

STUDIUM ZMĚN PŘI STÁRNUTÍ PIVA

Ing.Pavel ČEJKA,CSc., Ing.Dana HAŠKOVÁ, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha

463.14

Klíčová slova: *pivo, senzorická stabilita, změna, stárnutí*

1. ÚVOD

Senzorická stabilita, nebo podle Dalgleshe [1] lépe "senzorická nestabilita", je považována za jeden z nejdůležitějších faktorů určujících kvalitu piva. V současné době, kdy problém koloidní stability je v podstatě vyřešen, stává se zachování dobrých senzorických vlastností piva po celou jeho záruční dobu výzvou pivovarským odborníkům celého světa. V posledních asi 20 letech bylo na tomto poli získáno mnoho poznatků jak teoretických, které vysvětlují mechanismus vývoje tzv. "staré" chuti piva a specifikují sloučeniny tvořící se během jeho stárnutí, tak praktických, které určují technologické zásady při výrobě senzoricky stabilních piv. Tyto poznatky jsou formulovány v odborné pivovarské literatuře [2,3,4]. Bohužel ani sebelepší systém výroby a kontroly však nedokáže jednoznačně zaručit, že finální výrobek bude mít dobrou senzorickou stabilitu. V konkrétním pivovaru se lze k tomuto cíli pouze

postupně přibližovat řadou předem vytypovaných kroků a jejich následným ověřením.

V tomto sdělení jsou posuzovány změny, které probíhají při stárnutí piva českého typu. Rozsah těchto změn byl monitorován jednak analyticky a jednak senzoricky. Stárnutí piva probíhalo přirozeným způsobem (uskladněním při 20°C) a současně byly hledány způsoby urychlení senzorických změn působením fyzikálních faktorů (umělé "staření"). Cílem práce bylo studium souvislosti mezi přirozeným stárnutím piva a způsoby urychlení těchto změn v čerstvě stočeném pivu.

2. METODIKA

Ke studiu bylo vybráno sedm 12% ležáků, koloidně stabilizovaných, z nichž některé reprezentují naše špičková exportní piva.

Jejich stručná senzorická charakteristika je následující:

Pivo A - velmi dobré až dobré (celkový subjektivní dojem = 2,7), se slabou esterovou chutí a vůní.

Pivo B - celkový subjektivní dojem byl 2,8 (dobrý), pivo mělo silnou plnost a slabou karamelovou chuť a vůni.

Pivo C - dosti dobré až prostřední (celkový subjektivní dojem = 4,6), se slabou až střední oxidační a slabou esterovou vůní a chutí.

Pivo D - celkový subjektivní dojem byl 3,3 (dobrý až dosti dobrý), bez cizích chutí a vůní. Byla konstatována ulpívající hořkost.

Pivo E - dosti dobré (celkový subjektivní dojem = 4,2), s vyšší hořkostí, mělo slabou až střední oxidační, esterovou a diacetylovou vůni a chutí.

Pivo F - celkový subjektivní dojem byl 3,8 (dosti dobrý), byla zaznamenána slabá essterová vůň a chut' a velmi slabá sladká chut'. Pivo mělo špatnou koloidní stabilitu (po dvou měsících skladování mělo zákal 2,6 j.EBC).

Pivo G - dosti dobré až prostřední (celkový subjektivní dojem byl 4,4), se slabou ovocnou vůní a chutí a slabou trpkou (svírávou) chutí.

Piva byla odebrána přímo v pivovaru před pasterací a po průchodu pastérem. Přímo na místě byl stanoven obsah rozpuštěného kyslíku (před i po pasteraci).

Podle stupně celkového provzdušnění lze piva seřadit takto (od nejméně po nejvíce provzdušněné):

$$G \ll A = B < C < E < D \ll F$$

Základní analytické údaje o pokusných pivech jsou uvedeny v tabulce 1.

Stárnutí sledovaných piv probíhalo jednak přirozeným způsobem (uskladněním při teplotě 20 °C) a jednak bylo urychleno umělým "stařením" tepelnými šoky, které byly vybrány jako nejúčinnější z pěti různých způsobů (teplé šoky, třepání, osvit žárovkou, osvit UV lampou a působení ultrazvuku) na základě naší dřívější práce [5]. Působení tepla bylo realizováno dvěma způsoby:

- 1) tepelné šoky (v dalším textu označované jako "šoky"): pivo nepasterované, pivo pasterované, 1, 2 a 4 tepelné šoky (jeden šok = 16 hodin při 67 °C a 6 hodin při 2 °C)

Tab. 1 Základní analýzy pokusných piv

| | Pivo A | Pivo B | Pivo C | Pivo D | Pivo E | Pivo F | Pivo G |
|------------------------------|-----------------------------------|-------------|--|--|---------------------------|---|--|
| Extrakt zdánlivý (%) | 2,40 | 4,03 | 2,02 | 2,65 | 2,68 | 2,53 | 2,15 |
| Extrakt skutečný (%) | 4,24 | 5,55 | 3,90 | 4,46 | 4,41 | 4,30 | 4,03 |
| Extrakt dosažitelný (%) | 1,25 | 2,57 | 1,38 | 2,05 | 3,83 | 1,28 | 0,92 |
| Alkohol (%) | 4,07 | 3,33 | 4,12 | 3,95 | 3,83 | 3,84 | 4,10 |
| Extrakt původní (%) | 12,04 | 12,00 | 11,89 | 12,12 | 11,84 | 11,75 | 11,98 |
| Prokváš.zdánlivé (%) | 80,1 | 66,5 | 83,0 | 78,1 | 62,8 | 63,4 | 66,4 |
| Prokváš.skutečné (%) | 64,8 | 53,8 | 67,2 | 63,2 | 77,4 | 78,5 | 82,1 |
| Prokv.dosažitelné (%) | 89,6 | 78,0 | 88,4 | 83,1 | 84,3 | 89,1 | 92,30 |
| pH | 4,50 | 4,60 | 4,55 | 4,40 | 4,40 | 4,70 | 4,80 |
| Barva K450(m ⁻¹) | 30,1 | 34,9 | 32,4 | 24,0 | 34,9 | 31,6 | 36,9 |
| Izosloučeniny (JH) | 26,0 | 36,6 | 23,7 | 38,2 | 32,7 | 28,8 | 33,4 |
| Oxid uhličitý (%) | 0,47 | 0,48 | 0,44 | 0,41 | 0,38 | 0,38 | 0,53 |
| Vzduch v hrdle (ml) | 3,4 | 3,5 | 6,1 | 11,6 | 13,3 | 27,3 | 0,85 |
| Rozp.kyslík (mg/l) | 0,75 | 1,3 | 1,1 | 2,3 | 0,70 | 1,6 | 0,30 |
| Celkový kyslík (mg/l) | 3,3 | 3,3 | 4,5 | 8,8 | 8,1 | 16,8 | 0,85 |
| Fe (mg/l) | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,8 | 0,06 | 0,10 |
| Cu (mg/l) | 0,01 | 0,09 | 0,04 | 0,04 | 0,10 | 0,14 | 0,06 |
| Oxid siřičitý (mg/l) | 5,1 | 12,0 | 10,5 | 13,5 | 17,3 | 11,3 | 5,9 |
| Čirost (j.EBC) | 0,32 | 0,32 | 0,26 | 0,30 | 0,19 | 0,32 | 0,88 |
| Pasterace | ano | ano | ano | ano | ano | ano | ano |
| Stabilizace | Polyclar AT kyselina askorbová | Polyclar AT | Polyclar AT Stabiquick 83 kyselina askorbová | tanin Stabiquick 83 kyselina askorbová | Stabiquick 83 Protesal | tanin Köstrosorb kyselina askorbová | Polyclar AT Stabiquick 83 kyselina askorbová |
| Garanční doba (měs.) | 12 | 12 | 6 | 3 | 3 | 3 | 3 |

Výsledky jsou uvedeny pro pasterovaná piva, kromě obsahu rozp. O₂, vzduchu v hrdlovém prostoru a celkového O₂, které jsou uvedeny pro nepasterované pivo.

2) malý tepelný šok (v dalším textu označovaný jako "malý šok"): 144 hodin při 45 °C (parametry byly zvoleny podle práce [6], ale bez chladové periody), jako porovnávací pivo bylo použito pasterované pivo.

Teplota 20 °C, při níž bylo sledováno přirozené stárnutí (ačkoli ČSN 56 6635 předpisuje pro skladování piva teplotu 7 - 10 °C) byla vybrána z toho důvodu, že přirozené stárnutí piva probíhá rychleji a změny se dají lépe sledovat, a také proto, že u exportovaných piv nemusí být předepsané podmínky dodrženy (v obchodech bývá teplota 20 - 25 °C).

Vzorky připravené umělým stařením i vzorky získané přirozeným stárnutím (v pravidelných dvouměsíčních intervalech) byly hodnoceny po analytické i senzorické stránce.

Analytické rozbory byly provedeny podle metodiky EBC [7], čirost byla sledována nefelometrem Sigrist, model KTL 30-21 [8]. Ke stanovení čísla kyseliny thio-barbiturové byla použita modifikovaná metoda, popsaná v práci [5]. Koncentrace rozpuštěného kyslíku byla zjištována elektrochemicky přístrojem Oxygen Indicator 26073 firmy Orbisphere Laboratories [9]. Obsah kovů byl určován atomovou absorpcní spektrometrií plamenovou technikou na přístroji Varian AA-475 [10].

Senzoricky byla piva hodnocena podle degustačního schématu dle Cuřína [11], trojúhelníkovým testem [7] a pořadovým testem [12,13,14]. Vzhledem k tomu, že degustační zkoušky mají v této práci základní význam, byla dávána přednost, pokud to bylo možné, statistickým metodám senzorického hodnocení. V případech, kdy to možné nebylo (např. při hodnocení senzorické kvality piv po určitém způsobu staření nebo po určité době stárnutí), byly výsledky subjektivního hodnocení jednotlivých posuzatelů alespoň jednoduchým způsobem statisticky zpracovány (výpočtem intervalů spolehlivosti). Při těchto zkouškách bylo dbáno na to, aby hodnotitelé posuzovali vzorky nezáujatě a zejména aby se vyhnuli tzv. nivelizační a kontrastní chybě [15]. Proto byly tyto degustace koncipovány tak, že byla degustována v jedné řadě piva různě stará a navíc s přidaným čerstvým vzorkem.

3. VÝSLEDKY A DISKUSE

Senzorické hodnocení stárnutí piv

Senzorické hodnocení účinku tepelných šoků

Všechny vzorky piv nepasterovaných, pasterovaných a piv podrobených tepelným šokům byly degustovány pořadovou zkouškou [12,13,14].

Statistické zpracování výsledků pořadové zkoušky je uvedeno v tabulce 2. Je zřejmé, že mezi pivy byly zjištěny statisticky významné rozdíly. I když na první pohled byla intenzita šoku velmi silná, přesto statisticky významné rozdíly byly nalezeny pouze mezi některými variantami.

- dva vzorky, které nejsou podtrženy jednou čarou, jsou rozdílné (na hladině významnosti $\Sigma = 0,10$).

- dva vzorky, které jsou podtrženy jednou čarou, nelze od sebe statisticky odlišit (na hladině významnosti $\Sigma = 0,10$).

N - pivo nepasterované

P - pivo pasterované

TŠ1(2,4) - pivo podrobené 1 (2,4) šokům

Tab. 2 Statistické vyhodnocení pořadové zkoušky

| Pivo | A | B | C | D | E | F | G |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| F | 23,8** | 23,9** | 21,5** | 20,6** | 24,1** | 23,8** | 16,9** |
| F - Friedmanovo testovací kriterium | | | | | | | |
| ** - značí významnost pro $\Sigma = 0,01$ ($F_{krit}^{**} = 13,3$) | | | | | | | |
| Pivo | N | P | TŠ1 | TŠ2 | TŠ4 | | |
| A | | | | | | | |
| B | N | P | TŠ1 | TŠ2 | TŠ4 | | |
| C | N | P | TŠ1 | TŠ2 | TŠ4 | | |
| D | N | P | TŠ1 | TŠ2 | TŠ4 | | |
| E | N | P | TŠ1 | TŠ2 | TŠ4 | | |
| F | N | P | TŠ1 | TŠ2 | TŠ4 | | |
| G | N | P | TŠ1 | TŠ2 | TŠ4 | | |

Z výsledků vyplývají tyto závěry:

Pivo A - u tohoto piva jako jediného byl zjištěn statisticky významný rozdíl mezi pivem nepasterovaným a pasterovaným. Je patrné, že u tohoto piva dojde záhrevem (při pasteraci) ke zhoršení jeho senzorických vlastností, které se však dalším stárnutím mění jen málo. Až teprve po určité době dojde ke "zlomu" a tím k dalšímu zhoršení senzorických vlastností.

Pivo B - je předpoklad, že senzorické vlastnosti tohoto piva se budou zhoršovat rovnoměrně.

Pivo C - ke "zlomu" ve zhoršení senzorických vlastností dojde dříve než u piva "A".

Piva D,E a F - všechna tato piva, pro která je typický vysoký obsah celkového kyslíku po stočení, lze zařadit do jedné skupiny. V průběhu stárnutí těchto piv dojde v určité době ke "zlomu", kdy lze piva rozdělit na dvě skupiny, před a po tomto zlomu, přičemž v těchto skupinách piva nelze statisticky odlišit. Je nutno upozornit na skutečnost, že podle očekávání by k tomuto "zlomu" mělo dojít spíše mezi pivem pasterovaným a pivem podrobeným jednomu tepelnému šoku, kdy se spotřebuje podstatná část přítomného kyslíku.

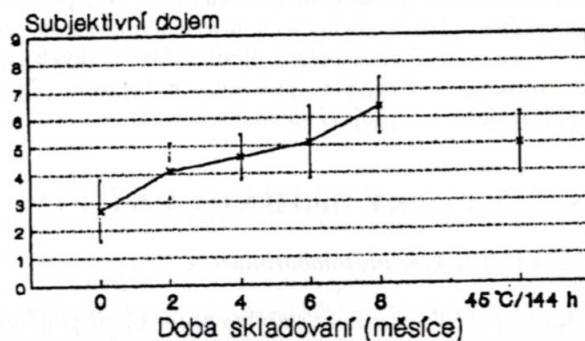
Pivo G - je pravděpodobné, že nízký obsah kyslíku oddaluje "zlom" ve zhoršení senzorických vlastností.

Senzorické hodnocení piv skladovaných při 20 °C a piv podrobených malému teplotnímu šoku 45 °C/144 hodin

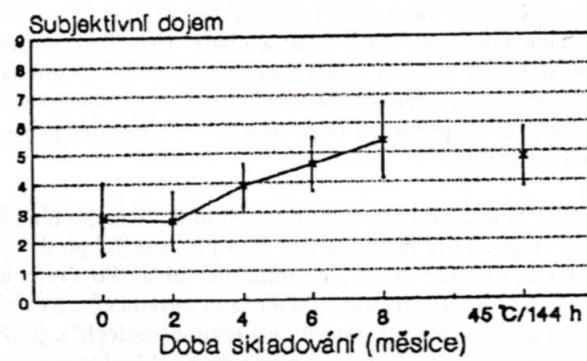
Piva skladovaná při 20 °C byla degustována v pravidelných dvouměsíčních intervalech klasickým schématem podle Cuřína [11]. Stejným způsobem byla hodnocena piva podrobená malému šoku 45 °C po dobu 144 hodin. Navíc hodnotitelé posuzovali intenzitu tzv. "staré vůně a chuti", tj. vůně a chuti, kterou lze přisoudit změnám vyvolaným stárnutím piva. Z hodnot celkového subjektivního dojmu byl vypočítán průměr a 90 % interval spolehlivosti.

Obr. 1 Senzorické hodnocení během skladování při 20°C a po malém teplotním šoku $45^{\circ}\text{C} / 144\text{ h}$.

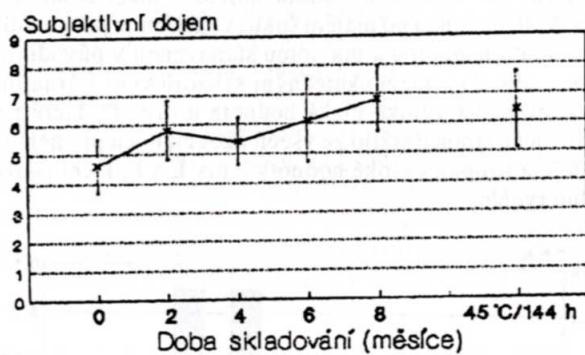
PIVO A



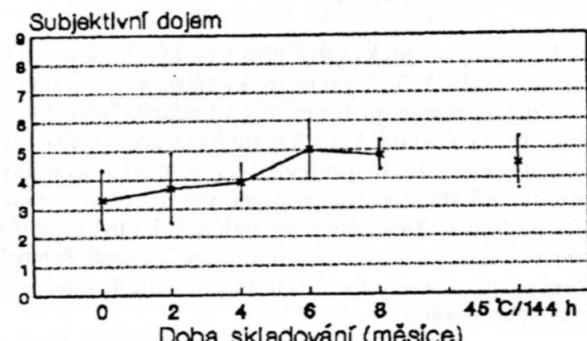
PIVO B



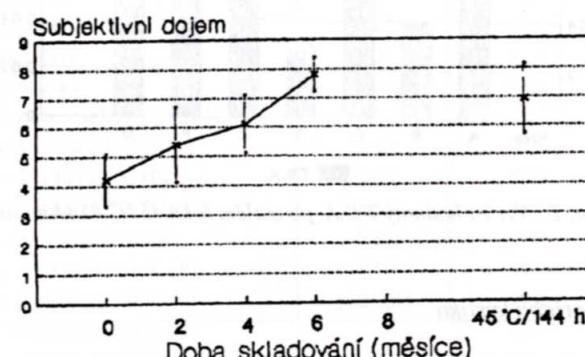
PIVO C



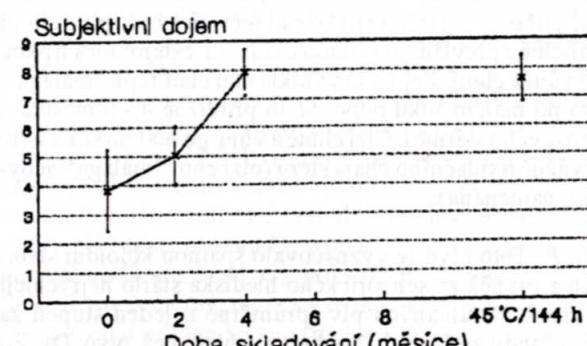
PIVO D



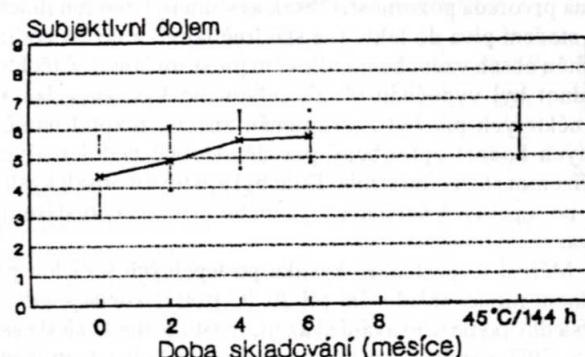
PIVO E



PIVO F



PIVO G



Výsledky jsou uvedeny na obr. 1. Je však třeba konstatovat, že jednotliví degustátoři se někdy lišili v posuzování některých cizích vůně a chutí zvláště u starých piv: zatímco pro některé byla přítomná cizí vůně nebo chuť nepřijatelná, ostatní ji ještě tolerovali.

Piva byla hodnocena bez ohledu na garanční dobu určenou výrobcem.

Průběh senzorického stárnutí piv lze hodnotit takto:

Pivo A: Průběh jeho senzorického stárnutí je vcelku rovnoměrný, přibližně každé dva měsíce se jeho celkový subjektivní dojem zhorší o jeden stupeň. Po osmi měsících průměr hodnocení nepřekročil stupeň "špatný", většina degustátorů hodnotila intenzitu "staré vůně a chuti" jako

střední. U piva po této době vynikla zejména silná esterová vůně a chut'. Hodnocení po malém šoku 45 °C/144 hodin odpovídá době stárnutí asi 6 - 8 měsíců.

Pivo B: Pivo stárne o něco pomaleji než pivo A. Po osmi měsících intenzita "staré vůně a chuti" byla hodnocena jako slabá až střední a pivo se vyznačovalo zejména oxidační vůní a chutí. Hodnocení po malém šoku rovněž jako u piva A přibližně odpovídá 6 - 8 měsícům přirozeného stárnutí.

Pivo C: Toto pivo bylo hned po stočení hodnoceno téměř o dva stupně hůře než piva A a B, a proto se již po dvou měsících zařadilo mezi podprůměrná piva. Po čtyřech měsících pivo vykazovalo oxidační a esterovou vůni a chuť (podle některých degustátorů "po rozpouštědlech"), jejíž intenzita dále sílila. I u tohoto piva odpovídá hodnocení po malém šoku době 6 - 8 měsíců přirozeného stárnutí. Cizí vůně a chuti po malém šoku však byly označovány spíše jako oxidační než esterové.

Pivo D: Toto pivo překvapivě přes vysoký obsah kyslíku (vyšší než u piv A,B i C) senzoricky stárlo velmi pomalu (průměrně 0,5 stupně za dva měsíce). Intenzita "staré vůně a chuti" byla po osmi měsících hodnocena jako "slabá". Je pravděpodobné, že se projevil vliv přídavku kyseliny askorbové při stabilizaci a poměrně vysoký obsah oxidu siřičitého (tab. I). Hodnocení po malém šoku bylo rovněž příznivé (zhoršení pouze o jeden stupeň oproti čerstvě stočenému pivu), což odpovídá době přibližně 4 - 8 měsíců přirozeného stárnutí.

Pivo E: Pivo stárlo poměrně rychle, k prudkému zlomu došlo zejména mezi čtvrtým a šestým měsícem (může odpovídat "zlomu" zjištěnému při hodnocení tepelných šoků pořadovým testem). Po šesti měsících bylo pivo téměř nepitebné s převládající silnou oxidační, esterovou a trpkou cizí vůní a chutí. Zejména vynikla cizí chut' typu "malaga". Pivo po malém šoku odpovídalo přibližně 4 - 6 měsícům přirozeného stárnutí. Cizí chutě a vůně po malém šoku byly převážně oxidačního charakteru (cizí chut' "malaga" nebyla zaznamenána).

Pivo F: Toto pivo se vyznačovalo špatnou koloidní stabilitou a rovněž ze senzorického hlediska stárlo nejrychleji ze všech zkoumaných piv (průměrně o jeden stupeň za měsíc, tedy přibližně čtyřikrát rychleji než pivo D). Po čtyřech měsících bylo pivo hodnoceno jako téměř nepitebné. Byla zaznamenána silná cizí vůně a chut' označená jako oxidační a papírová (lepenková - po trans-2-nonenalu). Pivo po malém šoku odpovídalo přibližně 4 měsícům přirozeného stárnutí. Cizí vůně a chut' po malém šoku měla převážně oxidační charakter.

Pivo G: Rychlosť stárnutí tohoto piva, které neobsahovalo téměř žádný kyslík po stočení, lze označit jako relativně pomalou. Je škoda, že toto pivo přes svůj nízký obsah kyslíku bylo již po stočení hodnoceno hůře než většina ostatních piv, a proto jeho porovnání s dalšími pivy je problematické. Po malém šoku pivo odpovídalo více než čtyřem měsícům přirozeného stárnutí.

Jak vyplývá z dosažených výsledků, pomocí tepelného šoku při 45 °C lze přibližně usuzovat na senzorické změny

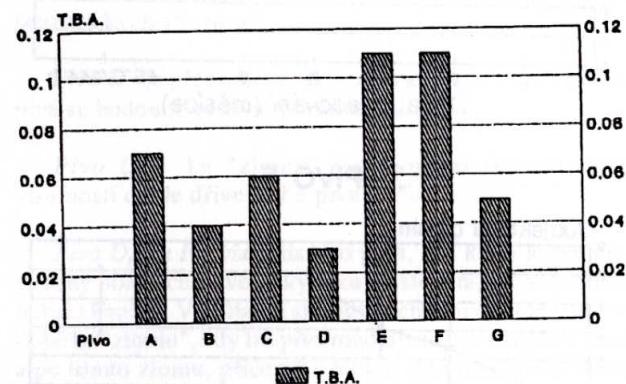
piva během jeho skladování. Vystavení piva šoku 45 °C po dobu 144 hodin (6 dní) vyvolá změny, které se přibližně rovnají změnám piva skladovaného asi 4 - 8 měsíců při 20 °C. Je však třeba upozornit na skutečnost, že senzorický profil obou těchto piv se bude poněkud lišit. Po tepelném šoku se spíše uplatní cizí vůně a chutě oxidačního charakteru, zatímco typické vůně a chutě dlouho skladovaných piv (po lepence, černém rybízu, esterové, "po rozpouštědlech") se projeví méně intenzivně.

A N A L Y T I C K É H O D N O C E N Í P I V

Stanovení čísla kyseliny thiobarbiturové

K předpovědi senzorické stability piv se běžně používá metody zvané stanovení čísla kyseliny thiobarbiturové (T.B.A.) [16,17,18]. Čím je toto "číslo" vyšší, tím horší senzorickou stabilitu piva lze předpokládat.

Byla nalezena velmi dobrá korelace mezi hodnotou T.B.A. stanovenou po malém šoku (vyjádřenou jako rozdíl mezi touto hodnotou a hodnotou stanovenou v původním pivu - obr. 2) a mezi skutečným senzorickým stárnutím piva. Zejména vyniká nízká hodnota u piva D, které po senzorické stránce stárlo ze všech zkoumaných piv nejmaloji, a naopak vysoké hodnoty u piv E a F, která stárla velmi rychle.



Obr. 2 Vzrůst hodnoty T.B.A. po malém šoku 45 °C / 144 hodin

Spotřeba kyslíku

Je všeobecně známo, že přítomnost kyslíku v láhvích významně negativně ovlivňuje senzorickou stabilitu piv. Proto byla měření rozpouštělého i celkového kyslíku věnována prvořadá pozornost. Obsah kyslíku byl změřen ihned po stočení piva do lahví (na stáčírně lahví) a do 24 hodin zjištěn obsah vzduchu v hrdlovém prostoru láhvě. Z těchto hodnot byl vypočítán obsah celkového kyslíku v lávici. U některých piv byl zaznamenán značný rozptyl naměřených hodnot způsobený pravděpodobně nedokonalým seřízením stáčecího stroje. Dále byl zjištěn obsah kyslíku po tepelných šocích a v průběhu přirozeného stárnutí piv.

Měření rozpouštělého kyslíku po tepelných šocích a po jednom měsíci skladování při 20 °C jsou uvedena v tab. 3. Výsledky podle očekávání ukazují, že tato hodnota klesla asi na 5 - 20% = hodnoty zjištěné po stočení. Nebyly pozorovány

Tab. 3 Sledování obsahu rozpuštěného kyslíku (mg/l) u pokusných piv

| | Pivo A | Pivo B | Pivo C | Pivo D | Pivo E | Pivo F | Pivo G |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Po stočení | 0,75 | 1,3 | 1,1 | 2,3 | 0,70 | 1,6 | 0,30 |
| po pasteraci | 0,53 | 1,05 | 0,71 | 1,7 | 0,42 | 1,2 | 0,09 |
| po 1. šoku | 0,18 | 0,25 | 0,20 | 0,32 | 0,16 | 0,40 | 0,03 |
| po 4. šoku | 0,09 | 0,08 | 0,05 | 0,13 | 0,08 | 0,24 | 0,03 |
| po malém šoku (45 °C/144 h) | 0,15 | 0,16 | 0,18 | 0,20 | 0,19 | 0,38 | 0,02 |
| po 1 měsíci při 20 °C | 0,20 | 0,23 | 0,27 | 0,17 | 0,17 | 0,26 | 0,02 |

podstatné rozdíly v úbytku kyslíku mezi pivy upravovanými přídavkem kyseliny askorbové a pivy bez této úpravy.

Vzhledem k dosti velkému rozptylu naměřených hodnot rozpuštěného kyslíku u pokusných piv a vzhledem k tomu, že měření pouze rozpuštěného kyslíku nedává dostatečnou informaci o skutečné spotřebě kyslíku v pivu, bylo u jednoho vzorku piva (pivo D) provedeno podrobné měření obsahu celkového kyslíku dle metody [19,20,21]. Z výsledků je patrné (tab.4), že spotřeba kyslíku u piva podrobeného tepelnému efektu 45 °C/144 h je zhruba stejně veliká jako u piva, jež bylo skladováno 1 měsíc při 20 °C.

Z měření spotřeby kyslíku a degustačního hodnocení vyplývá, že první reakce kyslíku s některými složkami piva nevede k podstatnému zhoršení jeho senzorických vlastností, ale že k tomuto zhoršení vedou až další reakce, které mohou probíhat bud' téměř současně (v případě tepelných šoků) nebo následně (při normálním skladování piva). Tato skutečnost se pravděpodobně projevila i v tom, že k senzorickému "zlomu"

Tab. 4 Měření celkového kyslíku v pivě D

| | Celkový kyslík (mg/l) | Spotřeba O ₂ (%) |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Po stočení | 7,20 | - |
| po pasteraci | 5,80 | 19,5 |
| po 1. šoku | 1,02 | 85,8 |
| po 4. šoku | 0,42 | 94,2 |
| po malém šoku (45 °C/144 h) | 0,60 | 91,7 |
| po 1 týdnu 20 °C (N) | 4,40 | 38,9 |
| po 1 týdnu 20 °C (P) | 3,60 | 50,0 |
| po 2 týdnech 20 °C (P) | 1,85 | 74,3 |
| po 1 měsíci 20 °C (P) | 0,52 | 92,8 |
| po 2 měsících 20 °C (P) | 0,10 | 98,6 |
| po 4 měsících 20 °C (P) | pod 0,03 | 99,5 |

N - nepasterované pivo

P - pasterované pivo

po tepelných šocích nedošlo ihned po 1. šoku, kdy byla většina kyslíku spotřebována, ale později.

Izosloučeniny

Výsledky stanovení obsahu izosloučenin v pokusných pivech jsou uvedeny v tab.5. Je patrné, že snižování obsahu izosloučenin je rozdílné u piv podrobených tepelným šokům ve srovnání s procesem přirozeného stárnutí. Po prvním šoku je tento pokles zanedbatelný a po čtvrtém šoku činí jen desetiny JH. Po malém šoku obsah izosloučenin klesne v průměru o 1 - 3 JH. Během skladování při 20 °C je tento pokles mnohem vyšší a zrychluje se s dobou uložení piva. Je zřejmé, že snížení hořkosti vyjadřené jako izosloučeniny více ovlivňuje dobu skladování než teplota. Je všeobecně známé, že odbourání izosloučenin úzce souvisí s vývojem některých cizích vůní a chutí v pivu (pravděpodobně též s oxidací jejich postranních řetězců [22]).

Subjektivně se stárnutím mění celkový profil hořkosti na svírávou (štiplavou, "adstringentní") [23].

Oxid siřičitý

Oxid siřičitému se dnes přisuzuje významné místo v procesu senzorického stárnutí piva [24,25]. Ze stochiometrického hlediska k reakci 1 mg O₂ je teoreticky zapotřebí 4 mg SO₂. K této reakci však nedochází pravděpodobně přímo, ale složitějším přenosem elektronů (reakce s karbo-nylovými látkami [2,24]), přičemž přítomný oxid siřičitý může rychlosť těchto reakcí zpomalovat. Ze získaných výsledků vyplývá (tab.6), že rychlosť poklesu obsahu SO₂ je silně závislá na obsahu O₂ v pivu. Zatímco u piv obsahujících nižší množství O₂ po stočení je tento pokles přibližně rovnoměrný, u piv s vysokou hladinou O₂ obsah SO₂ zpočátku prudce klesne (recipročně ke spotřebě O₂) a poté se jeho koncentrace snižuje pomaleji. Pokles obsahu SO₂ po pasteraci a po malém šoku je znázorněn na obr.3.

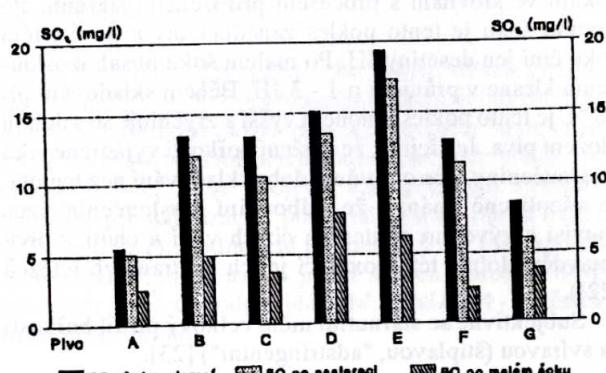
Tab. 5 Obsah izosloučenin v pokusných pivech (JH)

| | Pivo A | Pivo B | Pivo C | Pivo D | Pivo E | Pivo F | Pivo G |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Po stočení | 26,0 | 36,6 | 23,7 | 38,2 | 32,7 | 28,8 | 33,4 |
| po 1. šoku | 26,0 | 37,2 | 23,6 | 37,9 | 32,2 | 28,3 | 33,7 |
| po 4. šoku | 25,9 | 37,1 | 23,0 | 37,1 | 31,6 | 28,0 | 32,7 |
| po malém šoku (45 °C/144 h) | 24,6 | 34,5 | 23,0 | 37,1 | 29,4 | 27,5 | 32,1 |
| po 2 měsících při 20 °C | 24,4 | 36,8 | 23,0 | 37,7 | 30,9 | 27,1 | 31,9 |
| po 4 měsících při 20 °C | 24,4 | 35,2 | 23,4 | 34,7 | 30,1 | 24,1 | 29,6 |
| po 6 měsících při 20 °C | 23,8 | 32,4 | 22,3 | 35,8 | 25,5 | | 27,4 |
| po 8 měsících při 20 °C | 18,9 | 19,9 | 19,4 | 30,2 | | | |

Tab. 6: Stanovení oxidu siřičitého v pokusných pivech (mg/l)

| | Pivo A | Pivo B | Pivo C | Pivo D | Pivo E | Pivo F | Pivo G |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Nepasterované pivo | 5,5 | 13,4 | 13,3 | 15,1 | 19,4 | 13,0 | 8,5 |
| Pasterované pivo | 5,1 | 12,0 | 10,5 | 13,5 | 17,3 | 11,3 | 5,9 |
| po 1. šoku | 3,3 | 9,0 | 6,9 | 6,4 | 11,5 | 4,5 | 4,4 |
| po 2. šoku | 3,4 | 8,2 | 5,5 | - | 10,6 | 3,3 | 5,0 |
| po 4. šoku | 0,43 | 5,0 | 2,3 | 2,4 | 6,3 | 2,4 | 3,8 |
| po 2 měsících při 20 °C | 2,8 | 8,0 | 3,5 | 3,1 | 4,4 | 0,6 | 4,3 |
| po 4 měsících při 20 °C | 2,4 | 6,5 | 4,2 | - | 6,4 | 1,6 | 3,5 |
| po 6 měsících při 20 °C | 1,4 | 4,7 | 2,4 | 6,5 | 8,6 | | 2,4 |
| po 8 měsících při 20 °C | 1,2 | 4,8 | 3,8 | 6,5 | | | |

Určitou informační hodnotu může mít poměr obsahu oxidu siřičitého k obsahu celkového kyslíku v pivu (tab.7). Čím je tento poměr vyšší, tím lepší senzorickou stabilitu piva lze předpokládat.



Obr. 3 Pokles obsahu oxidu siřičitého po pasteraci a po malém šoku 45°C / 144 hodin

Výsledky potvrdily, že oxid siřičitý má významné místo v oxidoreduktivních procesech, probíhajících během stárnutí piva, a působí pravděpodobně jako "ochrana" při vyšším obsahu kyslíku v pivu.

Tab. 7 Poměr obsahu SO₂ k celkovému O₂ v pokusných pivech

| Pivo | A | B | C | D | E | F | G |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Poměr SO ₂ /O ₂ | 1,7 | 4,1 | 3,0 | 1,7 | 2,4 | 0,8 | 17,0 |

Pozn.:

K výpočtu bylo použito obsahu SO₂ v nepasterovaném pivo

Kovové ionty

Obsah kovových iontů, zvláště iontů Cu a Fe, může mít nepříznivý vliv na senzorickou stabilitu piva [4]. Výsledky stanovení Cu a Fe v pokusných pivech shrnuje tabulka 1. Za zmínu však pouze stojí vyšší hodnota obsahu Cu u piva F.

I když v této práci se u žádného ze zkoumaných piv nevyskytl vysoký obsah kovů a nebylo tedy možno posoudit jejich eventuální vliv, nelze při posuzování senzorické stability tento aspekt opominout.

4. ZÁVĚR

Z provedených studií vyplývají následující poznatky:

- Rychlá spotřeba kyslíku v pivu (během několika dní až týdnů) nemá bezprostřední souvislost se zhoršením senzorických vlastností piva. O tom rozhodují další reakce v době, kdy je kyslík již prakticky spotřebován.
- Se spotřebou kyslíku bezprostředně souvisí pokles koncentrace oxidu siřičitého v pivu. Čím je vyšší obsah kyslíku v pivu, tím rychleji klesá koncentrace SO₂. Piva s vyšším obsahem SO₂ mají tendenci k lepší senzorické stabilitě.
- V průběhu stárnutí piva klesá obsah izosloučenin. Jejich pokles je spíše závislý na době skladování než na teplotě. Subjektivně pociťovaná hořkost mění svůj charakter.
- Senzorická charakteristika piva po tepelném šoku při 45 °C naznačuje rychlosť a míru senzorického stárnutí piva skladovaného při 20 °C.
- Na základě zjištění celkového obsahu kyslíku ve stočeném pivu, obsahu oxidu siřičitého, stanovení hodnoty T.B.A., posouzení změn senzorických vlastností piva umístěného v termostatu 6 dní při teplotě 45 °C a posouzení způsobu stabilizace lze přibližně předpovědět senzorickou stabilitu čerstvě stočeného piva.

LITERATURA

- DALGLIESH,C.E.: Proc. EBC, 1977, s.623
- NARZISS,L., MIEDANER,H., GRAF,H.: Mschr. Brauwiss. 39, 1988, s.396
- NARZISS,L.: Brauwelt Inter. I/1987, 1987, s.46
- BAMFORTH,C.W.: Brewer, 1986, č.2, s.48
- ŠKACH,J. et al.: Výzkum makromolekulárních složek extraktu a kvalitativních parametrů piva. (Dílčí záv.zpráva), VÚPS Praha, 1991
- NOUSKOVÁ,H.: Ověření metod posuzování stability 12% exportního lahvového piva. (Diplomová práce), VŠCHT Praha, 1984
- Analytica EBC, 4. vyd., Zürich, 1987
- Sigrist-Photometr, Ennetbürgen, Bedienungsanleitung, 1988
- Orbisphere Laboratories, Geneva, Operation Manual, 1989
- KELLNER,V., ČEJKA,P., FRANTÍK,F.: Kvas.prům., 28, 1982, s.145
- CURÍN,J.: Objektivizace senzorického hodnocení jakosti piva (Výzkumná zpráva), PVS Braník, Praha 1973
- ANDĚL,J.: Matematická statistika. SNTL Praha, 1978
- POKORNÝ,J., DAVÍDEK,J.: Analýza potravin, část B - senzorická analýza. Skriptum VŠCHT. SNTL Praha, 1986
- Sensory Analysis - Methodology, Ranking. International Standard ISO 8587, 1988
- CURÍN,J., ČEJKA,P.: Senzorická analýza piva (Výzkumná zpráva), VÚPS Praha, 1992
- GRISHBY,J.H., PALKAMAND,S.R.: J.Am.Soc.Brew.Chem. 39, 1976, s.49

- [17] PARSONS,R., COPE,R.: Proc.EBC, 1983, s.279
- [18] BIRKENSTOCK,B.: Brauwelt Inter. II/1991, 1991, s.132
- [19] VILACHÁ,C., UHLIG,K.: Brauwelt 124, 1984, s.754
- [20] KEMPER,E.A., PATIÑO,H.: MBAA Techn.Quart. 24, 1987, s.39
- [21] HUG,H., PFENNINGER,H.: Brau. Rdsch. 99, 1988, s.249
- [22] BRIGGS,E.D. et.al.: Malting and Brewing Science. Ed. Chapman and Hall, London and New York, 1981
- [23] MIEDANER,H., NARZISS,L., EICHHORN,P.: Proc.EBC, 1991, s.401
- [24] DUFOUR,J.P.: Proc.EBC, 1991, s.209
- [25] KORCH,CH. et.al.: Proc.EBC, 1991, s.201

Lektoroval Ing.T.LEJSEK,CSc.
Do redakce došlo 20.8.1993

Čejka, P. Hašková, D.: Studium změn při stárnutí piva. Kvas. prům., 39, 1993, č. 10, s 292 - 299.

Na vzorcích stabilizovaných exportních 12% ležáků byly experimentálně sledovány změny, ke kterým docházelo během jejich stárnutí. Tyto změny byly monitorovány po analytické i senzorické stránce. Stárnutí piv probíhalo jednak přirozeným způsobem (uskladněním při 20 °C) a jednak uměle. Z umělých způsobů stáření piva se využilo dvou způsobů působení zvýšené teploty: a) kratší tepelné šoky o vyšší teplotě a b) delší působení při nižší teplotě. Byly posuzovány vztahy mezi účinky umělého stáření a přirozeným stárnutím.

Studované parametry umožňují přibližně předpovědět senzorickou stabilitu piva.

Чейка, П., Гашкова, Д. : Исследование изменений при старении пива. Квас. прум., 39, 1993, №10, стр. 292 - 299

На пробах стабилизованных экспортных 12% -ных лагерных пив экспериментально исследовались изменения, которые происходили в продолжение их старения. Эти изменения контролировались по аналитической и сензорной частям. Старение пива протекало как натуральным способом (хранение при 20° C), так и искусственным путем. Из искусственных способов старения пива было использовано влияние повышенной температуры: а) короткие температурные действия повышенной температурой и б) более продолжительное действие при более

низкой температуре. Обсуждались отношения действия искусственного старения и природного старения, далее искались отношения предложенных способов прогноза сензорной стабильности пива и его действительным сензорным старением.

ČEJKA,P. HAŠKOVÁ, D.: Study of Changes During Beer Ageing. Kvas.prům. 39, 1993, No. 10, pp 292 - 299

The changes of stabilized samples of 12 % lager beers during ageing were experimentally determined. The changes were monitored analytically as well as sensorially. The beer ageing occurred naturally (by storing at 20 °C) and artificially. For the artificial ageing of beer the effect of an increased temperature was used: a) shorter thermal shocks at a higher temperature and b) longer expositions to a lower temperature. The aim of the study was to prove changes between the natural ageing and the artificial one. In addition, the forecast sensorial stability of beer was compared with natural sensorial ageing.

The examined parameters enable approximately predicting of sensory stability of beer.

ČEJKA,P. HAŠKOVÁ, D.: Studium der Änderungen bei der Alterung des Bieres. Kvas.prům., 39, 1993, Nr. 10, S. 292 - 299.

Auf Proben von stabilisierten zum Export bestimmten 12%-Lagerbieren wurden experimental die Veränderungen vervollgt, die im Verlauf ihrer Alterung stattfinden. Die Veränderungen wurden analytisch sowie auch sensorisch monitoriert. Die Alterung des Bieres verlief auf natürliche (Lagerung bei 20 °C) sowie auf künstliche Weise. Aus den Verfahren der künstlichen Bieralterung wurde die Wirkung erhöhter Temperaturen appliziert: a) kürzere Temperatur-Schocks durch höhere Temperaturen, b) längere Einwirkung relativ niedrigerer Temperaturen.

Es wurden die Beziehungen zwischen der natürlichen und künstlichen Alterung beurteilt. Weiter wurden die Beziehungen zwischen den Vorgeschlagenen Methoden der Voraussage der senzorischen Bierstabilität und der tatsächlichen senzorischen Alterung des Bieres gesucht.

Aus den verfolgten Parameter ist es möglich, die senzorische Stabilität des Bieres annähernd vorherzusagen.