

# Změny koncentrace vodíkových iontů a využití pH v zemědělských lihovarech

663.52:66.374.438

S. ZELENKA

*V článku se dokazuje důležitost posuzování průběhu kvašení bramborových zápar v zemědělských lihovarech na základě měření pH a nikoli jen titrační kyselosti. Mimo to je studován průběh a příčiny změn hodnoty pH v průběhu kvašení.*

Jednou z podmínek úspěšného plnění výrobního plánu je důsledné dodržování hospodárnosti, snižování výrobních nákladů a zvyšování celkové rentability zemědělských lihovarů. Z tohoto ekonomického zákona vyplývá, že našim úkolem je řídit výrobu tak, abychom výrobní postupy upravili podle zásad nejnovějšího stavu bádání za účelem získání nejlepších výrobních výsledků.

Jak je známo, v kvasných průmyslech má při výrobě velmi důležitou úlohu koncentrace vodíkových iontů, neboť správnou její volbou vytváří se příznivé prostředí pro metabolismus kvasných mikroorganismů i činnost důležitých enzymů. V našich zemědělských lihovarech však dosud nebyla této skutečnosti věnována náležitá pozornost, ač jsem již na důležitost úpravy pH upozornil roku 1940 ve svém článku „Biologická kontrola zákvasů zemědělských lihovarů v kampani 1939—40“ v časopise Bramborářství a průmysl.

V našich lihovarech se stále zjišťuje pro posouzení kyselosti sladkého díla, zákvasů, nasazených i zralých zápar a výpalků toliko titrační kyselost, která se vyjadřuje v t. zv. stupních kyselosti. Je to počet ml N louhu, kterých je třeba k neutralisaci 20 ml filtrátu. Pro jednotlivé druhy surovin (brambory, řepu a obilí) byly naprosto empiricky sestaveny tabulky, podle nichž se řídila kyselost v určitých hranicích. Z výsledků četných rozborů zákvasů z našich lihovarů jsem však shledal, že i při správném okyselování zákvasů podle zmíněných tabulek „nejdou“ zákvasy vždy dobře. Některé zákvasy špatně přihřívaly, pomalu kvasily a bylo pozorováno v zákvasích mnoho mrtvých buněk. Jindy zase byl shledán opak za současného rychlého přibývání acidity v důsledku rozmnožování přítomné infekce. V obou případech se projeví horší výsledky ve tvorbě alkoholu při hlavním kvašení. Při zjištění těchto nesrovnalostí a nejistoty jsme shledali, že tuto otázku osvětlí jedině záměrné sledování a úprava koncentrace vodíkových iontů, a proto jsme podrobili zkoumání celý provoz zemědělského lihovaru po této stránce.

Měření pH hodnot jsme prováděli provozním ionometrem s kalomelovou a platínovou elektrodou, při čemž jsme posuzovali změny pH hodnoty od suroviny až k výpalkům. Při měření jsme shledali, že měření v nefiltrovaných vzorcích i filtrovaných nevykazovalo povážlivějších rozdílů, takže při zjišťování pH odpadá na rozdíl od zjišťování titračního stupně acidity filtrace vzorků. Pro praktické měření postačí kontrola papírky. Měření jimi je

velmi jednoduché a dostatečně přesné. Výhodou u nich je též, že není třeba korigovat výsledek podle teploty, takže jimi lze přímo stanovit pH na př. i u horkých výpalků.

*Surovina.* Fysiologická voda (plodová voda), čerstvých bramborů vykazuje pH v rozmezí 5,8 až 6,2, šťáva cukrovky 6,0 až 6,3, výluh z obilných mouk 6,2 až 6,4. Při dobrém skladování se u brambor pH celkem nemění, kdežto u cukrovky lze konstatovat snížení pH pod 6,0. Velmi markantní snížení pH se projevilo u bramborů, řepy a u obilí špatně skladovaných.

*Při paření* bylo konstatováno, že při použití nižších tlaků do 4 atm se pH hodnoty jen velmi nepatrně posunují směrem ke kyselejší straně a pohybují se v blízkosti pH 6. Při použití vyšších tlaků (5 atm) byly již zjištěny hodnoty pH od 5,0 do 5,5. Tyto větší změny bývají též způsobovány prodloužením doby paření. Při paření nahnilé suroviny snížení pH ve srovnání se surovinou není tak markantní, zvláště když je správně provedeno vytěsnění těkavých kyselin propařováním při otevřeném vzdušniku.

Zjišťování pH hodnoty pařeného díla je dosti obtížné pro jeho značnou hustotu a viskozitu. Proto za předpokladu zpracování zdravé suroviny není stanovení pH hodnoty nutné, je však důležité při zpracování vadné suroviny, neboť pařené dílo je výchozím materiálem pro následující biologický proces — kvašení, a tam, jak již jsme si řekli, musí mít pH správnou, optimální hodnotu.

Přídavkem zeleného sladu *při zapářování a cukření* v důsledku štěpení škrobu a bílkovin nastává opět malé posunutí pH hodnoty (5,2 až 5,6). U škrobu je to způsobeno enzymatickým uvolněním kyseliny fosforečné z amylopektinu a u bílkovin jejich hydrolysou na peptony, peptidy a zvláště na aminokyseliny. Pokud pH sladké zápary kolísá mezi těmito hodnotami, lze považovat takové zápary za normální a není je třeba upravovat. Jak bylo potvrzeno, právě pH 5,4 je optimální hodnota sladké zápary, při níž se dosahuje harmonického spolupůsobení enzymů sladu. V případě, že tomu tak není, otupuje se kyselost obvykle přídavkem plavené křídý nebo vápenného mléka. 30 g plavené křídý snižuje aciditu u hl sladké zápary asi o 0,1<sup>o</sup> kyselosti.

Nejdůležitější je však kontrola i úprava pH hodnoty *při přípravě a vedení zákvasu*. Na nákladě četných rozborů, které jsme provedli při několika-kampaňové kontrole zákvasů většiny našich země-

dělských lihovarů, shledali jsme, že nejlépe vyhovuje u nasazených zákvasů pH 3,6 až 3,8, na které má být zákvas upraven. Z předeslaného vysvítá, že tu nevystačíme jen s vypočítáním nebo vyhledáním z tabulky potřebného množství kyseliny a následnou titrací. Tu je bezpodmínečně nutné překontrolovat a po případě upravit pH hodnotu na zmíněných 3,6 až 3,8. Při této koncentraci vodíkových iontů se kvasinky ještě dobře rozmnožují, během jednoho dne prokvasuje zákvas na třetinu původní sacharidace, kvasinky nejsou fyziologicky poškozovány a infekce je v takovém prostředí potlačována. V každém případě nesmí však pH být nižší než 3,5, neboť pak již dochází k nežádoucímu poškození kvasinek.

Zajímavým zjištěním je, že týž přídavek kyseliny sírové vyvolává u třenky, resp. pařeného dila z různých odrůd bramborů jinou změnu koncentrace vodíkových iontů v důsledku různého obsahu ústojů (pufrů).

Byly připraveny 3 průměrné vzorky bramborů: 1. průmyslových (Bojar, Kotnov, Parnasia), 2. konsumních (Reneta, Karmen, Triumf), 3. raných (Erstling, Kitting, Krasava).

Vzorky byly rozstrouhány a po promíchání bylo naváženo po 100 g třenky. Koncentrace vodíkových iontů byla zjišťována jednak u původních vzorků, jednak po okyselení 2 ml N kyseliny sírové a jednak po okyselení a následném paření při 3 atm.

Tabulka 1.

Vzorek	původní	po okyselení	po paření
1.	6,08	4,20	4,42
2.	6,20	3,80	4,10
3.	5,90	3,60	3,95

Z pokusů vyplývá, že čím mají brambory větší sušinu a obsah škrobu, tím posunutí pH týmž přídatkem kyselin je menší.

Při této příležitosti upozorňuji na to, že lze také bojovat proti infekci propráním droždí v kyselé lázni před jeho použitím jako kvasidla. Nejnižší hranicí je tu pH 2,0, při čemž se kvasinky ponechají v této lázni po dobu 2 hodin. V této hodnotě je již vzat v úvahu i bezpečnostní faktor. Po proprání se jevíly kvasinky pod mikroskopem jako zdravé a prakticky prosté infekce. Nelze však doporučovat

Tabulka 2.

Kvasidlo	Produkce alkoholu v obj. %	
	bramborová zápara	melasová zápara
droždí „K“ původní	7,07	9,81
proprané	7,54	8,95
isolovaná čistá kultura	7,55	9,11
droždí „L“ původní	6,88	9,25
proprané	7,05	9,27
isolovaná čistá kultura	7,26	9,28
lihovarské nasad. kvas. „T“		
původní	7,08	9,29
proprané	7,05	9,11
isolované čisté kultury	7,54	9,31

používání kyselých lázní u násadních kvasinek, neboť tyto jsou již tímto zásahem fyziologicky poškozovány a dávají při kvašení horší výtěžky. Tento zákrok jeví se také zbytečným, neboť právě liho-

varské násadní kvasinky (droždí) mají být vyrobeny tak čistě, aby takového zákroku nebylo potřeba.

Zákvas nasazený týmž kvasidlem se může vést tak dlouho, pokud pravidelně během 24 hodin prokvasuje, přihřívá a pokud přírůstek titrační kyselosti není vyšší než 0,1° kyselosti a pH o několik setin. V případě vyšších přírůstků se má připravit zákvas nový za použití čerstvého kvasidla, nebo můžeme vyčištění zákvasu od infekce provést několikadenním vedením zákvasu při pH 3,5.

V některých lihovarech nelze z různých příčin (závadná provozní voda, infikovaný slad nebo i droždí) udržet zákvas čistý. Z četných analyz provozních vod jsme zjistili, že vody s alkalickou reakcí, ač bývají mikrobiologicky nečistější, lihovarskému provozu tak neškodí, jako s reakcí slabě kyselou, ač zase tyto bývají mikrobiologicky daleko čistší. Za takových okolností se odebíraná matka okyselí na pH 3,0, promíchá a nechá v klidu jednu hodinu a teprve potom se jí zakvasí podíl sladké zápary připadající na zákvas.

Zvýšená acidita potlačí bakteriální infekci a současně provede i selekci kvasinek, neboť jen zdravé kvasinky snáší tuto zvýšenou kyselost. Zabraňování rozšíření infekce i očišťování zákvasů od infekce tímto způsobem je vhodnější, než používání technického formalinu ve stupňovaných dávkách 10, 20 a 30 ml na hl zákvasu, neboť bylo zjištěno, že formalin jednak poškozuje amylytickou aktivitu sladu, kterou je nutno udržet i při kvašení a kromě toho redukcí formaldehydu vzniká methanol a v obilných lihovarech může jeho použití mít vzápětí i chuťově nepříjemná překvapení. V Sovětském svazu z uvedených důvodů raději provádějí desinfekci kvarterními amonnými sloučeninami, jako bromcetylpiridinem a cetylzephireolem, ale také pentachlorfenolátem nebo trichlorfenolátem sodným, které se ukázaly účinnějšími antiseptiky (již v koncentraci 0,0005 %), a přitom nemají škodlivých účinků na diastatickou činnost sladového mléka. Ani jedna ze složek amylázy se jimi neinaktivuje.

Po nasazení sladké zápary kyseleším zákvasem lze pozorovat u nasazené zápary opět pokles pH o 0,1 až 0,2. V průběhu kvašení hlavní zápary můžeme pozorovat ještě další pokles pH. Snížení nastává kvašením vytvořenou kyselinou uhlíčitou, ve skromné míře i jinými kyselinami (jantarovou), které jsou též produkty metabolismu a též z dusíkatých látek, zvl. štěpením bílkovin, peptonů na aminokyseliny. I když kvasinky použijí dusík ke stavbě vlastní bílkoviny těla, zůstávají v kvasném prostředí odpovídající organické kyseliny.

Přírůstek kyselosti i koncentrace vodíkových iontů ukazuje nejlépe tabulka 3.

Tabulka 3.

	titrační kyselost	pH
sladká zápara bramborová nasazení	0,2	5,4
kvasící zápara po 1 hod. kvašení	0,25—0,3	5,2—5,3
kvasící zápara po 48 hod. kvašení	0,5	4,8
kvasící zápara po 72 hod. kvašení	0,5	4,6
	0,6	4,5

Z tabulky je dobře patrné, že největší pokles pH hodnoty se jeví v prvním dnu kvašení. Tento pokles do 0,5 pH hodnoty je normální v důsledku silné tvorby kyseliny uhlíčné. V dalších dnech kvašení úbytek pH hodnoty má být již co nejmenší a nemá přesáhnout hranici pH 4,5, neboť potom je to důkazem silnějšího rozmnožení infekčních mikro-

organismů, zvláště bakterií octových. To má za následek nejen zhoršení podmínek pro činnost kvasinek, ale i nepříznivé pH pro činnost amyláz (ty se nižším pH poškozují nebo dokonce ničí) a tak nemůže dojít k studenému docukřování zbývajících dextrinů, což má vzápětí vyšší zdánlivý prokvas a také podstatně nižší výtěžky alkoholu.

Při destilaci zralých zápar nedochází již k velkému posunu koncentrace vodíkových iontů, jednalo-li se o zápary vyrobené ze zdravé suroviny. Jen v případě většího obsahu těkavých kyselin (zvl. octové), které unikají s destilátem, lze zjistit pH hodnotu výpalků o něco vyšší než u zralé zápary. Je samozřejmé, že v rektifikační koloně těkavé kyseliny, odcházející s lihovými parami, zvyšují korozi destilačních aparátů. Vyrobené výpalky mají být co nejdříve zkrmeny, neboť ač jsou technicky sterilní, neodbornými zásahy mohou být infikovány a mohou dodatečně zkysat, čímž pH hodnota dále klesne. Aby při zkrmování kyselých výpalků nedocházelo k poruchám zažívání, je prospěšné přidavkem plavené křídly upravit koncentraci vodíkových iontů u takových výpalků na pH 4,5.

Z uvedeného je zřejmé, že kontrola a úprava koncentrace vodíkových iontů je velmi důležitá a že je opravdu již nutné, aby stálá kontrola pH hodnoty trvale zakotvila mezi běžná provozní stanovení, jak je to již i v jiných příbuzných průmyslech.

#### Literatura:

1. Hoppe V.—Eckert K.: Die Wasserstoffionenkonzentration in der Brennerei, (*Die Branntweinwirtschaft* [1951], č. 4, 65—68.)
2. Konovalov F. A.: Vliv některých antiseptik na amylolytickou aktivitu sladu, (*Mikrobiologia* [1953], č. 22, 689—694.)
3. Zelenka S.: Biologická kontrola zikvasů zemědělských lihovarů v kampani 1939—40, (*Bramborářství a průmysl*, [1940], 47—49.)
4. Zelenka S.: Provozní vody zemědělských lihovarů a jejich zlepšování, (*Bramborářství a průmysl* [1940], 133—138.)
5. Zelenka S.: Výběr kvasničných odrůd pro kvasný průmysl, (*Sbírky odborných prací výzkumných ústavů bramborářských v H. Brodě č. 19, 1942.*)