

Vztah polyfenolů k důležitým analytickým kritériím sladu

II. část — Experimentální práce

PHMr. HANA VRTĚLOVÁ - Dr. ALICE DOLEŽALOVÁ, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, pracoviště Brno

663.439.1:547.56

Na základě předešlé práce, v níž jsme sledovali metodiku stanovení tanoidů a polyfenolů, pokračovali jsme ve sledování obsahu těchto látek tak, aby byla vyjasněna otázka jejich vlivu na kvalitu ječmene a jeho zpracování na slad. Protože jsou polyfenoly, hlavně jejich část srazitelná polyvinylpyrrolidonem — tanoidy, v přímém vztahu k bílkovinám a jsou rovněž závislé na stupni rozluštění bílkovin při sladování, rozdělili jsme práci:

1. na sledování polyfenolů v ječmenech se stoupajícím obsahem bílkovin,
2. sledování polyfenolů v různém stupni rozluštění sladu,
3. ovlivnění polyfenolů pěstebním místem a odrůdou.

1. Sledování polyfenolů v ječmenech se stoupajícím obsahem bílkovin

Byla vybráno 16 ječmenů odrůdy Diamant s obsahem bílkovin od 9,6 do 13,8 %. V tabulce 1 jsou seřazeny ječmeny podle stoupajícího obsahu bílkovin. Závislost tanoidů na bílkovinách je naprostě jasná. Celkové polyfenoly rovněž klesají se stoupajícím obsahem bílkovin. Vzhledem k obsahu tanoidů je tu jen mírná spojitost vzájemných vztahů, která spíše souvisí se vztahem k bílkovinám. Je však pravděpodobné, že na extrémně vysokém nebo nízkém obsahu by se vzájemná souvislost porovnala lépe.

Tabuľka 1. Ječmeny se stoupajícím obsahem bílkovin

Vzorek	Bílkoviny [%]	Tanoidy [mg %]	Polyfenoly [mg/l]	Tvrdost [jedn.]
1	9,6	23	124	590
1a	9,8	25	120	582
2	10,2	22	102	590
2a	10,5	22	118	584
3	10,6	19	124	586
3a	10,8	20	122	590
4	11,2	19	122	624
4a	11,4	16	110	628
5	11,7	17	130	640
5a	12,0	15	116	652
6	12,3	15	104	628
6a	12,7	13	102	656
7	13,0	14	106	669
7a	13,4	10	106	680
8	13,8	10	94	663
8a	13,8	10	96	668

Rovněž tvrdost, i když poněkud kolísá, má stoupající tendenci. Je však ovlivněna i jinými faktory (plucha, tvar zrna, způsob dozrávání aj.), avšak lze říci, že i obsah bílkovin je jedním z nich.

Seřazení tanoidů podle stoupajícího obsahu bílkovin u ročníků 1971, 1972 a 1974 (tab. 2) ukazuje, že jejich množství je silně ovlivněno ročníkem. Maximum obsahu tanoidů se pohybuje u vzorků s obsahem bílkovin kolem 10 %: rok 1971 — 47 mg%, rok 1972 — 35 mg%, rok 1974 — 25 mg%. Ročníkově se množství tanoidů pohybuje v různé výši, ale jejich pokles s rostoucím

Tabulka 2. Závislost tanoidů ječmene na obsahu bílkovin v jednotlivých ročnících

• Vzorek čís.	Bílkoviny [%]	Tanoidy [mg%]		
		1971	1972	1974
1	9,6	—	—	23
2	9,8	45	—	25
3	10,1	47	35	22
4	10,5	—	—	22
5	10,8	31	35	20
6	10,9	37	32	—
7	11,0	37	33	—
8	11,1	20	30	19
9	11,4	20	30	16
10	11,7	18	24	17
11	11,7	28	26	—
12	11,7	25	27	—
13	11,7	18	21	—
14	11,8	20	19	—
15	12,0	—	20	15
16	12,0	—	20	—
17	12,2	—	21	—
18	12,4	25	21	15
19	12,5	—	19	—
20	12,7	14	—	13
21	12,8	18	11	—
22	13,0	10	14	14
23	13,1	14	—	—
24	13,4	—	—	10
25	13,7	10	—	10

množstvím bílkovin je stejný, jen poměrné množství úbytku je řízeno ročníkem.

Ze 16 sledovaných ječmenů bylo vybráno 8 ječmenů s obsahem bílkovin stoupajícím přibližně o 0,5 % a byly zasládovány jednotným postupem. V hotových sladech jsme chtěli zachytit rozdíly analytických kritérií, ovlivněných výhradně jakostí ječmene.

Analytické hodnoty jsou shrnuty v tabulce 3. Téměř

Tabulka 3. Slady s různým druhem bílkovin

všechna analytická kritéria jsou v neprospěch stoupa-jícího obsahu bílkovin. Extrakty klesají z 80,0 na 77,1 % a to je pokles velmi výrazný. Kolbachovo číslo klesá ze 45,2 na 33,4. Tato hodnota až do obsahu bílkovin 11,5 % se udržuje na požadované hranici 38, ale potom klesá se stoupajícím obsahem bílkovin. Totéž je u RE 45 °C, který se nemění do obsahu 11,5 % bílkovin.

Pokles polyfenolů ve sladině se stoupajícím obsahem bílkovin ve sladu je stejný jako u ječmene. U sladu je závislost na bílkovinách ještě více zdůrazněna tím, že u sladů lépe rozluštičených je větší růst hodnoty polyfenolů a u hůře rozluštičených je přírůstek malý a dokonce i pokles. Hodnoty klesají ze 140 mg/l na 96 mg/l, zatímco u ječmene ze 124 mg/l na 94 mg/l.

Při hodnocení tanoidů vidíme, že nárůst při sladování je úměrný počáteční hodnotě. Rozluštění není jen podmínkou uvolnění tanoidů, ale uplatňuje se i vliv ročníku a složení polyfenolů ječmene, způsob vazby a tím uvolnění při kličení. Z tabulky 3 je rovněž vidět pokles hodnoty tanoidů s rostoucím obsahem bílkovin od 13 do 3 mg%, prakticky ve shodě s Kolbachovým číslem a RE 45 °C.

Závislost tanoidů na obsahu bílkovin byla vypočtena pořadovou korelací. Vzhledem k velkému ovlivnění tanoidů ročníkem byla vypočtena korelace pro každý ročník zvlášť.

Pro ročník 1971 — R = 0,8767 — α = 0,01 = 0,5897,
 1972 — R = 0,9365 — α = 0,01 = 0,5897,
 1974 — R = 0,9835 — α = 0,01 = 6614.

Vysoko průkazné korelační koeficienty dokazují závislost tanoidů na obsahu bílkovin.

Tabuľka 4. Analitické hodnoty liečených a z nich vyrobených sladičí rôzne rozložených

Vzorek	Extrakt [%]	Zeuk-ření [min]	Bílkovina [%]	Kolbachovo číslo	RE 45°C [%]	Dia. moh. [j.WK]	Tanoidy [mg%]	Rozdíl [mg%]	Polyfenoly [mg/l]	Rozdíl polyfenolů [mg/l]	Tvrnost [jedn.]
Diamant ječmen											
slad — 4. den	79,6	10	9,7	37,8	32,8	255	35	172	595		
5. den	81,8	10	9,2	39,2	40,1	280	38	126	— 46	311	
6. den	82,6	10	9,5	42,1	39,4	270	42	148	— 24	241	
7. den	82,0	10	9,2	41,5	44,5	280	45	150	— 22	237	
								11	132	— 40	223
Hana ječmen											
slad — 4. den	79,6	10	9,7	39,0	36,9	275	25	112	580		
5. den	80,8	10	9,4	41,0	40,4	300	28	112	0	298	
6. den	81,5	10	9,3	41,4	45,7	310	30	114	+ 2	251	
7. den	81,3	10	9,4	42,3	45,6	315	36	104	— 8	239	
							11	110	— 2	217	
Dvoran ječmen											
slad — 4. den	79,7	10	9,6	37,0	31,1	240	20	142	620		
5. den	81,4	10	9,5	40,1	36,7	275	30	136	— 6	332	
6. den	81,7	10	9,6	41,9	38,9	280	40	20	— 4	280	
7. den	81,4	10	9,2	42,5	40,3	280	38	138	+ 26	256	
							18	168	— 4	273	
KM 1192 ječmen											
slad — 4. den	76,7	10	11,2	35,8	27,5	240	18	120	640		
5. den	78,3	10	11,2	36,9	31,0	250	0	108	— 12	443	
6. den	79,0	10	10,8	38,1	32,9	265	21	3	— 14	435	
7. den	78,6	10	11,1	38,4	34,8	265	27	9	— 14	411	
							9	106	— 2	379	

2. Sledování polyfenolů v různě rozluštěných sladech

K pokusu byly vybrány 4 odrůdy (Diamant, Hana, Dvoran, KM 1192) z jednoho pěstebního místa. Sladoválo se za stejných podmínek po dobu 4, 5, 6 a 7 dnů.

V tabulce 4 jsou uvedeny analytické hodnoty ječmenů a z nich vyrobených sladů. Bílkoviny v ječmenech byly vyrovnané, jen KM 1192 měl obsah bílkovin zvýšený (11,2 %), ale ještě odpovídající požadavku na sladovnický ječmen. Obsah tanoidů byl rozdílný i při stejném obsahu bílkovin a to potvrzuje, že i odrůda se uplatňuje na výše sledované hodnoty. Rovněž u hodnot polyfenolů se uplatňuje vliv odrůdy. Vztah mezi tanoidy a celkovými polyfenoly není zřejmý.

Při hodnocení různě rozluštěných sladů vidíme, že čtyřdenní slady mají ještě všechny hodnoty snížené. Diastatická mohutnost od pátého dne zaznamenává jen malý přírůstek. Cytolytické rozluštění je tedy v pátém dnu téměř ukončeno. Extraktivnost narůstá do šestého dne, ale potom v sedmém dnu se jeví v všech sladů mírný pokles. Proteolytické rozluštění vyjádřené Kolbachovým číslem má mírnou, ale jasnou tendenci ke zvýšení a stejně tak RE 45 °C, který se zvyšuje u některých sladů výrazně (Diamant).

Celkové polyfenoly zaznamenávají proti hodnotě v ječmenu pokles; většinou je největší úbytek na počátku sladování (vylouzením při máčení), ale při klíčení se jeví mírný přírůstek.

Zvyšování hodnoty tanoidů postupuje průběžně den ze dne. Odpovídá to postupnému štěpení bílkovin, které také až do sedmého dne má tendenci zvýšení. Ve čtvrtém dnu klíčení je uvolnění tanoidů minimální. Výsledné tanoidy ve sladech, kromě KM 1192, vykazují hodnoty 46, 38, 45 mg%, tedy množství, které se velmi sobě blíží, i když tanoidy v ječmenech byly rozdílné. Tyto slady lze označit podle dřívějších výsledků za dobré rozluštěné — obsahují nad 35 mg% tanoidů. Výsledky při sledování postupného uvolňování tanoidů při klíčení ukazují, že odrůdy Diamant a Hana jeví od šestého dne jen mírný vzestup, kdežto odrůda Dvoran má den ze dne vyšší hodnotu tanoidů. To znamená, že na obsah tanoidů má vliv i odrůda. KM 1192 má podle literatury již snížený obsah tanoidů v ječmenech. Uvolňování při klíčení je opožděné a začíná až od pátého dne. Rovněž ostatní analytické znaky potvrzují, že postupující rozluštění je proti ostatním odrůdám zpozděno asi o 1 den.

Předpoklad, že ječmeny bohaté na tanoidy poskytnou i slady bohaté na tanoidy, je správný, avšak některé odrůdy ječmeny (Dvoran) zřejmě uvolňují tyto látky snadněji při sladování. Dobře rozluštěné slady mohou tedy mít vysoký obsah tanoidů, i když v původním ječmenu se pohybovaly na hranici požadavků (18 mg%).

Z hodnot Kolbachova čísla a tanoidů byla vypočtena pořadovou korelací závislost vzájemná, která je vysoko průkazná:

$$R = 0,7654 - \alpha = 0,01 = 0,6226.$$

Průkazná je rovněž hodnota RE 45 °C ve vztahu k tanoidům:

$$R = 0,5594 - \alpha = 0,05 = 0,4973.$$

3. Ovlivnění obsahu polyfenolů pěstebním místem a odrůdou

Ke sledování vlivu odrůdy na množství polyfenolů v ječmeni a sladu byly vybrány odrůdy Dvoran, Diamant, Ametyst, Favorit, Elgina, Trumpf, KM 1192 ze čtyř pěstebních míst (Věrovany, Sedlec, Nechanice, Chrlice).

Ze sledování poměru obsahu tanoidů k bílkovinám je zřejmý také vliv odrůdy. Vliv pěstebního místa je zkreslen obsahem bílkovin, na němž jsou tyto látky přímo zá-

vislé, takže pěstební místo Chrlice má nejnižší obsah tanoidů, ale také nejvyšší obsah bílkovin. Nejvyšší obsah tanoidů mají ječmeny z oblasti Sedlec a Věrovany, opět v přímém vztahu k bílkovinám. Uplatňuje se však i vliv odrůdy — KM 1192 má nejnižší a Diamant nejvyšší obsah tanoidů ve všech pěstebních místech.

Tabulka 5. Analytické hodnoty vybraných odrůd ječmenů ze čtyř pěstebních míst

Odrůda	Pěstební místo	Bílkovina [%]	Tanoidy [mg%]	Polyfenoly [mg/l]	Tvrdost [jedn.]
Dvoran	Věrovany	10,8	16	110	629
	Sedlec	10,0	18	152	483
	Nechanice	11,7	17	104	516
	Chrlice	13,8	17	104	581
Diamant	Věrovany	9,8	20	174	563
	Sedlec	8,8	19	176	467
	Nechanice	10,6	18	134	437
	Chrlice	13,6	17	124	534
Ametyst	Věrovany	10,0	18	142	596
	Sedlec	9,6	18	172	529
	Nechanice	11,0	19	124	513
	Chrlice	14,0	16	110	595
Favorit	Věrovany	9,8	17	142	581
	Sedlec	9,8	18	162	500
	Nechanice	11,6	16	106	507
	Chrlice	13,8	16	122	540
KM 1192	Věrovany	9,9	14	106	657
	Sedlec	10,6	15	124	588
	Nechanice	11,0	12	120	509
	Chrlice	14,2	10	112	613
Elgina	Věrovany	9,8	20	124	513
	Sedlec	10,5	18	124	455
	Nechanice	11,0	17	122	472
	Chrlice	13,2	16	96	510
Trumpf	Věrovany	9,8	15	112	549
	Sedlec	10,2	18	140	498
	Nechanice	11,6	15	130	509
	Chrlice	13,8	12	96	552

Tabulka 6. Analytické hodnoty sladů vybraných odrůd ze čtyř pěstebních míst

Odrůda	Pěstební místo	Ex-trakt [%]	Kolbachovo číslo	RE 45°C [%]	Tanoidy [mg%]	Polyfenoly [mg/l]
Dvoran	Věrovany	80,7	40,8	40,6	24	126
	Sedlec	81,7	45,0	41,5	28	122
	Nechanice	80,7	43,3	41,6	23	92
	Chrlice	79,3	39,1	38,0	22	90
Diamant	Věrovany	82,7	46,2	38,7	28	174
	Sedlec	83,0	46,4	42,8	31	172
	Nechanice	81,1	44,2	41,7	28	128
	Chrlice	81,0	41,6	41,0	25	112
Ametyst	Věrovany	82,1	43,9	35,6	29	148
	Sedlec	82,0	43,2	37,6	28	152
	Nechanice	81,3	44,1	36,4	29	114
	Chrlice	80,5	40,2	40,1	24	74
Favorit	Věrovany	82,2	45,2	39,4	29	122
	Sedlec	82,3	40,3	38,9	26	142
	Nechanice	80,6	37,9	36,6	26	114
	Chrlice	80,1	40,8	44,0	24	96
KM 1192	Věrovany	79,0	40,7	37,8	24	122
	Sedlec	78,5	36,8	32,9	24	114
	Nechanice	78,0	34,7	34,6	20	108
	Chrlice	76,7	34,2	32,8	10	70
Elgina	Věrovany	81,0	41,8	37,2	26	128
	Sedlec	82,1	43,7	39,7	24	110
	Nechanice	80,8	44,8	36,8	22	110
	Chrlice	80,0	38,7	38,4	20	88
Trumpf	Věrovany	83,1	40,8	39,6	25	—
	Sedlec	82,8	44,2	40,2	28	114
	Nechanice	81,0	44,7	43,1	25	128
	Chrlice	79,9	40,3	39,3	20	96

Celkové polyfenoly jeví zřejmý pokles se stoupajícím obsahem bílkovin. Z tabulky 5 lze usoudit, že jsou ovlivněny pěstebním místem, protože jednoznačně nejnižší

jsou v Chrlicích, ovšem je třeba uvažovat obsah bílkovin. Nejvyšší jsou v Sedlci. Vliv odrůdy není tak výrazný, odrůda Diamant má hodnoty nejvyšší.

Při hodnocení sladů (tab. 6) byla vzata v úvahu všechna důležitá kritéria, která mohou být ovlivněna vztahem bílkoviny — tanoidy. Nejvyšší extrakty byly v pěstebním místě Sedlec, kde byl nejnižší obsah bílkovin, tvrdost a nejvyšší obsah tanoidů. Nejnižší extrakty byly v Chrlicích, kde opět byl nejvyšší obsah bílkovin a nejnižší obsah tanoidů. Vysoké extrakty měly všechny ječmeny diamantové řady. Odrůda Trumpf se vyznačuje vysokými extrakty, avšak jeví silný pokles extraktu se zvyšujícím se obsahem bílkovin, zatímco Diamant i při vyšším obsahu bílkovin dává příznivý extrakt.

Na hodnotě Kolbachova čísla lze zcela jasné vidět, že vztah mezi obsahem bílkovin a Kolbachovým číslem nebo tanoidy a Kolbachovým číslem je zkreslen v odrůdách pěstebního místa a v pěstebních místech odrůdu.

Pro celkové hodnocení lze říci, že je-li určitý znak ovlivněn těmito faktory (bílkoviny, pěstební místo, odrůda, sladování) a není-li z nich jeden výrazně dominující, jsou závěry velice obtížné. Na základě našich výsledků pokládáme za nejdůležitější faktor bílkoviny, který ovlivňuje výsledky rozluštění, snižuje nebo zvyšuje kvalitu odrůdy a rovněž narušuje ltv pěstebního místa. Je samozřejmé, jak naše výsledky ukazují, že i ostatní faktory se podílejí značnou měrou, ale všechny jsou závislé na obsahu bílkovin.

Vrtělová, H. - Doležalová, A.: Vztah polyfenolů k důležitým analytickým kritériím sladu. Kvas. prům. 22, 1976, č. 4, s. 73—76.

V experimentální části se sledoval vliv obsahu bílkovin, rozluštění, pěstebního místa a odrůdy na obsah polyfenolů a tanoidů. Závislost tanoidů na bílkovinách v ječmenu byla vypočtena pořadovou korelací. Byly zjištěny vysoce průkazné korelační koeficienty pro několik ročníků. Obsah polyfenolů je rovněž závislý na bílkovinách.

Během rozluštování postupuje uvolňování tanoidů ve shodě s ostatními analytickými kritériemi, především s Kolbachovým číslem a RE 45 °C. Obsah polyfenolů při máčení klesá, avšak při klíčení se jejich podíl zvyšuje. Konečná hodnota je proti ječmenu nižší.

Vliv odrůdy a pěstebního místa na polyfenoly a tanoidy je zkreslen agrotechnikou, tím tedy obsahem bílkovin, rozluštěním a ročníkem. Našimi pokusy byly získány základní údaje o polyfenolových látkách a jejich vztazích k některým kritériím jakosti, čímž se rozšířily charakteristiky našich odrůd.

Вртевова, Г. — Долежалова, А.: Влияние полифенолов на критерии, характеризующие свойства солода Квас. прум., 22, 1976, № 4, стр. 73—76.

Приведены результаты изучения влияния содержания белковых веществ, растворения солода, района происхождения ячменя и его сорта на содержание полифенолов и танноидов. Расчеты и получение корреляции доказывают взаимозависимость между содержанием белковых веществ и танноидов. Год сбора ячменя на эту зависимость не влияет. Белковые вещества также влияют на содержание полифенолов.

В процессе растворения солода наблюдается выделение танноидов в соответствии с происходящими изменениями аналитических критериев, главным образом числа Колбаха и РЕ 45 °C. Содержание полифенолов

в ходе замочки уменьшается, но в период проращивания снова увеличивается. В результате в солоде меньше полифенолов чем в ячменi.

Влияние сорта ячменя и района его происхождения на полифенолы и белковые вещества определить очень трудно, так как его невозможно отделить от влияния агroteхники, содержания белковых веществ, растворения и года сбора. В результате работ авторов была установлена закономерность между содержанием полифенолов и показателями качества пивоваренного ячменя для всех разводимых в Чехословакии сортов.

Vrtělová, H. — Doležalová, A.: Effects of Polyphenols Upon Analytic Criteria Evaluating Quality of Malt Kvas. prům. 22, 1976, No. 4, pp. 73—76.

A series of experiments has been carried out to study the effects of albumen content, barley modification, variety of barley and local soil and climatic conditions upon the content of polyphenols and tannoids. Tannoids-albumins relationship for barley was calculated by applying correlation calculus. Very significant correlation coefficients have been found for barley of several different harvest years. The content of polyphenols depends also on the content of albumins.

During modification process tannoids are liberated and simultaneously some other analytic criteria are influenced, especially the Kolbach number and RE 45 °C. Through steeping the content of polyphenols is reduced whereas sprouting has contrary effects. The final percentage is lower than in barley.

What effects can be attributed to variety of barley and region of its origin, is difficult to trace, because of such factors as cultivating methods, content of albumins, modification process and harvest year. Our experiments provided basic information on polyphenols and their relationship to other quality criteria. The properties of barley varieties grown in Czechoslovakia are now better known.

Vrtělová, H. — Doležalová, A.: Beziehung der Polyphe-nole zu den wichtigen analytischen Kriterien des Malzes. Kvas. prům. 22, 1976, No. 4, S. 73—76.

In dem experimentalen Teil der Arbeit wurde der Einfluß des Eiweißgehaltes, der Auflösung, des Anbauortes und der Sorte auf den Gehalt an Polyphenolen und Tanoiden verfolgt. Die Abhängigkeit der Tanoiden von den Eiweißstoffen der Gerste wurde mittels Reihenfolgekorrelation errechnet. Es wurden Korrelationkoefizienten von hoher Beweiskraft für mehrere Jahrgänge ermittelt. Auch der Polyphe-nolegehalt ist von den Eiweißstoffen abhängig.

Im Verlauf der Auflösung schreitet die Freisetzung der Tanoiden vor, und zwar parallel mit den Änderungen der übrigen analytischen Kriterien, vor allem der Kolbachzahl und RE 45 °C. Der Polyphe-nolegehalt sinkt während des Weichens ab, im Verlauf der Keimung steigt ihr Anteil an. Der Endwert ist im Vergleich mit der Gerste niedriger.

Der Einfluß der Gerstensorte und des Anbauortes auf die Polyphe-nole ist durch die Agrotechnik, also den Eiweißgehalt, die Auflösung und den Jahrgang entstellt. Aufgrund der durchgeföhrten Versuche wurden Grundangaben über die Polyphe-nolstoffe und ihre Beziehungen zu den Qualitätskriterien gewonnen, wodurch die Charakteristik der tschechoslowakischen Braugerstensorten ergänzt wurde.