

Z výzkumu a praxe

MODIFIKOVANÉ METODY PIVOVARSKÉ KONTROLY

Doc. Ing. JAN ŠAVAL, CSc., Budějovický Budvar, n. p., České Budějovice

Klíčová slova: pivo, provozní kontrola, analytické metody, standardnost výroby

1. ÚVOD

Provozní kontrola pивovarské výroby využívá metody a postupy, založené na fyzikálních, chemických, biochemických i mikrobiologických principech. Některé z nich vznikaly před mnoha léty, jiné jsou poměrně nedávného data. Za zmínku stojí, že nejdříve se udržují jednoduché metody s pokud možno jednoznačným výsledkem.

Požadavky kladené na jednotlivé metody mají z hlediska analytika mnoho společných rysů. Mezi ně patří vyhovující přesnost, správnost, reprodukovatelnost a opakovatelnost za rozdílných podmínek. V analytické laboratorii se také předpokládá, že analýza se může vícekrát opakovat, existují zde kontrolní a ověřovací rutiny a že na laboratorii nepůsobí vnější tlaky, ovlivňující její schopnost a výkon. Dalším předpokladem je dostatečná využitelnost analytických výsledků u jejich odběratele.

Reálná provozní laboratorie se od tohoto stavu často výrazně liší. Především se vyžaduje rychlost a těsná vazba výsledků na rozoznání užité hodnoty výrobku, tj. jeho kvality. Výsledné vlastnosti výrobku se ustavovaly během historického vývoje pивovarské výroby procesem nikoliv nepodobným darwinovskému výběru. Výsledky výběru se zakotvily v technických specifikacích podmínek výroby.

Úspěch výběru se kontroloval velikostí zisku, přičemž u známých značek je již výběr v podstatě ukončen a senzorické vlastnosti se již nemohou měnit. Proto se základním obecným kritériem stalo zachování vlastností výrobku s konstantními středními hodnotami znaků a s co možná nejnížším rozptylem, aby v široké populaci uživatelů nedošlo k znatelné reakci na případné změny těchto hodnot. Technologie výroby se proto může měnit jen v takovém rozsahu, aby se vždy zachoval tento požadavek.

Další požadavky, které již spotřebitelé příliš nezajímají, vyplývají z hospodárnosti výroby. Pивovarská technologická jsou v obavě před nepříznivou reakcí spotřebitelů právem velice opatrní v zavádění změn, zaručujících úspory. Nicméně ze změn v pивovarské technologii vyplývá, že tento proces trvale probíhá. Ve výrobním procesu bez výrazných změn je ovšem velmi těžké reagovat na změny suroviny, přinášející takové problémy, jako je například zhoršená filtrovatelnost piva nebo jeho nižší dosažitelné prokvašení. Možnosti technologických úprav vedoucích k zlepšení tohoto stavu jsou poměrně omezené.

Dalším důležitým požadavkem je snaha o zvýšení konkurenční schopnosti výrobků, ke kterým samozřejmě patří vysoká stabilita vlast-

ností výrobků v čase a deklarace zdravotní nezávadnosti spolu se systémem jejího zajištění. Je nutné upozornit na zajímavý trend, požadující u potravin kromě údajů o využitelné energii také údaj o jeho antioxidačních schopnostech. Pivo obsahuje mnoho látek s antioxidačními vlastnostmi, což slibuje výraznou konkurenční výhodu a možnost určité inovace. Zde lze nalézt inspiraci i pro malé pивovary.

Mnoho problémů současného sladařství a pивovarství spočívá v rozdílné a nestandardní kvalitě vstupních surovin, zpětně ovlivňovaných působením lidské populace na přírodu. Ze zmíněných měnicích se parametrů surovin vyplývají dva směry nápravy:

- rychlý a spolehlivý výběr dodávek při nákupu suroviny,
- změny technologického postupu ve výrobě v závislosti na měnicích se vlastnostech surovin.

Oba požadavky vyžadují modifikovaný přístup ke kontrolním metodám. Protože úspěch výrobního procesu závisí na množství dodávaných informací, objevují se další požadavky na modifikaci kontrolních metod:

- rychlost, zaručující využívání výsledků v reálném čase,
- jednoduchost,
- možnost kontroly na místě ovládání procesu,
- necitlivost metody k rušivým vlivům, robustnost,
- maximální využitelnost výsledků k řízení procesu,
- nízká cena postupů a přístrojů, zaručující jejich masové nasazení,
- podobný princip analýzy a sledovaného procesu.

Poslední bod tohoto výčtu znamená, že např. pro předpověď trvanlivosti piva je vhodnější měřit čírost vzorků za podmínek, urychlujících narušení koloidní nebo biologické stability, než obsah polyfenolů a bílkovin. Podobně je lepší měřit filtrovatelnost piva nebo sladinu v malém laboratorním filtru, než obsah jednotlivých složek, ovlivňujících filtrovatelnost. Následující přehled znázorňuje možnosti modifikace kontrolních metod.

2. ŘÍZENÍ PRŮBĚHU HLAVNÍHO KVAŠENÍ

Zajištění standardnosti hlavního kvašení úzce souvisí se standardností výrobku a hospodárností výroby. Při dodržení předepsané kvasné křivky se dosáhne vyrovnané chuti, stejného stupně odbourání diacetylu, vyrovnané hořkosti apod.

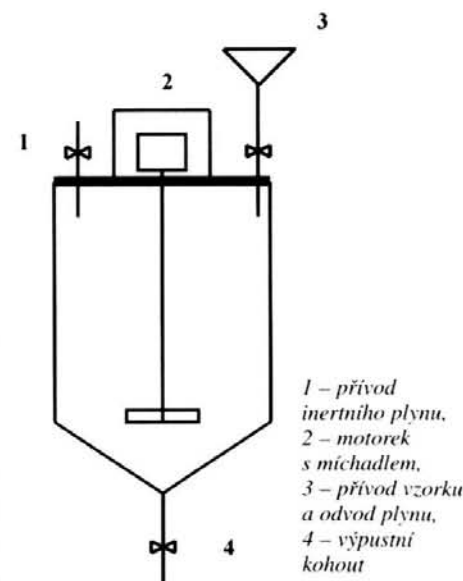
Dosavadní postupy se zakládají na úplně analýze piva refraktometrickým nebo destilačním rozbořením, na výsledcích automatického analyzátoru, nebo pouze na určení zdánlivého extraktu sacharometrem. Jako nová možnost se nabízí kryoskopie např. v kombinaci se sacharometrem.

Nevýhodou je pomalé získávání výsledků, jejich malá četnost a tím i nedostatek údajů k řízení. Proto nejsou získané kvasné křivky vždy reprodukovatelné. K tomu přistupují nepřesnosti, vyplývající z nedostatečného popisu chování systému při kvašení.

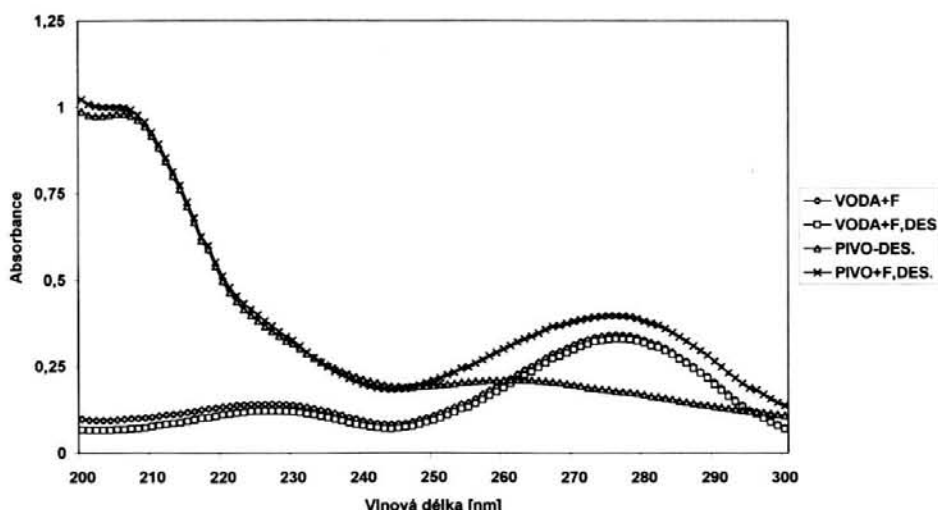
Modifikované postupy jsou tyto:

- stanovení zdánlivého extraktu tlakovým sacharometrem,
- rychlé odstranění oxidu uhličitého,
- měření hustoty sacharometrem,
- jednoparametrové měření,
- rychlostedistilátor,
- řízení kvašení prostředky umělé inteligence.

Použití tlakového sacharometru se zakládá na měření hustoty sacharometrem v přetlakové nádobě, takže bublinky oxidu uhličitého v pivu neruší, ale je nutná korekce na rozpustěný oxid uhličitý. Rychlé odstranění oxidu uhličitého mícháním za vysokých otáček s následným měřením sacharometrem umožňuje změřit hodnotu zdánlivého extraktu za 2 minuty s přesností 0,1 % (obr. 1). Dokonalé odstranění oxidu uhličitého má význam i u klasických analýz piva, neboť se prokázalo, že u nesprávně voleného třepání vzniká systematická chyba, která ovlivňuje výsledek rozborů v neprospěch výrobce.



Obr. 1 Dekarbonizátor piva (podle [1])



Obr. 2 Absorpční spektra furfuralu (F) ($1,5 \text{ mg.l}^{-1}$) po přehánění vodní párou z destilované vody a piva. Spektrofotometr CADAS 100, 1 cm křemenná kyveta (podle [2])

Tzv. jednoparametrové měření se zakládá na sledování průběhu kvašení měřením jedné veličiny, např. hustoty, zdánlivého extraktu, refrakce, osmolality apod., se současným výpočtem všech chybějících hodnot. Pro tento postup je nutné znát alespoň hodnotu původního extraktu u sledované várky, získanou např. klasickým rozbořem z doplněné, nebo již kvasící kvasné nádoby.

Rychlodestilátor je přístroj pro přehánění vzorku vodní párou, umožňující kvantitativně separovat ethanol z piva během 3 až 4 minut, popř. po měření alkoholometrem a sacharometrem získat úplný rozbor piva i ve vzorku bez temperace na 20°C . Při řízení hlavního kvašení lze snadno sledovat tvorbu těkavých látek. Tento přístroj je zajímavý i pro malé pivovary. Stanovení těkavých látek přímou spektrofotometrií v UV oblasti umožňuje rychlou a jednoduchou provozní kontrolu (obr. 2).

Prostředky umělé inteligence eliminují chyby plynoucí z nedostatečné znalosti chování systému. Ve spojení se statistickou kontrolou lze užít nově vyvinuté nástroje v podobě tzv. horizontální a vertikální studie, eliminující kolísání většího počtu neznámých vlivů v čase a umožňující získat výsledky ve velmi krátkém čase zejména u procesů trvajících delší dobu, např. při studiích dokvašování piva. Horizontální studie zahrnuje rozdílné vzorky, vybrané ve stejných dobách procesu, zatímco vertikální studie požaduje navíc splnění podmínek stejného vzorku.

Je zajímavé, že se většina výpočtových modelů dosud vyhýbala zahrnutí tak důležitého parametru, jako je dosažitelné prokvašení sladiny nebo mladiny. Rychlé stanovení tohoto znaku se bohužel vymyká rozsahu této práce.

3. AKTIVITA, KONCENTRACE A MIKROBIOLOGICKÁ ČISTOTA KVASNIC

Význam stanovení aktivity kvasnic a jejich koncentrace úzce souvisí se standardností hlavního kvašení, hospodárností výroby a zdravotními požadavky, např. v souvislosti s tvorbou netěkavých nitrosaminů. Zde je

nutné zmínit, že aktivitou kvasnic se v pivovarství rozumí míra jejich schopnosti uspokojovat technologické požadavky a že aktivita v tomto smyslu není totožná ani s viabilitou, ani s vitalitou kvasnic.

Dosavadní postupy zahrnují komplexní soubor barvicích, enzymových, biochemických a fyzikálních metod. Mikrobiologický stav kvasnic se kontroluje mikroskopováním nebo klasickými kultivačními metodami. Radiofrekvenční senzor slibuje současné měření aktivity a koncentrace buněk.

Nevýhodou těchto postupů je nízká vazba výsledků rozborů na chování kvasného procesu a dlouhá doba kultivačního rozboru.

Mezi modifikované postupy patří:

- analýza kvasnic v jedné nádobce,
- minifermentometr,
- specifické tekuté pudy.

Analýza kvasnic v jedné nádobce se zakládá na rychlém stanovení kvasnic centrifugací, měření koncentrace kvasnic v mladině a jejich mikrobiologického stavu turbidimetrickými nebo nefelometrickými metodami. Měří se přitom zákal, nebo změna zbarvení specifických púd a všechny operace se uskutečňují v nádobce, ve které se také měří optické vlastnosti. Používají se nádoby válcovitého tvaru, jejichž nepřesnosti se eliminují ručním, nebo automatickým otáčením nádoby a softwarovým zpracováním naměřených hodnot.

Činnost minifermentometru se zakládá na měření průtoku nebo množství oxidu uhličitého při rychlé reakci hustých kvasnic a mladiny. Jeho určitou modifikací je optická metoda, založená na měření zákalu v malé nádobce v tzv. deflokulačním testu.

Jako příklad specifické tekuté pudy lze uvést pudu s m-fenylendiaminem, přičemž se vzniklé zbarvení měří při 450 nm. V kvasnicích se také mohou stanovit mléčné bakterie na základě změn zbarvení vhodného barevného indikátoru v selektivní pudy.

4. FILTROVATELNOST PIVA

Význam postupu pro stanovení filtrovatelnosti piva úzce souvisí se zhoršující se kvalitou sladu, z čehož vyplývají vážné pro-

blémy při filtraci piva a zhoršení jeho čistoty.

Dosavadní postupy se zakládají na sledování individuálních analytických znaků, ovlivňujících filtrovatelnost, jako jsou např. rozluštění sladu, obsah β -glukanů, viskozita sladiny apod. Další možnosti jsou modelové filtrace s laboratorními i čtvrtprovozními filtry.

Nevýhodou je nízká vazba výsledků jednoduchých analýz na filtrovatelnost piva při provozní filtraci a nepřesnost nebo pracnost modelových filtrací.

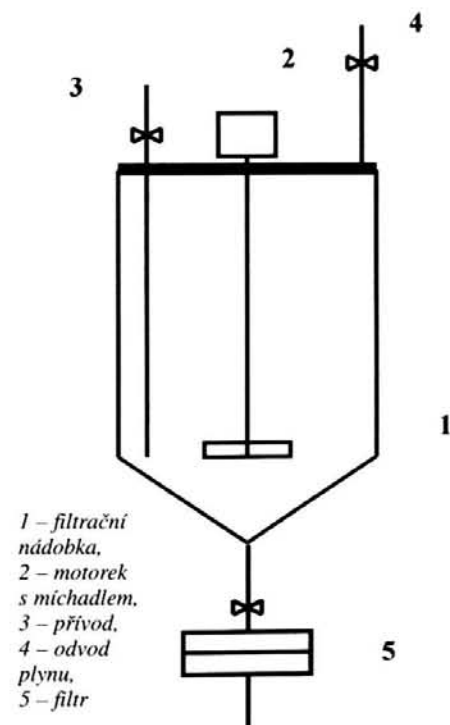
Modifikované postupy zahrnují tyto možnosti:

- mikrofiltr s odděleným naplávováním a s obnovitelnou přepážkou, s možností výběru filtrační směsi,
- korelace hodnot měření, získaných s mikrofiltrem s využitím IČ systému.

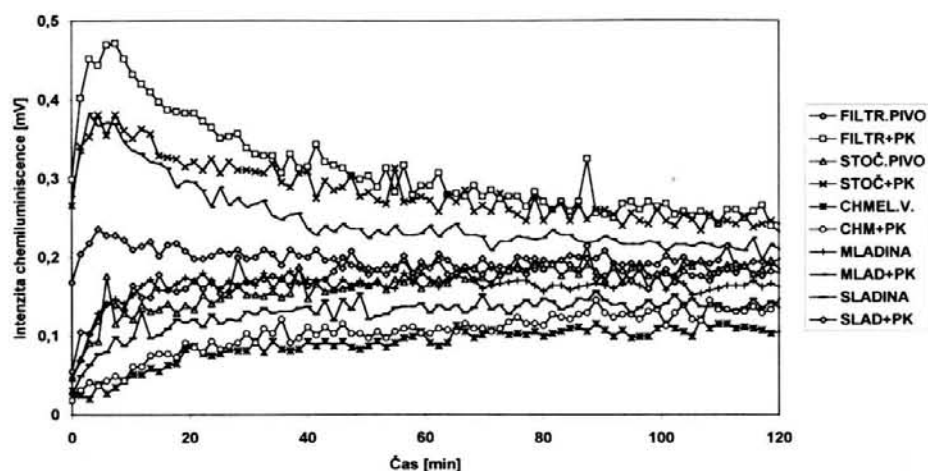
Mikrofiltr s odděleným naplávováním je nová technika, kterou se stanoví filtrovatelnost piva za podobných podmínek jako při provozní filtraci piva (obr. 3). Narozdíl od jinak používané techniky s tlakovou bombou Dicalite lze pracovat s malým objemem vzorku, měření není srovnávací a udává absolutní hodnoty propustnosti filtrační vrstvy. Na tomto principu bude možné optimalizovat složení filtračních směsí. V mikrofiltru je možné měřit zanášení vrstvy i odpor směsi filtračního prostředku s pivem. Podle předběžných výsledků je možné korelovat výsledky měření s IČ analyzátelem a velmi rychle předpovídat filtrovatelnost piva.

5. MIKROBIOLOGICKÁ KONTROLA PROVOZU A VÝROBKŮ

Význam mikrobiologické kontroly spočívá ve skutečnosti, že výskyt mikrobiologického poškození výrobku může trvale poškodit pověst výrobce, což je v době silné konkurence nepřijatelné.



Obr. 3 Laboratorní mikrofiltr



Obr. 4 Chemiluminiscence pivovarských substrátů před a po přidávku peroxidisíranu draselného (PK) ($c = 0,05 \%$) (podle [3])

Výskyt mikrobiologických závad i při relativně nízké četnosti znamená významnou ztrátu pověsti dodavatele a vzniklé škody jsou mnohonásobně vyšší, než pouhá hodnota zničeného výrobku.

Dosavadní postupy spočívají v pravidelném odběru vzorků, jejich očkovaní na klasické, většinou ztužené půdy, kultivaci v bohatých tekutých půdách, sledování trvanlivosti piva. Nově se zavádějí citlivé luminiscenční metody, založené na stanovení ATP a metoda polymerasové řetězové reakce (PCR).

Nevýhodou je rozpor mezi nálezy kontroly a skutečnou trvanlivostí výrobků a dlouhá doba rozborů.

Mezi modifikované postupy patří:

- analýza vazby mezi odběrovými místy,
- inteligentní sběr vzorků,
- analýza v jedné nádobce,
- specifické tekuté půdy,
- modelování průtokového pasteru termorezistometrem a sterilace sudů KEG,
- stanovení účinku parní sterilace měřením i výpočtem.

Analýza vazby mezi odběrovými místy spočívá v pravidelném souběžném odběru vzorků z různých míst provozu, ukládání výsledků do databáze a zpracování výsledků dostatečného souboru za použití modifikovaných statistických metod kontroly provozu.

Důležitým požadavkem je vzájemná vazba výsledků, tzn. že blok vzorků se musí odebrat vždy ve stejnou dobu. Pomocí této techniky lze spolehlivě vysledovat kritická místa výrobního procesu a zaměřit se na ně.

Na základě takto získaných výsledků se navrhuje dostatečný, ale nikoliv nadbytečný systém odběru vzorků s optimálním počtem míst a četností odběru. Také je možné optimálně umístit i relativně drahý automatický sběrač vzorků pro mikrobiologickou kontrolu.

O analýze vzorků v jedné nádobce jsme se zmínili již při výkladu o kultivaci vzorků kvasnic. Lze ji využít i pro mikrobiologickou kontrolu výroby, protože na významu stále více nabývají tekuté půdy. Základní podmínkou úspěchu je ovšem správná volba půdy, mající podobné vlastnosti jako pivo, tj. zahrnující nejen pozitivní vliv látek, podporujících růst mikroorganismů, ale také vliv přirozených inhibitorů, rozhodujících o konečném pomnožení mikroorganismů. Půda musí splňovat požadavek jednoznačné korelace mezi výsledkem stanovení a trvanlivostí piva. Při pouhém použití bohatých půd, jako jsou MRS nebo NBB často tato korelace není uspokojivá a pozitivní nález kontroly se získá i u piva s vysokou trvanlivostí.

Modelování průtokové pasterace termorezistometrem a stanovení účinku parní sterilace s použitím zkušebního sudu se sondou s nosi-

čem kontaminace a jeho průchodem provozní linkou jsou užitečné techniky pro nalezení závad průtokového pasteru a linky na stáčení sudů KEG.

6. KONKURENČNÍ VLASTNOSTI VÝROBKŮ

Význam tohoto postupu spočívá v zajištění vysoké konkurenční schopnosti výrobků a v porovnání spotřebitelsky významných vlastností piva jednotlivých výrobců.

Dosavadní postupy se zakládají na deklaraci značky a tradice výrobce a základního složení výrobku, popř. použití klasických postupů a surovin, v průkazu vlastností výrobků testy stability a srovnávacím smyslovým posuzováním.

Nevýhodou je dlouhá doba analýzy, nízká průkaznost těchto metod u odběratele a neschopnost objektivně deklarovat zdravotně významné vlastnosti výrobku.

Mezi modifikované postupy patří:

- metody destrukční analýzy,
- stanovení antioxidačních vlastností výrobku.

Metody destrukční analýzy se zaměřují na požadovanou obecnou vlastnost výrobku, tj. na jeho koloidní a senzorkou stabilitu. Zde se opět mohou uplatnit zákalometry a spektrofotometry s měřením v malých nádobkách. V poslední době jsme vyvinuli řadu technik, umožňujících stanovit antioxidační vlastnosti piva a porovnávat jeho spotřebitelsky významné vlastnosti. Tyto techniky využívají klasické, nebo moderní metody, např. měření chemiluminiscence při radikálových reakcích v pivo. V naší práci používáme výsledky měření chemiluminiscence v Biofyzikálním ústavu ČSAV za spolupráce Dr. Lojka a Dr. Číže.

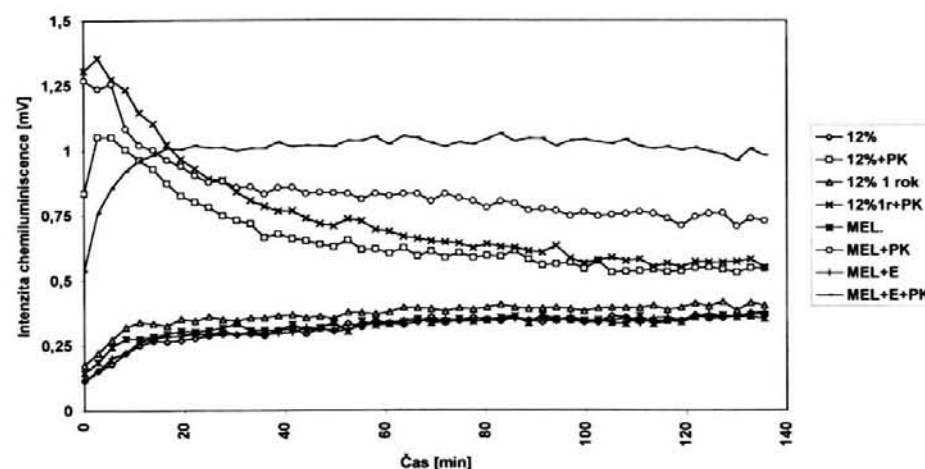
Lze předpokládat, že se v blízké budoucnosti bude antioxidační schopnost výrobku deklarovat spolu se složením. Kromě zdravotní nezávadnosti se musí také deklarovat zdravotní výhody proti ostatním výrobkům. Obr. 4 znázorňuje zesílení chemiluminiscence piva a meziproductů po přidávku peroxidisíranu draselného, přičemž jednotlivé složky piva mohou zhaset, nebo naopak zesílovat chemiluminiscenci.

V poslední době se nám touto technikou a metodami oxidační destrukční analýzy (ODA) podařilo prokázat, že účinnou složkou, podporující oxidaci aminokyselin a vyšších alkoholů, jsou melanoidiny, zatímco ostatní látky piva, např. polyfenoly ze sladu i chmele mohou působit jako antioxidyanty (obr. 5).

LITERATURA

- [1] ŠAVEL, J.: Kvasný Prum. 44, 1998, s. 311
- [2] ŠAVEL, J.: Kvasný Prum. 44, 1998, s. 292
- [3] ŠAVEL, J., ZDVIHALOVÁ, D.: Úloha aminokyselin a vyšších alkoholů při neenzymové oxidaci piva. Kvasný Prum. (v tisku)

Podle přednášky na 29. pivovarsko-sladařském semináři, Plzeň, září 1998
Do redakce došlo 15. září 1998



Obr. 5 Chemiluminiscence 12% piva po stočení a po 1 roku skladování, melanoidiny bez přidávky a s přidávkou ethanolu (E). PK = peroxidisíran draselný ($c = 0,5 \%$) (podle [3])