZÁVĚR

Naše pokusy potvrdily složitost filtrovatelnosti piva. Zatímco souvislost s obsahem kvasničných buněk je logická a bylo ji možno očekávat, nepotvrdila se jednoznačná souvislost filtrovatelnosti a obsahu  $\beta$ -glukanů v pivu. Toto zjištění není v souladu s údaji literatury i s obecně zastávanými názory. Může to být způsobeno růzností forem  $\beta$ -glukanů a v podstatě nedokonalou znalostí jejich působení – pravděpodobně nedocházelo v našich podmínkách ke vzniku  $\beta$ -glukanového gelu.

Tabulka 4. Sledování filtrovatelnosti 12% piva

Tank č.	stáří (dny)	kvasničný kmen	zákal 90°	doba průt. (s)	Esser (V max)	$\beta$ -glukan (mg/l)	$\beta$ -gluk. gel (mg/l)	tlak. nárůst (bar/1000 hl)
B 35	37	W	14,9	111	72	231	38	2,346
B 21	43	W	16,8	54	188	164	0	0,715
B 23	44	W	16,4	44	177	194	0	1,278
B 3	49	W	20,1	51	130	130	0	1,187
B 13	49	W	23,5	59	130	143	15	1,571
B 39	45	W	28,5	60	146	202	0	1,605
B 54	29	H	5,8	35	115	239	0	0,688
B 55	24	H	11,4	37	143	206	0	1,704
B 53	35	H	5,9	29	122	181	19	0,975
B 44	31	H	2,8	38	153	195	21	1,696
B 40	39	H	6,2	32	167	323	0	0,642
B 39+8	34+38	H	8,6	41	39	327	0	2,483
B 30+31	23+22	H	6,5	45	27	350	8	4,264

### Literatura

- [1] Pivovarsko-sladařská analytika, Praha Merkanta, 1993
- [2] KRÜGER, E., WAGNER, N., ESSER, K. D.: Proc. EBC Congr. 22, 1989, s. 424
- [3] KAHLER, M., VOBORSKÝ, J.: Filtrace piva, Praha SNTL, 1981
- [4] ESSER, K. D.: Mschr. Brauwiss, 25, č. 6, 1972 s. 145
- [5] ANNEMÜLLER, G.: Mschr. Brauwiss, 44, č. 2, 1991 s. 64

Lektoroval ing. Jan Voborský  
Do redakce došlo 20. 4. 1996

## OXIDACE BAREVNÝCH SLOŽEK SLADINY A MLADINY

Doc. Ing. JAN ŠAVEL, CSc., Ing. DANA ZDVIHALOVÁ, Ing. MARIE PROKOPOVÁ, B. Budvar, n. p., Č. Budějovice

**Klíčová slova:** sladina, mladina, oxidace, barevné složky

### 1. ÚVOD

Oxidační změny piva souvisejí s jeho barevnými změnami, tzn. se změnami absorpčního spektra ve viditelné oblasti. Významnou úlohu mají melanoidní látky a polyfenoly. Zatímco absorbance melanoidních látek při 380 nm může v počáteční fázi oxidace klesat, absorbance polyfenolových látek během oxidace stoupá [1].

Diferenční spektrofotometrie umožňuje pozorovat změny absorpčních spekter piva při oxidaci peroxodisíranem při laboratorní teplotě. Výsledná křivka zahrnuje barevné změny všech skupin látek, podléhajících barevným změnám.

Ve značné míře se na změně barvy podílejí předchozí technologické zásahy, a to již při výrobě sladu, rmutování, chmelovaru, kvašení a dokvašování piva. Další změny nastávají při filtraci a pasteraci. Klíčovou úlohu přitom má složení surovin, průběh teplot, množství absorbovaného kyslíku, pH a oxidačně redukční systém přítomných látek.

Melanoidní i polyfenolové látky, kterým se přikládá velká důležitost při stárnutí piva, se mohou při vzniku typických procesů stárnutí piva podílet v kladném i záporném

smyslu [2, 3]. Protože se tyto látky vyskytují již v mladině, nabízí se zajímavá možnost sledovat jejich barevné změny v mladině, popř. s přidavkem ethanolu.

V současnosti se všeobecně uznává podíl radikálových reakcí při stárnutí piva, přičemž reaktivní radikály napadají různé složky piva a poskytují řadu sloučenin, které jsou sice produkty těchto reakcí, ale jen některé z nich jsou senzory významné látky [4].

Pro rychlé sledování oxidačních změn se osvědčila metoda řízené oxidace piva roztoky peroxodisíranů, neboli oxidační šokování [5].

### 2. MATERIÁL A METODY

#### 2.1 Roztoky oxidačních činidel

5% roztok peroxodisíranu draselného  $K_2S_2O_8$  a 40% roztok peroxodisíranu amonného  $(NH_4)_2S_2O_8$  se připravily rozpuštěním čistých látek v destilované vodě. Roztoky oxidačních činidel se dávaly do piva v množství, odpovídajícím požadované výsledné koncentraci.

#### 2.2 Chemikálie

Peroxodisíran draselný a peroxodisíran amonný pocházely od firmy Merck (SRN).

### 2.3 Měření absorpčních spekter a absorbancí

Absorpční spektra se měřila spektrofotometrem CADAS 100 (Dr. B. Lange, SRN) s programem PCSCAN s intervalem měření 10 nm. Časové změny izolovaných hodnot absorbancí se měřily testem  $\lambda/t$ .

### 2.4 Měření zákalu

Zákal se měřil zákalometrem LTP 6B (Dr. Lange, SRN).

### 3. VÝSLEDKY

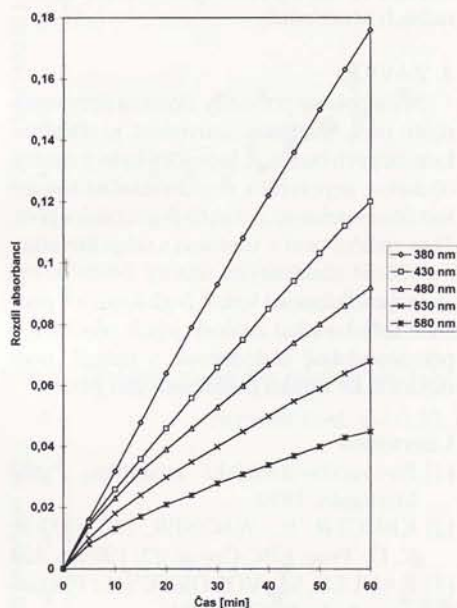
#### 3.1 Diferenční spektrofotometrie při oxidaci laboratorní sladinou

K 8% laboratorní sladině (barva 4,5 j.EBC) se přidal roztok peroxodisíranu amonného ve výsledné koncentraci 0,2 %, s tímto roztokem se nastavila slepá hodnota spektrofotometru a proti ní se měřily změny absorbance v čase při laboratorní teplotě (obr. 1).

Vlivem oxidace se zvyšovaly hodnoty absorbance při vybraných vlnových délkách v rozmezí 380–580 nm. Největší změny absorbance nastávají v oblasti nižších vlnových délek viditelného spektra. V důsledku toho se více uplatní světlo při delších vlnov-



Obr. 1 Diferenční spektrofotometrie při oxidaci laboratorní sladiny peroxidisíranem amonným [0,2 %] při laboratorní teplotě



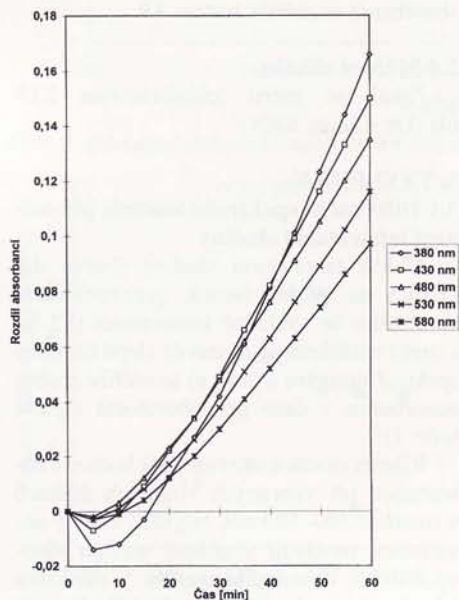
vých délkách a barva sladiny se mění do červená.

### 3.2 Diferenční spektrofotometrie při oxidaci předku

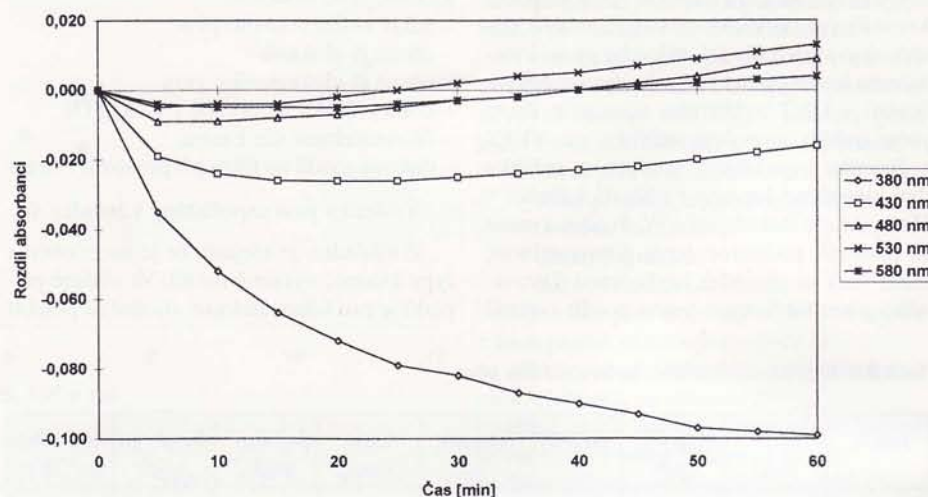
K 15% předku (barva 13,2 j.EBC) se přidal roztok peroxidisíranu amonného ve výsledné koncentraci 0,2 % a proti tomuto roztoku se měřily časové změny absorbance při laboratorní teplotě (obr. 2).

Při oxidaci se v oblasti nižších vlnových délek viditelného spektra částečně snížila absorbance, což pravděpodobně souvisí se vznikem melanoidních látek při rmutování.

Obr. 2 Diferenční spektrofotometrie při oxidaci laboratorní sladiny peroxidisíranem amonným [0,2 %] při laboratorní teplotě



Obr. 3 Diferenční spektrofotometrie při oxidaci 12% mladiny peroxidisíranem amonným [0,2 %] při laboratorní teplotě



### 3.3 Diferenční spektrofotometrie při oxidaci mladiny

K 12% mladíně (barva 14 j.EBC) se přidal roztok peroxidisíranu amonného ve výsledné koncentraci 0,2 % a proti tomuto roztoku se měřily časové změny absorbance při laboratorní teplotě (obr. 3).

Pokles absorbance v oblasti nižších vlnových délek viditelného spektra byl již výrazný a lze jej přičíst přítomnosti melanoidních látek, vzniklých vařením mladiny, nebo rozkladem polyfenolových látek, vyluhovaných z chmele. Některé polyfenoly mohou v nízkých koncentracích degradovat na bezbarvé sloučeniny [1].

### 3.4 Dlouhodobá oxidace 12% mladiny

K 12% mladíně (barva 14 j.EBC) se přidal roztok peroxidisíranu amonného ve výsledné koncentraci 0,2 % a proti tomuto roztoku se měřily dlouhodobé změny absorbance při laboratorní teplotě (obr. 4). Do měření byla zahrnuta i vlnová délka 360 nm.

Nejvýraznější pokles absorbance se dosáhlo při 380 nm, takže není účelné měřit

oxidační změny pod touto vlnovou délkou. Prokázal se dlouhodobý nárůst absorbance při všech vlnových délkách, s počátečním poklesem absorbance při oxidaci.

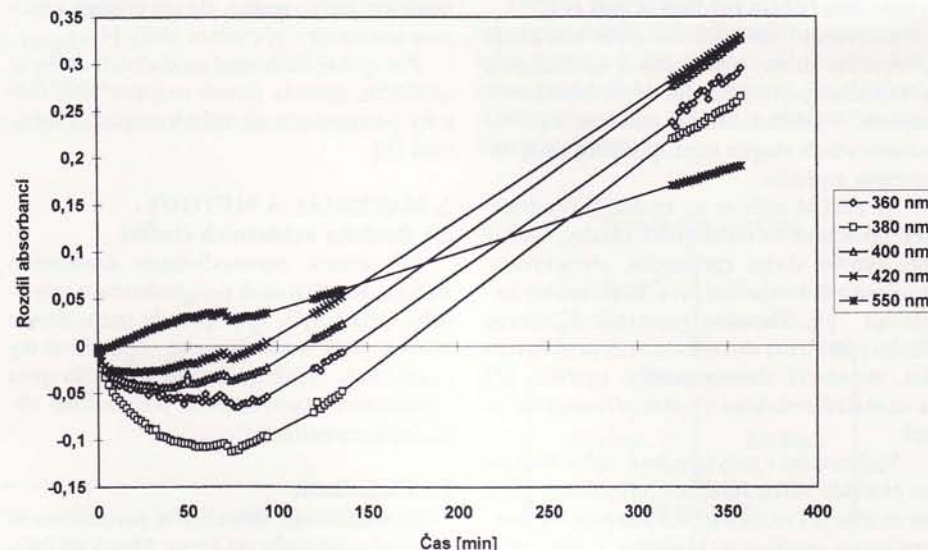
### 3.5 Vliv ethanolu při oxidaci mladiny

Diferenční spektrofotometrii se ověřoval přidavek 4 % hm. ethanolu k 12% mladíně při oxidaci 0,2% peroxidisíranu amonného. Přidavek ethanolu prohluboval pokles absorbance v počáteční oblasti viditelného spektra v různém rozsahu, od 0 do 30 % celkového poklesu absorbance při 380 nm. Podobně se mladina chovala i při oxidaci vzdušným kyslíkem.

### 3.6 Oxidace 10% a 12% mladiny peroxidisíranem v přítomnosti ethanolu

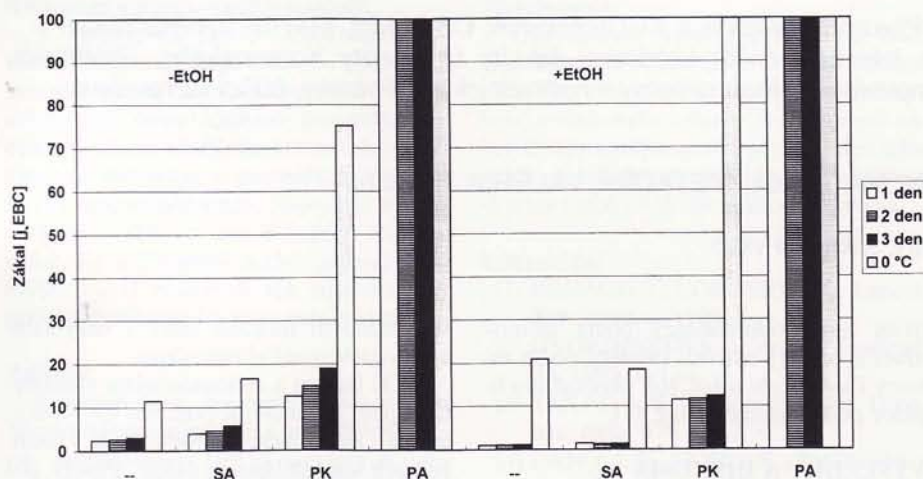
K 10% a 12% mladíně s přidavkem 4% ethanolu a bez něj se přidal peroxidisíran draselný (0,05%), nebo peroxidisíran amonný (0,2%). Vzorky se zahřívaly tři dny při 50 °C za současného měření zákalu při 20 °C v jednodenních intervalech. Na konci pokusu se vzorky ochladily na 0 °C a po

Obr. 4 Diferenční spektrofotometrie při oxidaci 12% mladiny peroxidisíranem amonným [0,2 %] při laboratorní teplotě

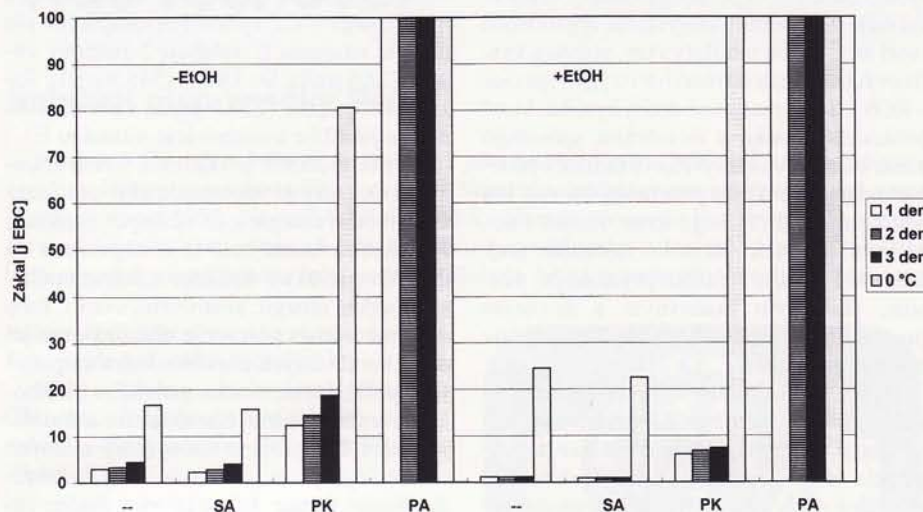




Obr. 5 Oxidace 10% mladiny s přidavkem 4% ethanolu a bez něj při 50 °C. Měření zákalů při 20 °C (1–3 den) a pak 1 den při 0 °C. SA = 0,2% síran amonný, PA = 0,2% peroxodisíran amonný, PK = 0,05% peroxodisíran draselný



Obr. 6 Oxidace 12% mladiny s přidavkem 4% ethanolu a bez něj při 50 °C. Měření zákalů při 20 °C (1–3 den) a pak 1 den při 0 °C. SA = 0,2% síran amonný, PA = 0,2% peroxodisíran amonný, PK = 0,05% peroxodisíran draselný



24 h se změřil zákal (obr. 5, 6). K posouzení vlivu vysolovacího efektu amonné soli se přidal nasycený roztok síranu amonného ve výsledné koncentraci 0,2 %.

#### 4. DISKUSE A ZÁVĚR

Oxidace sladiny způsobila rovnoměrný nárůst absorpce při vybraných vlnových délkách, s nejvyšší rychlostí nárůstu při 380 nm. V důsledku toho se roztok poměrně rychle zbarvoval do červena.

Podobný průběh oxidace vykazoval i předek, s nevýrazným snížením absorpce v počátku oxidace. Pokles absorpce se výrazně prohloubil při oxidaci mladiny.

Spektrofotometrické sledování průběhu oxidace mladiny peroxodisíranem amonným vykazovalo podobný průběh jako při oxidaci piva. Počáteční výrazný pokles absorpce při 380 nm pravděpodobně odpovídá oxidaci melanoidních látek [1]. Je zajímavé, že menší pokles absorpce se na rozdíl od piva zjistil i u vyšších vlnových délek, v malém rozsahu dokonce i při 550 nm (obr. 4).

V tomto případě je výsledný efekt pravděpodobně součtem poklesu absorpce vlivem oxidace melanoidních látek a nárůstu absorpce při oxidaci polyfenolových látek. Tomu odpovídá i průběh rozdílu absorpance na obr. 3 a 4.

Dalším možným vysvětlením je oxidační degradace některých chmelových polyfenolů, čemuž odpovídá podobný pokles absorpance při oxidaci výluhu chmele po 2 h varu s vodou, přičemž lze očekávat jen mírné zvýšení obsahu melanoidních látek. Také hořké látky chmele se mohou rozkládat za poklesu absorpance při 380 nm.

Mladiny i piva vykazují podobný průběh změn viditelného spektra charakterizovaný počátečním poklesem absorpance v přední části viditelného spektra s následujícím všeobecným nárůstem absorpance při všech vlnových délkách (obr. 4).

Zajímavý je vliv ethanolu, částečně potlačující oxidační účinek peroxodisíranu amonného při oxidaci mladiny.

K potvrzení předpokladu o potlačení oxidace mladiny ethanolom se sledovala tvorba

zákalu, měřeného při 20 a 0 °C během oxidace při 50 °C (obr. 5, 6). Současně se sledoval vliv přidavku síranu amonného na vylučování zákalotvorných látek, aby se odlišilo oxidační působení peroxodisíranu amonného od vysolovacího efektu amonné soli.

Ačkoliv se prokázal mírný nárůst zákalu při 20 °C vlivem síranu amonného, je dobře patrné, že se vlivem oxidace tvoří zákal v podstatně větší míře. Přidavek ethanolu také snížil hodnoty zákalu měřeného při 20 °C, což pravděpodobně svědčí o potlačení oxidace působením ethanolu. Jiným možným vysvětlením je částečné rozpouštění některé složky vznikajícího zákalu působením ethanolu při laboratorní teplotě. Po ochlazení na 0 °C se zákal u vzorků s ethanolom výrazně zvýšil, což souvisí s poklesem rozpustnosti zákalu dehydratačním působením alkoholu. Tento princip se např. využívá u chladového testu předpovědi koloidní stability s přidavkem alkoholu [6].

Podle těchto výsledků se ethanol podílí na oxidačních reakcích mladiny i piva, přičemž může ovlivňovat oxidační poškození těchto substrátů. Oxidačního šokování sladiny i mladiny se může využít k předpovědi vlivu složení sladiny i mladiny na koloidní stabilitu piva. U mladiny a sladiny vzniká silný zákal, měřitelný při laboratorní teplotě. Tímto postupem bude pravděpodobně možné usuzovat na základní budoucí koloidní stabilitu piva.

Ze získaných výsledků vyplývá, že typické znaky stárnutí piva, jako jsou změny barvy a tvorba zákalů, lze vyvolat již oxidací meziproduktů při výrobě piva. Oxidačnímu působení odpovídá zpočátku pokles absorpance v přední části viditelného spektra, posléze trvalý růst absorpance spojený s oxidací polyfenolů. Při silné oxidaci se mohou posléze odbarvovat i původně oxidací vzniklé zbarvené produkty.

Důležitý je i průkaz interakce mezi netěkavými látkami mladiny a ethanolom při oxidaci. Část rozpuštěného kyslíku, pravděpodobně ve formě kyslíkatých radikálů, reaguje s ethanolom, což může mít význam pro studium koloidní i senzorké stability.

#### LITERATURA

- [1.] ŠAVEL, J., ZDVIHALOVÁ, D., PROKOPOVÁ, M.: Kvas. prům. 42, 1996, s. 93.
- [2.] HASHIMOTO, N., ESHIMA, T.: J. ASBC, 35, 1977, s. 145.
- [3.] IRWIN, A. J., BARKER, R. L., PASTS, P.: The role of copper, oxygen, and polyphenols in beer flavour instability. Text přednášky, ASBC Congr. 1991.
- [4.] KANEDA, H. a kol.: MBAA Techn. Quart. 32, 1995, s. 90.
- [5.] ŠAVEL, J., PROKOPOVÁ, D., ZDVIHALOVÁ, M.: Kvas. prům. 42, 1995, s. 374.
- [6.] CHAPON, L., CHEMARDIN, M.: Proc. EBC Congr. 1967, s. 389.

Lektoroval Ing. Pavel Čejka, CSc.  
Do redakce došlo 10. 6. 1996