

Praktické ověření dvou způsobů snižování obsahu anthokyanogenů v pivě

Ing. JAN ŠAVEL, Ing. MARIE PROKOPOVÁ, Jihočeské pivovary, n. p., České Budějovice

Do redakce došlo 7. 6. 1971

Jedním z požadavků na exportní pivo je dostatečná trvanlivost a odolnost piva při skladování. Úkolem prodloužit nebiologickou trvanlivost se zabývá pivovarský výzkum dlouhou dobu, během níž bylo vypracováno mnoho metod k zvýšení trvanlivosti.

Nutnou podmínkou k úspěšnému provedení zásahů prodlužujících trvanlivost, je znalost mechanismu tvorby zákalu. Na tomto poli se vykonala rozsáhlá práce [1—6].

Nejdůležitějšími komponentami zúčastněnými na tvorbě zákalu piva jsou třísloviny a bílkoviny [7—10]. Reakce polyfenolů s bílkovinami probíhá ve dvou stupních. Nejprve se reverzibilně vážou proteiny a polyfenoly. Tím vzniká chladový zákal, který se další oxidací přeměňuje v ireverzibilní oxidační zákal [12, 13]. Kovové ionty mohou tuto reakci katalyzovat.

Způsoby prodlužující trvanlivost piva jsou zpravidla založeny na snižování obsahu jedné z obou zákalotvorných složek v roztoku. Důležitou část polyfenolových látek tvoří anthokyanogeny a katechiny s flavonoidními skelety [13]. Obsah anthokyanogenů může být v určité závislosti na trvanlivosti piva a opatření, která redukuje obsah anthokyanogenů v pivě, zvyšují jeho trvanlivost.

Podle údajů literatury, existují tyto způsoby snižování hladiny anthokyanogenů v pivě:

a) adsorpce anthokyanogenů práškovitými adsorbenty dávkovanými do piva. Využívá se účinků Nylonu 66, Perlonu [14], později polyvinylpyrrolidinu (PVP) [15], méně častěji keratinu, kaseinu nebo vyziny [16];

b) filtrace piva přes filtrační desky s aktivní složkou tvořenou směsí PVC, nylonu a perlonu (desky Stabil, Stabil S fy Enzinger);

c) enzymatické snižování obsahu anthokyanogenů [17];

d) štěpení anthokyanogenů formaldehydem. Formaldehyd se aplikuje do vystírky [18], nebo přidává při namáčení ječmene [19];

e) štěpení anthokyanogenů přídavkem peroxidu vodíku při rmutování [20];

f) snižování obsahu anthokyanogenů přídavkem dřevěného uhlí do rmutu [20, 21].

V ČSSR vyzkoušela snižování obsahu anthokyanogenů v pivě filtrace přes desky „Stabil S“ Basařová [22—24]. Dosáhla zvýšení trvanlivosti piva z 30 až 40 dnů na 200 až 300 dnů (podle předpovědi koloidní trvanlivosti).

Největší účinek se projevil u piv surogovaných sacharózou. Naproti tomu Moštek [25] při pokusech se snižováním anthokyanogenů adsorpcí na Silonu nebo přídavkem formaldehydu do rmutu

zjistil sníženou koloidní stabilitu piv, připravených tímto způsobem; k podobným závěrům dospěli i jiní autoři [26, 27]. Ovlivněny byly také organoleptické vlastnosti piva.

Aby se zjistily příčiny rozporů, rozhodli jsme se vyzkoušet v provozních podmínkách snižování obsahu anthokyanogenů peroxidem vodíku a filtrace přes desky Stabil S, a porovnat takto získané výsledky pro stejný druh piva. Protože podle údajů Basařové [24] je účinek snížení anthokyanogenů u surogovaného piva největší, použili jsme tohoto typu piva k našim zkouškám.

Materiál a metody

Podle předběžných laboratorních zkoušek jsme stanovili jako nejvhodnější množství peroxidu vodíku k stabilizaci vybraného typu poměr 10 ml 100 % peroxidu vodíku na 1 hl horké mladiny. Tímto přídavkem jsme u laboratorní várky dosáhli 50 % odstranění anthokyanogenů ve sladince proti kontrole.

Pro dvourmutový varní postup jsme použili sypání tohoto složení: 77 % plzeňského sladu, 22 % krystalového cukru (vyjádřeno ve standardním sladu) a chmelení 240 g žateckého chmele/hl studené mladiny.

Vystíralo se do vody 37 °C teplé, po vystření se přidalo 75 % celkové dávky peroxidu vodíku ve formě 20 % vodného roztoku. Zbytek peroxidu vodíku se přidal do zapáčky (50 °C). Po vyčerpání prvního rmutu byla teplota v kádi 65 °C, po vyčerpání druhého rmutu 72 °C. Po scezování se dávkoval chmel, doba chmelovaru byla 2 hodiny. Mladina se chladila na stokách a dochlazovala v průtokovém chladiči na zákvasnou teplotu 6 °C. Použilo se běžného provozního kmene v dávce 0,35 l/hl. Maximální teplota hlavního kvašení byla 9 °C.

Při sudování se přidával tanin v dávce 6 g/hl mladého piva. Dokvašování při teplotě 1 až 3 °C trvalo 100 dní. Po filtraci křemelinovým filtrem na přetlačné tanky předplněné kyslíčnickem uhličitým, se pivo filtrovalo Seitzovým filtrem do lahví 0,5 l a pasterovalo v lahvovém pasteru. Do lahvárenských tanků se přidala kyselina askorbová v množství 2 g/hl.

Porovnávací várka se vařila ze stejných surovin a stejným postupem, ale bez přídavku peroxidu vodíku.

Pro filtraci přes desky Stabil S jsme použili pivo připravené podle technologického postupu pro srovnávací várku (viz výše). Pivo předfiltrované křemelinovým filtrem do tanků předplněných kyslíčnickem uhličitým (přídavek kyseliny askorbové 2 g/hl) se stáčelo přes Seitzův filtr 60×60 cm založený deskami Stabil S. Průtok piva filtrem o fil-

trační ploše 20 m² byl 30 hl/h. Abychom získali pivo s různým obsahem anthokyanogenů, odebrali jsme vzorky na počátku filtrace a po filtraci 100 hl piva. Stočené pivo se pasterovalo v tunelovém pasteru. Pro porovnání jsme stejné pivo filtrovali přes azbestocelulózové filtrační desky.

Chemické rozborů se prováděly podle *pivovarsko-sladařské analytiky* [28]. Stanovení anthokyanogenů podle [30], šokování podle *Basařové a Kahlera* [29]. Síranový test se stanovoval objektivně na kolorimetru a vyjadřoval jako světelná adsorpce piva s přidavkem nasyceného roztoku síranu amonného [37 ml na 100 ml piva] proti pivu se stejným přidavkem destilované vody.

Některé speciální rozborů (předpověď koloidní stability, celkové hořké látky, varem koagulovatelný dusík) provedli pracovníci laboratoře VÚPS v Praze.

Smyslově se piva hodnotila podle 75bodového systému VÚPS pětičlennou degustační komisí 10 dní po stáčce. V tabulkách jsou uvedeny průměrné hodnoty.

Tabulka 1. Relativní změny obsahu anthokyanogenů v průběhu výroby piva proti srovnávací várce (= 100 %)

druh vzorku	% snížení
sladina (předek)	50,6
mladina	13,6
mladé pivo	20,7
pivo před stáčením	22,3

Výsledky

Varní proces s přidavkem peroxidu vodíku byl stejný jako u srovnávací várky. Až po fázi scezování nebyly mezi várkami podstatné rozdíly.

Scezování bylo horší u várky s přidavkem peroxidu vodíku, kde přes opakované podrážení, tekla kalný předek. Teprve po 45 min byla čírost předku stejná jako u srovnávací várky. V době scezování se obě várky nelišily.

Mladina srovnávací várky se vyznačovala středně hrubým lomem a jiskrností. Naproti tomu várka s peroxidem vodíku měla mladinu bez jiskry, slabě opalizující. V průběhu kvašení jsme nepozorovali žádné výrazné odchylky. Doba hlavního kvašení byla stejná pro obě várky (11 dní), podobně jako zdánlivý stupeň prokvašení (73 %) při sudování.

Změny obsahu anthokyanogenů v průběhu této fáze výroby udává *tabulka 1*.

V průběhu dokvašování se pivo hodnotilo také smyslově. Podle vyjádření degustátorů mělo pivo upravené peroxidem vodíku netypickou trpkou chuť, drsnější hořkost a slabý říz. Teprve po 30 dnech dokvašování se chuť i vůně výrazně zlepšily a rozdíly proti srovnávací várce byly poměrně malé. Analytické hodnoty pasterovaného piva obou várek uvádí *tabulka 2*. Výsledky degustačního hodnocení obou piv jsou uvedeny v *tabulce 3*. Upravené pivo přes dvojnásobnou filtraci nebylo úplně čiré; slabá opalescence patrná v nepasterovaném pivě však pasterací prakticky zmizela. Také odchylky v chuti a vůni byly malé. V průměru dosáhlo

Tabulka 2. Analytické hodnoty pasterovaného piva vyrobeného s přidavkem peroxidu vodíku (A) a srovnávacího vzorku (B)

Druh rozboru	A	B
původní stupňovitost [% hm]	12,18	12,31
zdánlivý extrakt [% hm]	2,31	2,16
skutečný extrakt [% hm]	4,18	4,09
alkohol [% hm]	4,13	4,25
zdánlivé prokvašení [%]	81,0	82,4
skutečné prokvašení [%]	65,7	66,8
barva [ml 0,1 N J]	0,55	0,45—0,50
anthokyanogeny [mg/1000 ml]	37,0	44,0
třísloviny [mg/1000 ml]	149,6	170,9
ITT ₈₀ [s]	540	270
celkový dusík [mg/100 ml]	62,1	65,9
varem koagulovatelný dusík [mg/100 ml]	2,30	2,68
síranový test	20	46
celkové hořké látky [mg/1000 ml]	121,3	112,0
celková kyselost [ml 1 N NaOH/100 ml]	2,20	2,37
kysličník uhlíčitý [% hm]	0,37	0,37
čírost piva po šokování [jednotky EBC pro 3 láhve]	2,06	2,01 2,08 2,36 2,66 2,28
předpověď koloidní stálosti (dny)	40	20—40
obsah vzduchu v hrdlovém prostoru láhve (ml)	5,2	2,6 3,5 1,7 1,3 1,6

Tabulka 3. Smyslové hodnocení piva vyrobeného s přidavkem peroxidu vodíku (A) a srovnávacího vzorku (B)

druh piva	pěnlivost max. 15 b.	průzračn. max. 10 b.	chuť a vůně max. 25 b.	posouz. hořkosti max. 15 b.	dojem po napití max. 10 b.	celkem max. 75 b.
A	15	9	22,67	14,17	8,50	69,34
B	15	10	23,83	14,83	9,17	72,83

pivo vyrobené s přidavkem peroxidu vodíku 69,3 bodu, pivo srovnávací 72,8 bodu ze 75 možných bodů. Pro filtraci piva přes desky Stabil jsme použili 100 dní starého piva stejného typu jako u předchozí zkoušky (neupravené peroxidem vodíku), ale z jiné várky. Analytické hodnoty piv uvádí *tabulka 4*.

Výsledky degustačního hodnocení pasterovaných piv jsou uvedeny v *tabulce 5*. V žádném případě jsme nezjistili zhoršení organoleptických vlastností piva se sníženým obsahem anthokyanogenů proti kontrole. Dokonce pivo s největším úbytkem anthokyanogenů hodnotili degustátoři nejvyšším počtem bodů pro jeho jemnější chuť proti srovnávacímu vzorku.

Diskuse

Získané výsledky potvrdily údaje uváděné literaturou pro česká piva. Ani redukcí obsahu anthokyanogenů peroxidem vodíku se nedosáhlo výrazného zlepšení koloidní stability piva. Před poměrně účinný zásah při rmutování (50 % odstraněných anthokyanogenů ve sladince) se tento rozdíl eliminoval především extrakcí chmelových tříslovin. K podobným výsledkům dospěl Moštek [25] při zkouškách s formaldehydem. Přitom jsme pro provozní zkoušky s peroxidem vodíku použili surogo-

Tabulka 4. Analytické hodnoty piva filtrovaného přes desky Stabil S na počátku filtrace (C), po filtraci 100 hl (D) a srovnávacího vzorku (E)

Druh rozboru	C			D			E		
původní stupňovitost	11,90			11,86			11,93		
zdánlivý extrakt	2,11			2,13			2,14		
skutečný extrakt	3,97			3,97			4,00		
alkohol	4,09			4,06			4,09		
zdánlivé prokvašení	82,3			82,0			82,1		
skutečné prokvašení	66,8			66,5			66,5		
barva [ml 0,1 N]	0,40—0,45			0,45			0,45—0,50		
anthokyanogeny [mg/1000 ml]	19,0			33,0			50,0		
třísloviny [mg/1000 ml]	113,55			133,0			161,47		
ITT ₃₀ [s]	450			360			250		
celkový dusík [mg/100 ml]	54,81			55,51			54,39		
varem koagulovatelný dusík [mg/100 ml]	1,89			2,07			2,35		
síranový test	45			47			66		
celkové hořké látky [mg/1000 ml]	97,3			98,7			89,3		
kysličník uhličitý [% hm]	0,42			0,40			0,39		
čirost piva po šokování [jednotky EBC pro 3 láhve]	0,39—0,33 —0,63			0,38—0,36 —0,32			1,76—1,99 —2,13		
předpověď koloidní stálosti [dny]	135—170			135—170			20—50		
obsah vzduchu v hrdlovém prostoru lahve [ml]	1,3	1,5	1,4	1,5	1,0	1,2	2,1	1,3	1,5

Tabulka 5. Smyslové hodnocení piva filtrovaného přes desky Stabil S na počátku filtrace (C), po filtraci 100 hl (D) a srovnávacího vzorku (E)

druh piva	pěnívost max. 15 b.	průzračn. max. 10 b.	chuť a vůně max. 25 b.	posouz. hořkosti max. 15 b.	dojem po napití max. 10 b.	celkem max. 75 b.
C	15	10	24,20	14,20	9,80	73,20
D	15	10	24,00	14,20	9,20	72,40
E	15	10	23,40	14,60	9,00	72,00

vané pivo s malou dávkou chmele, kde by výsledný efekt měl být co největší. Snižování obsahu anthokyanogenů koresponduje s nižším obsahem tříslovin a vyšším ITT, což také vysvětluje nepřilíživý úspěšný stabilizační zásah. Mírnému zvýšení trvanlivosti odpovídá i nižší obsah koagulovatelného dusíku. V této souvislosti je nutno poznamenat, že metoda předpovědi používá křivky pro nesurogované pivo a proto skutečné hodnoty (které jsou podstatně vyšší) neodpovídají uvedeným výsledkům. Pro určení relací trvanlivosti mezi jednotlivými vzorky jsou však tyto údaje dostatečně názorné. Poměrně velké rozdíly v předpovědi koloidní stability mezi různými lahveři stejného druhu piva jsou pravděpodobně způsobeny různým obsahem vzduchu v hrdlovém prostoru láhve.

V ostatních analytických znacích nebylo mezi pivem se sníženým obsahem anthokyanogenů a srovnávacím vzorkem zjištěno výraznějších rozdílů. Zajímavý je poměrně malý vliv na chuť, stejně jako u piva upravených formaldehydem [25].

Z porovnání s výsledky, které jsme získali úpravou piva filtrace přes desky Stabil S můžeme usuzovat, že nepříjemné organoleptické změny způsobují spíše vedlejší produkty reakce peroxidu vodíku se složkami mladiny, než samotné snížení anthokyanogenů.

U piv stabilizovaných deskami Stabil S není totiž patrný žádný vliv na chuť přes mnohem větší odstraněných anthokyanogenů. Vcelku lze tedy hodnotit způsob snižování hladiny anthokyanogenů peroxidem vodíku jako šetrnější proti použití formaldehydu, zejména pokud jde o vliv na chuť a změny koloidní stability. Nevýhodou je nepatrný koloidní zákal, pocházející pravděpodobně již z varny. Zřejmě se jedná o jemný koloid vznikající při reakci bílkovina—tříslovina, vyvolané peroxidem vodíku.

Podle našich zkoušek se nepodařilo jemný zákal odstranit ani filtrace s přidávkou křemičitého gelu. Naopak došlo k porušení koloidní stability a k negativnímu ovlivnění trvanlivosti. Ani zvýšením obsahu kyseliny askorbové na dvojnásobnou dávku jsme nedosáhli zlepšení koloidní stability přes výrazné snížení ITT hotového piva. Nepatrný účinek měla rovněž prodloužená doba ležení.

Naproti tomu stabilizační zásah filtrace přes desky Stabil S měl dobrý účinek i při částečné stabilizaci (33 % úbytku anthokyanogenů). Ještě lepších účinků by se zřejmě dosáhlo zpomalením průtoku piva filtrem. Podle firemního prospektu a údajů Basařové [22, 23, 24], lze odstranit takto až 80 % anthokyanogenů.

Změny analytických kritérií v podstatě korespondují se změnami, zjištěnými u piva upraveného pe-

roxidem vodíku. Úměrně s mírou poklesu anthokyanogenů se snížil obsah koagulovatelného dusíku a zvýšila předpověď koloidní stálosti.

Z výsledků lze usuzovat, že k zvýšení koloidní stability pro použitý typ piva je zapotřebí alespoň 30 % snížení obsahu anthokyanogenů. To se shoduje s pozorováním, které jsme učinili, když jsme sledovali obsah anthokyanogenů u souboru 20 vzorků piv z běžných stáček stejného typu piva. Změny obsahu anthokyanogenů v rozmezí 15 % kolem střední hodnoty jejich obsahu nemělo znatelný vliv na skutečnou trvanlivost.

Porovnáním obou způsobů snižování anthokyanogenů vyplývá, že zásah vyvolávající reakci protein—tříslovina při rmutování není vhodný pro piva českého typu. Rozdílů v údajích o úspěšném zásahu tohoto druhu u zahraničních piv proti našim zkušenostem lze vysvětlit rozdílným charakterem našich a zahraničních piv.

Souhrn

Článek pojednává o praktických zkušenostech se snižováním obsahu anthokyanogenů v pivě přidáváním peroxidu vodíku při rmutování. Ačkoliv se dosáhlo 50 % odstranění anthokyanogenů ve sladince, dosahovalo jejich snížení v hotovém pivě pouze 25 %. Piva upravená přidávkou peroxidu vodíku se vyznačovala nižším obsahem koagulovatelného dusíku, méně zvýšenou koloidní stabilitou (podle předpovědi) a mírným zhoršením organoleptických vlastností proti kontrolní várce. Porovnáním s ji-

ným způsobem stabilizace (filtrace přes desky Stabil S) se zjistilo, že nepříjemné ovlivnění organoleptických vlastností není způsobeno samotným úbytkem anthokyanogenů, ale spíše vedlejšími produkty reakce mladiny s peroxidem vodíku.

Lektorovala Ing. G. Basařová, CSc.

Literatura

- [1] CHAPON, L.: Inst. Brew., **71**, 1965: 299.
- [2] DJURTOFT, R.: J. Inst. Brew., **71**, 1965: 305.
- [3] GRAMSKAW, J. W.: J. Inst. Brew., **73**, 1967: 258.
- [4] GRAMSKAW, J. W.: J. Inst. Brew., **73**, 1967: 455.
- [5] HARRIS, G.: J. Inst. Brew., **71**, 1965: 292.
- [6] DJURTOFT, R., HILL, R. J.: Proc. Eur. Brew. Conv. Stockholm, 1965: 137.
- [7] CLARK, A. G.: J. Inst. Brew., **66**, 1960: 318.
- [8] CURTIS, U. S.: J. Inst. Brew., **72**, 1966: 240.
- [9] KLEBER, W. - SCHMIDT, P.: Brauwelt, **103**, 1963: 1821.
- [10] KRINGSTADT, H., DAMM, E.: Proc. Eur. Brew. Conv. Stockholm, 1965: 129.
- [11] MOŠTEK, J.: Sborník VŠCHT, SNTL Praha, **6** (2), 1962.
- [12] CHAPON, L., CHOLOT, B. - URION, E.: Brasserie, **15**, 1961: 73.
- [13] CLAESON, S. - SANDEGREN, E.: Proc. Eur. Brew. Conv. Brusel, 1963: 221.
- [14] HARRIS, G. - RICKETTS, R. W.: J. Inst. Brew., **65**, 1959: 252.
- [15] KIPPHAN, H. - BIRNBAUM, R.: Monat. f. Brauerei, **17**, 1964: 251.
- [16] VANDRAENENBROECK, R. - SONTIE, R.: Brass. Malt. Belg., **15**, 1965: 63.
- [17] REYNOLDS, T. - POLLOCK, J., R.: Proc. Eur. Brew. Conv. Vienna, 1961.
- [18] MACEY, A. - STOWELL, K. C.: J. Inst. Brew., **72**, 1966: 29.
- [19] WITHEY, J. S. - BRIGGS, D. E.: J. Inst. Brew., **72**, 1966: 474.
- [20] WHATLING, A. J. - PASPIELD, M. A., BRIGGS, D. E.: J. Inst. Brew., **74**, 1968: 525.
- [21] SCHILFARH, H.: Brauerei Wissensch. Beil., **13**, 1960: 121.
- [22] BASAŘOVÁ, G. - FAKTOR, J.: Kvas. prům., **15**, 1969: 56.
- [23] BASAŘOVÁ, G. - FAKTOR, J.: Kvas. prům., **15**, 1969: 87.
- [24] BASAŘOVÁ, G. - FAKTOR, J.: Kvas. prům., **15**, 1969: 107.
- [25] MOŠTEK, J.: Brauwiss., **21**, 1968: 253.
- [26] MEREDITH, W. O.: Proc. Am. Soc. Brew. Chem., **56**, 1961.
- [27] CURTIS, U. S.: J. Inst. Brew. **66**, 1960: 226.
- [28] Pivovarsko-sladařská analytika. SNTL, Praha, 1966.
- [29] BASAŘOVÁ, G. - KAHLER, M.: Kvas. prům., **21**, 1969: 222.
- [30] MOŠTEK, J.: Analytické metody ke cvičení z kvasné chemie a technologie. SNTL, Praha, 1966.