

# Změny obsahu těkavých látek piv surogovaných ječmenem

Doc. Ing. JOSEF MOŠTEK, DrSc., Ing. JAROSLAV ČEPIČKA, CSc. a Ing. VLADIMÍR PEŘINA,  
katedra kvasné chemie a technologie VŠCHT Praha

663.41:543 663.422

S intenzifikací a racionalizací výroby piva je organicky spojeno i používání částí škrobnatých či cukerných náhražek světlého sladu. Ze škrobnatých náhražek sladu jsou u nás nejpoužívanější nesladované obiloviny, z nich pak nejvíce sladovníký ječmen. Naopak z cukerných náhražek přichází u nás nyní nejčastěji v úvahu sacharóza.

Náhrada určitého podílu sladového extraktu jiným zdrojem nese s sebou nejen potřebu odpovídajících technologických úprav, ale vznikají z toho také změny v charakteru piva.

Částečnou surogací sacharózou, popřípadě jinými sacharidy či jejich směsami, klesá v hotovém pivu zejména obsah extraktu, dusíkatých látek, polyfenolů, oxidoredukční a acidobazická ústojná kapacita a naopak se zvyšuje především obsah alkoholu, kyselosti a látek těkajících s vodní párou. V odborné literatuře najdeme již řadu zpráv z řešení této problematiky [1—7].

Škrobnaté náhražky sladu vystupují znovu do popředí pivovarského zájmu v souvislosti s nedostatkem sacharózy na světovém trhu. Zpracovávání náhražek tohoto typu je proti cukerným náhražkám technologicky i ekonomicky náročnější. Předpracovávají se předem buď průmyslově s částí sladu či s aplikací enzymových amylytických preparátů [8, 9], nebo přímo až v pivovaru při varném procesu. Efektivnost jejich zpracovávání je především v úspoře sladovacího procesu. Piva takto připravovaná se vyznačují jistou změnou svého charakteru, úměrnou míře použitého surogátu. Mladiny mají zpravidla menší podíl zkvasitelných sacharidů, snížený podíl pivovarskými kvasinkami užitelných forem dusíkatých látek — tzv.  $\alpha$ -aminolátek, sníženou barvu apod. Piva z nich připravená mají zpravidla nižší obsah alkoholu, za určitých technologických podmínek (např. 5 až 10 % rýže v hmotě sypání, „zelenější“ mladé pivo při sudování, mazání ...) mohou lépe pění. Touto problematikou škrobnatých surogátů se blíže zabývala rovněž již řada autorů [10—17].

Pro konečnou kvalitu takto vyrobeného piva jsou důležité především změny obsahu alkoholu a těkavých látek, neboť významně ovlivňují jeho sensorické vlastnosti [13, 18—20].

Proto hlavním cílem této práce bylo blíže posoudit vliv surogací ječným šrotem při dvourmutovém varném procesu odstupňovaně surogovaných (od 10 do 40 % hmoty sypání) 10% světlých várek na obsah látek těkajících s vodní párou v takto připravených hotových pivech.

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### Použité suroviny

Pro všechny pokusné várky jsme používali stejné suroviny:

- provozní slad světlého typu,
- ječný šrot (krupice) zpracovávaný k surogaci v provozních podmínkách,
- chmelový granulát čs. výroby.

Hodnoty jejich analýz jsou uvedeny v *tab. 1* až *3*.

### Aparatura a technologické postupy

Pokusné dvourmutové 10% světlé várky byly připraveny ve čtvrtprovozní pivovarské varně VŠCHT Praha, jejíž kapacita je přibližně 65 l studené mladiny.

Postup rmutování byl obdobný provozním dvourmutovým postupům s předpracováním šrobnatého surogátu do zapáčky.

Chmeleno bylo chmelovým granulátem v poměrném množství 220 g/hl „redukované výroby“ při době chmelovaru 120 min.

Horkou mladinu jsme chladili v chladicí kádi na teplotu 10 °C. Zákvasná teplota i teplota hlavního kvašení byla v rozmezí 7 až 8 °C. Zakvašovali jsme 200 ml sedimentu kvasnic. Mladá piva dokvašovala 28 dní při teplotě 4 °C.

Tabulka 1. Analytické hodnoty použitého sladu světlého typu

Hektolitrová hmotnost	[kg]	57,2
Průměrný vývin střelky		70,0
Vláha	[%]	4,8
Extrakt v pův. sladu	[%]	75,3
Extrakt v suš. sladu	[%]	79,1
Zcukření	[min]	10
Vůně rmutu		normální
Stékání sladiny		čirá
Barva	[ml 0,1 N I <sub>2</sub> /100 ml]	0,19–0,21
Stupeň prokvašení	[%]	75,1
Hartong RE <sub>45</sub>	[%]	33,8
Diastatická mohutnost	[j. W.—K.]	275

Tabulka 2. Analytické hodnoty použitého ječného šrotu

Vláha	[%]	9,7
Bílkoviny (N×6,25) v původním ječmenu	[%]	10,1
Škráb v původním ječmenu	[%]	55,1

Tabulka 3. Analytické hodnoty původního chmelového granulátu čs. výroby

Veškeré pryskyřice	[%]	14,2
Měkké pryskyřice	[%]	11,9
Tvrdé pryskyřice	[%]	2,3
α — hořké kyseliny	[%]	2,4
β — hořké kyseliny	[%]	1,3
β — podíl	[%]	9,5

## ANALYTICKÉ METODY

## Smyslové zkoušky

Pitnost zkoumaných piv jsme hodnotili podle postupu uváděného Cuřinem [20].

K organoleptickému hodnocení hotových piv jsme použili rovněž Cuřinovy metody [21].

## Fyzikálně chemické metody

Analytické metody uplatněné u použitých surovin, získaných mladiny a hotových piv byly v souladu s metodami analytiky EBC [22]. Obsah α-aminolátek jsme stanovili metodou Batesona [23].

Těkavé látky vybrané z celkových těkavých látek jsme stanovovali metodou plynové chromatografie po předchozí izolaci destilací vodní párou a extrakcí směsí n-pentanu a dietyléteru postupem námi dříve vypracovaným a popsaným [24].

K plynové chromatografii těkavých látek jsme používali čs. přístroje zn. CHROM IV za stejných experimentálních podmínek, jak uvedeno v naší předchozí práci [24].

Chromatogramy jsme kvantitativně vyhodnocovali metodou vnitřního standardu, kvalitativní identifikaci vybraných těkavých látek jsme prováděli podle retenční shody se standardy testovacího roztoku, který dále současně sloužil k výpočtu korekčních faktorů [24].

## VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

Hlavní výsledky této práce jsou shrnuty v tab. 4 až 6, a v obr. 1. Vyplyvají z nich tyto technologicky významné poznatky:

U mladiny poměrně vyrovnané koncentrace klesal se stoupající surogací ječmenem od 10 do 40 % hmoty sypání podíl redukcí sacharidů o 1,0 až 15,4 % proti srovnávacím sladovým várkám. To snižovalo skutečný stupeň prokvašení hotových piv o 2,3 až 15,4 % a obsah alkoholu o 2,6 až 17,9 %, tj. ve všech případech zhruba o 3 až 4 % na každých 10 % ječmene použitého k surogaci.

Obsah celkových dusíkatých látek klesal v surogo-

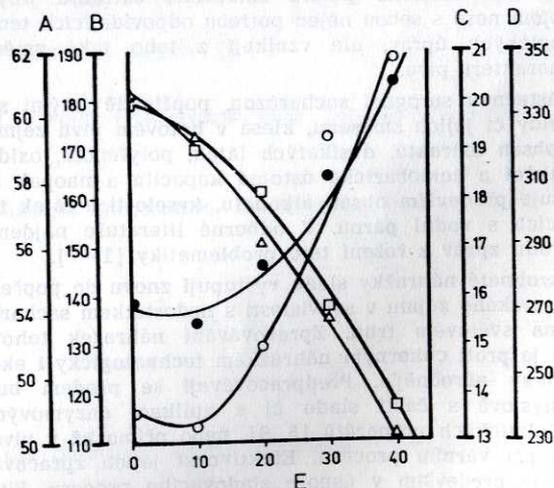
Tabulka 4. Skladba sypání na pokusné 10% světlé dvoumrtové várky a analytické hodnoty jejich mladiny

Číslo várek:	1	2	3	4	5
Skladba sypání várek:					
— slad světlý	100	90	80	70	60
— ječný šrot	0	10	20	30	40
Druh analýz mladiny:					
Koncentrace	10,1	9,9	10,3	9,9	9,9
Redukující sacharidy					
mg maltózy na 100 ml	7,02	6,95	6,72	6,88	5,94
Celkový dusík					
[mg N/100 ml]	82,3	73,2	74,9	64,8	58,1
α — aminolátky					
[mg N/100 ml]	20,6	19,4	17,2	15,9	13,2
Izosloučeniny (Klopper)					
[mg/l]	47,8	49,8	53,2	51,9	52,3
MJH	42,3	44,8	47,2	46,1	47,1
pH	5,59	5,59	5,64	5,63	5,75
Dosažitelné prokvašení	76,4	76,1	73,0	68,9	65,4

Tabulka 5. Analytické hodnoty 10% světlých hotových piv z dvoumrtových várek odlišně surogovaných ječmenem

Číslo várek:	1	2	3	4	5
Skladba sypání várek:					
— slad světlý	100	90	80	70	60
— ječný šrot	0	10	20	30	40
Druh analýz piv:					
Skutečný extrakt	4,05	4,16	4,43	4,59	4,89
Alkohol	3,08	2,82	3,00	2,71	2,53
Celkový dusík					
[mg N/100 ml]	54,7	47,6	48,7	43,5	39,1
α — aminolátky					
[mg N/100 ml]	9,5	8,6	7,9	7,0	6,2
Izosloučeniny (Klopper)					
[mg/l]	37,0	33,7	43,9	39,9	46,2
MJH	33,0	34,2	35,5	34,8	38,1
Skutečné prokvašení*					
[%]	60,4	59,0	57,7	54,2	51,1

\* Skutečný stupeň prokvašení byl zvolen z důvodů možnosti přímého posouzení rozdílu zkvasitelnosti extraktu mladiny.



Obr. 1. Vzájemná závislost obsahu vyšších alifatických alkoholů a β-fenyletanolu, celkových těkavých látek, obsahu α-aminodusíku a skutečného stupně prokvašení piva 10% světlých dvoumrtových várek na stupni surogace sladu ječmenem

Pozn. Místo druhé 50 na ose y-A patří 52

A + □ = % skutečného prokvašení piva při „výstavu“

B + Δ = koncentrace vyšších alifatických alkoholů a β-fenyletanolu v mg/l

C + ○ = koncentrace α-aminodusíku v mg N/100 ml

D + ● = koncentrace celkových těkavých látek v mg/l

E = % náhrady hmoty sladu ječmenem

Tabulka 6. Obsah celkových a vybraných těkavých látek v mg/l hotových 10% světlých pív z dvou-  
rmutových várek odstupňovaně surogova-  
ných ječmenem

Číslo pokusných várek:	1	2	3	4	5
Skladba sypání várek — slad světlý [%] — ječný šrot [%]	100 0	90 10	80 20	70 30	60 40
Vyšší alifatické alko- holy a β-fenyletanol:					
n-propanol	10,77	8,34	10,88	7,53	11,57
2-butanol	3,98	2,08	4,40	2,79	2,65
2-metylpropanol	22,63	23,41	23,76	29,81	29,89
n-butanol	2,45	1,95	3,03	4,55	5,49
2- a 3-metylbutanol	64,13	65,26	65,80	87,94	101,82
β-fenyletanol	34,48	31,06	38,74	31,54	32,29
Alkoholy celkem:	138,49	135,08	146,61	164,13	183,71
Nižší mastné kyseliny a kyselina β-fenyl- octová:					
Kyselina octová	34,87	32,96	55,82	49,34	51,44
Kyselina propionová	2,17	1,68	2,93	6,03	3,98
Kyselina isomáselná	1,66	1,75	3,49	14,46	2,37
Kyselina máselná	3,64	3,43	2,46	17,62	24,64
Kyselina isovalerová	0,75	—	0,68	8,40	11,29
Kyselina valerová	1,37	0,88	0,83	3,19	2,35
Kyselina hexanová	3,78	4,01	3,70	4,35	6,79
Kyselina oktanová	10,13	13,19	8,69	7,51	3,69
Kyselina dekanová	4,29	3,96	2,87	2,83	2,93
Kyselina β-fenylacetová	0,75	1,12	—	0,62	6,41
Kyseliny celkem	63,41	62,98	81,32	114,35	115,89
Estery:					
Etylformiát	7,48	7,50	6,22	7,59	9,45
Etylacetát	13,71	15,81	11,93	15,49	17,00
Propylacetát	6,80	5,32	5,09	7,15	8,11
3-metylbutylacetát	1,51	0,95	2,26	0,86	1,84
Etylhexanoát	3,13	2,73	1,57	3,54	3,71
Etyloktanoát	4,00	4,11	3,37	10,02	8,40
Etyldekanoát	0,41	0,84	1,22	0,51	0,84
Estery celkem	37,07	37,26	31,66	45,13	49,35
Těkavé látky celkem	238,97	235,30	259,59	323,67	348,95

vaných mladínách o 11,1 až 29,4 % a v jejich hotových pivech o 12,1 až 28,5 %, tj. zhruba o 7 až 8 % na každých 10 % ječmene použitého k surogaci.

Důležitým kritériem v rámci obsahu celkových dusíkatých látek je obsah α-aminolátek. Mají-li se z tohoto hlediska zajistit předpoklady pro dobrý a zdárný průběh hlavního kvašení a dokvašování, musí být v mladině určitá minimální nutná koncentrace α-aminolátek. Ta je rozměrově zpravidla vyjadřována stejně jako celkový obsah dusíkatých látek a pro 10% světlé mladiny odpovídá 13 až 18 mg N/100 ml [viz např. také Basařová a Černá [25]]. Při použití ječmene k surogaci je třeba mít na zřeteli, že každých 10 % náhrady sladu ječmenem snižuje obsah α-aminolátek v mladině přibližně o dalších 8 až 9 %.

Obsah analyticky stanovitelných hořkých látek, resp. izosloučenin podle *Kloppera* byl u mladín a hotových pív všech surogovaných várek vyšší než u srovnávacích sladových a byl úměrný hmotě použitého surogátu. Tato skutečnost je vysvětlitelná snižujícím se obsahem celkových dusíkatých látek ve sladince, resp. mladině a zvyšující se hodnotou pH se stupněm surogace sladu ječmenem.

Obsah celkových látek těkajících s vodní párou i jejich jednotlivých frakcí je přímo závislý na množství ječmene použitého k surogaci, nebo opačně na snížení obsahu α-aminolátek — jak na to již dříve upozornil Äyräpää [5]. Je to jeden z doprovodných znaků meta-

bolismu pozmeněného složení extraktu mladiny spodními pivovarskými kvasinkami.

Senzorické zkoušky i tzv. trojúhelníkový test pro zjištění chuťových rozdílů mezi várkami bez surogace a várkami surogovanými 40 % ječmenem byly prokazatelně zejména v kritériích nižšího stupně významnosti.

#### Literatura

- [1] JENARD, H., DEVREUX, A.: *Echo Brass.* **20**, 1934, s. 119
- [2] KAMIYAMA, S., NAKAHAGAWA, R.: *Brew. Dig.* **2**, 1968, s. 43
- [3] JONES, M., PRAGNELL, M. J., PIERGE, J. S.: *J. Inst. Brew.* **75**, 1969, s. 520
- [4] MOŠTEK, J.: *Sborník VŠCHT Praha, Potravinářství E* **29**, 1970, s. 23
- [5] ÄYRÄPÄÄ, T.: *J. Inst. Brew.* **77**, 1971, s. 266
- [6] EUGAN, S.: *J. Inst. Brew.* **78**, 1972, s. 169
- [7] CURÍN, J., ČERNOHORSKÝ V., ŠTICHAUER J.: *Kvas. prům.* **23**, 1977, s. 4
- [8] MOŠTEK, J. et al.: *Kvas. prům.* **12**, 1966, s. 282
- [9] ČERNOHORSKÝ, V.: *Kvas. prům.* **19**, 1973, (Kvas) Příloha č. 2 č. 1
- [10] HLAVÁČEK, F., LHOTSKÝ, A.: *Pivovarství, SNTL, Praha* 1972
- [11] PŮSPÖK, J.: *Mitt. Ver. Stat. Gär. gew. Wien* **25**, 1971, s. 1
- [12] CARIAPA, S.: *Kandidátská disert. práce, VŠCHT Praha*, 1973
- [13] REAZIN, G.: *J. Agr. Food Chem.* **1**, 1973, s. 50
- [14] CARIAPA, S., MOŠTEK, J.: *Sborník VŠCHT Praha, Potravinářství E* **41**, 1974, s. 131
- [15] CARIAPA, S., MOŠTEK, J.: *Sborník VŠCHT Praha, Potravinářství E* **41**, 1974, s. 143
- [16] BAČVAROV, CH. V.: *Kandidátská disert. práce, VŠCHT Praha*, 1976
- [17] BAČVAROV, CH. V., MOŠTEK, J.: *Kvas. prům.* **23**, 1977, s. 265
- [18] BASAŘOVÁ, G.: *Kvas. prům.* **19**, 1973, s. 31
- [19] BASAŘOVÁ, G., BENDOVI, O.: *Závěrečná výzkumná zpráva VÚPS, Praha č. 6/15*, 1973
- [20] CURÍN, J.: *Závěrečná výzkumná zpráva PVS Braník, č. 4/14*, 1978
- [21] CURÍN, J.: *Závěrečná výzkumná zpráva PVS Braník, č. 1/14*, 1972
- [22] MOŠTEK, J.: *Analytické metody ke cvičení z kvasné chemie a technologie, I. Sladařství a pivovarství, SNTL Praha* 1963
- [23] BATESON, J. B.: *J. Inst. Brew.* **76**, 1970, s. 150
- [24] KAHLER, M., ČEPIČKA, J., MOŠTEK, J., ŠAMAL, F.: *Kvas. prům.* **24**, 1978, s. 73
- [25] BASAŘOVÁ, G., ČERNÁ, I.: *Kvas. prům.* **7**, 1972, s. 145

Moštek J., Čepička J., Peřina V.: *Změny obsahu těkavých látek pív surogovaných ječmenem. Kvas. prům.* **25**, 1979, č. 3, s. 49—52.

Práce shrnuje poznatky o vlivu surogace sladu ječmenem bez aplikace enzymových preparátů na obsah a kvalitu látek těkajících s vodní párou u 10% světlého piva z dvou-  
rmutových várek. Se stoupající surogací sladu ječmenem od 10 až do 40 % se v hotových pivech zvyšoval jak obsah celkových těkavých látek, tak i jejich vybraných složek (stanovených plynovou chromatografií) ze skupin vyšších alifatických alkoholů a β-fenyletanolu, nižších mastných kyselin a kyseliny β-fenylacetové i esterů.

Моштейк И. — Чепичка И. — Пержина В.: *Изменения в содержании летучих веществ пив суругированных ячменем. Квас. прум.* **25**, 1979, № 3, стр. 49—52.

Работа резюмирует познания о влиянии яменного суругатирования без применения энзимных препаратов на содержание и качество веществ, улугучивающихся с водяным паром у 10 %-ого пива, приготовленного двузаторным способом. С поднимающимся суругатированием ячменем в размере с 10 до 40 % в готовых пивах повышалось содержание суммарных летучих веществ и их выбранных компонентов из группы высших алифатических спиртов и β-фенилэтанола, низших жирных кислот и кислоты β-фенилуксусной и сложных эфиров, установленных путем газовой хроматографии.

**Moštek J., Čepička J., Peřina V.: Changes in Content of Volatile Compounds of Beers Prepared by Using Barley in the Grist.** Kvas. prům. **25**, 1979, No. 3, pp. 49—52.

An article refers to the observation of effect of barley used in the grist without an addition of microbial enzymes on content and quality of volatile compounds of 10 % light beers prepared by two mash decoction process. Increasing application of barley from 10 to 40 % in the grist causes and increase in amount of total volatile compounds, high aliphatic alcohols and  $\beta$ -phenylethanol, low fatty acids and  $\beta$ -phenylacetic acid as well as esthers determined by gas chromatography.

**Moštek J., Čepička J., Peřina V.: Die Änderungen des Inhaltes der flüchtigen Stoffen der Biere bei Bierem mit Rohfruchtanteil.** Kvas. prům. **25**, 1979, No. 3, S. 49—52.

Die Arbeit versammelt Erkenntnisse über den Einfluß der Gerstensurrogation ohne Application der Enzympräparate auf den Inhalt und Qualität der Stoffe, welche flüchten mit Wasserdampf bei den 10 % hellen Bieren, hergestellten auf der Zweimaischdekoktionsweise. Mit steigender Gerstensurrogation im Ausmaße von 10 bis 40 % in fertigen Bieren steigerte der Inhalt sämtlichen flüchtigen Stoffe und ihrer ausgenommenen Komponente aus den Gruppen höherer aliphatischer Alkohole und  $\beta$ -Phenyläthanol, niedrigeren Fettsäuren und  $\beta$ -Phenyllessigsäure und der Estere, festgestellten durch die Gasschromatographie.