

Mgr inż. Aneta PATER¹

Dr inż. Marek ZDANIEWICZ¹

Dr inż. Monika CIOCH-SKONECZNY¹

Dr hab. Robert DULIŃSKI²

¹Katedra Technologii Fermentacji i Mikrobiologii Technicznej

²Katedra Biotechnologii Żywności

Wydział Technologii Żywności

Uniwersytet Rolniczy w Krakowie

METODY REGULACJI PH ZACIERU SŁODOWEGO I ICH WPŁYW NA JAKOŚĆ ORAZ PRZEBIEG WYTWARZANIA BRZECZKI PIWNEJ[®]

Different methods of mash pH adjustment and its influence on the quality of wort and brewing process performance[®]

Badania zostały sfinansowane z dotacji celowej na naukę przyznanej przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Słowa kluczowe: pH, brzeczka, zacier, zakwaszanie, brzeczka kwaśna.

W dzisiejszych czasach naturalność podczas produkcji napojów stanowi jeden z najbardziej popularnych trendów obserwowanych na rynku żywności. Konsumenci oczekują, że piwowarzy/technologzy swoją pracą, bez stosowania sztucznych dodatków, zagwarantują wysoką jakość gotowego produktu. Chęć wytwarzania piwa wysokiej jakości, z możliwie ograniczoną ilością trudności technologicznych, wymusza na piwowarach bliższe przyjrzenie się zachodzącym procesom biochemicznym, m.in. podczas zacierania. W związku z powyższym, chcąc usprawnić proces oraz poprawić jego wydajność, zasadnym wydaje się stosowanie metod korygujących pH środowiska w kierunku optimum działania istotnych enzymów. Wspomnianą regulację pH można uzyskać na drodze dodatków kwasów mineralnych, organicznych lub też zgodnie z prawem czystości (niem. Reinheitsgebot) poprzez stosowanie naturalnej brzeczki zakwaszonej bakteriami kwasu mlekowego (ang. sour wort).

Uzasadnieniem podjętego tematu jest niewielka ilość kompleksowych porównań różnych sposobów regulacji pH zacieru słodowego w związku z pojawiającymi się na rynku nowymi produktami jakimi są brzeczki kwaśne. Przedstawiony temat badań jest istotny w dzisiejszych czasach, ze względu na ciągle rosnące zainteresowanie przemysłem browarniczym oraz powstawanie nowych browarów deklarujących naturalność swoich produktów. W artykule przedstawiono wyniki badań (czas scukrzania, ekstrakt, pH, barwa, mętność) brzeczek otrzymanych z dodatkiem różnych środków obniżających pH w porównaniu z próbą kontrolną (brzeczka wyprodukowana ze słodu jęczmiennego i wody bez dodatku czynnika zakwaszającego).

Key words: pH, wort, mash, acidification, sour wort.

Today, using natural processes during beverage production is one of the most popular trends observed on the food market. Consumers expect brewers/technologists to produce beverages without using artificial additives, to guarantee the quality of the finished product. The desire to produce high quality beer with limited technological problems forces brewers to take a closer look at the mechanisms of biochemical processes which take place during brewing. To improve the process performance and its efficiency, it seems reasonable to use methods to mash pH adjustment in the direction of the optimum activity of essential enzymes. The pH adjustment can be obtained by addition of mineral/organic acids or in accordance to the purity law (Reinheitsgebot) by adding Sour Wort.

The aim of the work was to compare different methods of mash pH regulation. The study presents the results of analysis: saccharification time, extract, pH, color and turbidity of different worts obtained with the addition of various pH lowering agents, compared to the reference sample (wort made from barley malt and water without the addition of an acidifying agent)

WPROWADZENIE

Zacieranie należy do jednego z pierwszych i najważniejszych etapów wytwarzania piwa. Podczas niego, ześrutowane ziarno słodu jest mieszane z wodą o odpowiedniej temperaturze, a następnie całość mieszaniny zostaje podgrzana do temperatury optimum działania poszczególnych enzymów. Wiadomym jest, że na aktywność enzymatyczną duży wpływ ma zarówno temperatura, jak i pH środowiska [8]. W piwowarstwie bardzo dużo uwagi poświęca się właściwemu profilowi temperatury zacierania, skutkuje to uzyskaniem odpowiedniej ilości ekstraktu oraz pełni smakowej piwa. Ze względu na różne umiejscowienie browarów (należących nawet do tej samej grupy kapitałowej) jakość wody do produkcji piwa uzależniona jest od lokalizacji zakładu. W związku z powyższym, wartość pH zacierów w poszczególnych browarach będzie znacząco się różniła, wielokrotnie przyjmując wartości powyżej optimum enzymów amylolitycznych. Przed przystąpieniem do procesu zacierania bardzo ważne jest zbadanie twardości wody, czyli określenie zawartych w niej związków, głównie wapnia i magnezu [1]. Wykorzystanie wody o wysokiej twardości przemijającej (duża zawartość węglanów i wodorowęglanów wapnia lub magnezu) podczas produkcji może przyczynić się do wzrostu pH. Korzystne kwaśne sole pochodzące ze słodu zamieniane są przez węglany w sole zasadowe. Następuje wyługowanie garbników z łuski ziarna, powodując nieprzyjemną cierpkosć i goryczkę w piwie, większą mętność, wydłużoną filtrację oraz obniżenie wydajności warzelni [9]. Chcąc umożliwić poprawę działania enzymów niezbędnych podczas zacierania, a tym samym poprawić jakość brzezki lub/i opłacalność produkcji coraz częściej prowadzi się różnymi sposobami regulację pH zacieru.

Odpowiednio dobrana wartość pH podczas zacierania dla α i β – amylazy (pH 5,5 do 5,6), może przyczynić się do podniesienia zawartości otrzymanego ekstraktu w odniesieniu do zacierania w środowisku o wyższym pH. „Normalne” (bez korekty) pH zacierów wynosi – w zależności od składu wody i słodu – od 5,6 do 5,9. Takie pH nie jest korzystne dla uzyskania wydajnego procesu hydrolizy podczas zacierania [11]. Wartość pH powyżej 5,6 powoduje zahamowanie aktywności enzymów proteolitycznych, tym samym obniżenie rozkładu hydrolitycznego białek. W warunkach tych działają słabiej glukanazy oraz fosfatazy, wydłużony zostaje również czas filtracji ponieważ brzezka charakteryzuje się większą lepkością [6]. Przy zapewnieniu odpowiednich warunków enzymy zawarte w słodzie, w zależności od stopnia rozluźnienia ziarna, mają dostęp do zawartych w skrobi łańcuchów amylozy i amylopektyny co ułatwia im ich rozkład do maltozy, maltotriozy i dekstryn. Składniki te są niezbędne do prawidłowego przeprowadzenia późniejszego procesu fermentacji brzezki piwnej, czego rezultatem jest otrzymanie dobrej jakości piwa [15].

Znajomość mechanizmów działania enzymów oraz ich kontrola umożliwia sterowanie zachodzącymi procesami oraz wpływanie na wyróżniki jakościowe, ściśle związane z działalnością enzymów endogennych. Do wspomnianych wyróżników należą m.in. fermentowalność, filtrowalność, klarowność, piana oraz smak piwa [2].

Głównym celem badań, prezentowanych w artykule jest analiza porównawcza metod umożliwiających obniżenie wartości pH zacieru słodowego. Sprawdzone zostały

korzyści i wady metod naturalnych oraz chemicznych regulacji pH w zależności od właściwości buforujących zacieru.

METODYKA

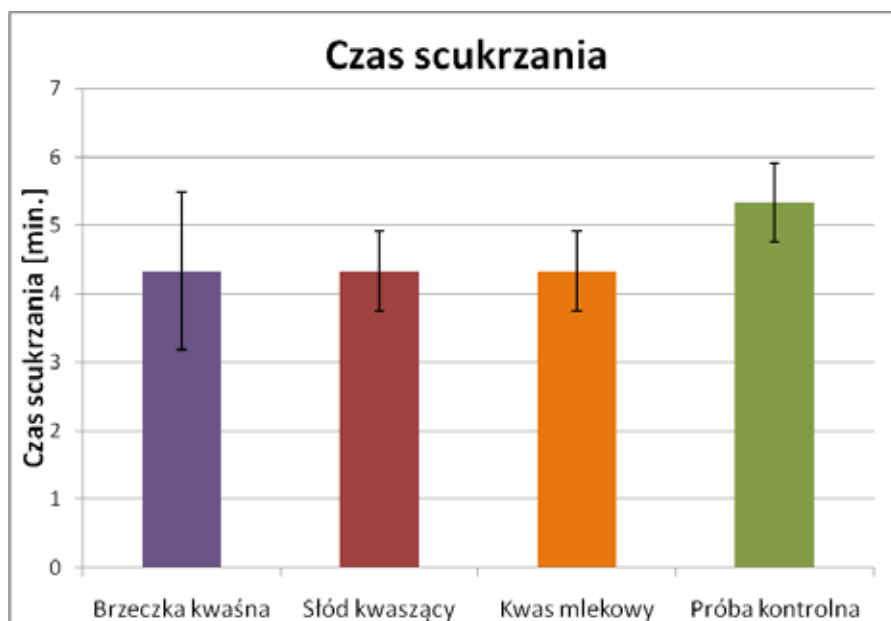
Materiał doświadczalny stanowiły brzezki wyprodukowane ze słodu pilzneńskiego i wody z odpowiednim dodatkiem podczas zacierania: brzezki kwaśnej (2 cm³), słodu kwaszącego (2,5g) oraz kwasu mlekowego (0,1 cm³), w celu obniżenia pH zacieru. Próbę kontrolną stanowiła brzezka wyprodukowana 100% ze słodu pilzneńskiego i wody. Badania przeprowadzono w minimum 3 powtórzeniach dla każdego wariantu. W celu określenia istotności uzyskanych wyników, użyto testu ANOVA dla prób niezależnych korzystając z programu Statistica 13.1.

Do wstępnej obróbki mechanicznej ziaren wykorzystano śrutownik automatyczny. Poszczególne zacierania w aparacie zaciernym przeprowadzono z dodatkiem wody destylowanej. Brzezki zacierano metodą kongresową zgodnie z metodyką [EBC 4.5.1].

Słód zmielono w porcjach po około 55 g w młynku laboratoryjnym typu WŻ-1 przez 3 sekundy. Uzyskaną śrutę przesypany do zlewki – łącznie 4 porcje. Odważono odpowiednią ilość surowców – śrutę słodowej i słodu kwaszącego (2,5 g) – do osuszonych kubków zaciernych. Następnie przygotowano aparat zacierny 1 – CUBE: napełniono go wodą i podgrzano do 45°C. Gdy temperatura wody w aparacie osiągnęła 45°C, umieszczono w nim kubki zacierne z surowcami przeznaczonymi do zacierania. Następnie włączono mieszadła i do każdego z naczynek dolano 200 ml wody destylowanej uprzednio podgrzanej do 45°C, a także (odpowiednio do prób) określoną ilość brzezki kwaśnej (2 cm³) i kwasu mlekowego (0,1 cm³). Rozpoczęto zacieranie i prowadzono je w tej temperaturze przez 30 minut. Po tym czasie temperatura automatycznie zaczęła wzrastać z prędkością około 1°C/min., aż do osiągnięcia 70°C. Gdy temperatura zacierania osiągnęła 70°C, do każdego zacieru dodano 100 ml wody destylowanej o temperaturze 70°C. Zacieranie prowadzono w temperaturze 70°C przez godzinę. Po upływie tego czasu naczynka z zacierami schłodzono do temperatury 20°C. Każdy z zacierów dopełniono wodą destylowaną do 450 g, przesączono i poddano dalszym analizom.

WYNIKI

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki uzyskanych czasów scukrzania dla poszczególnych zacierów z dodatkiem: brzezki kwaśnej (2 cm³), słodu kwaszącego (2,5 g), kwasu mlekowego (0,1 cm³) oraz brzezki wyprodukowanej z udziałem 100% słodu jęczmiennego (próbę kontrolną). Według normy PN-A-79083-6:1998 [13] czas scukrzania brzezki nie powinien przekroczyć 20 minut. Jak można zauważyć otrzymane wyniki w każdym wariancie są znacznie niższe (< 20 minut) co świadczy o wysokiej aktywności enzymatycznej słodu wykorzystanego do produkcji brzezki piwnej. Czas scukrzania, w próbie kontrolnej (5,3 min.) jest nieznacznie wyższy w porównaniu z próbami do których wprowadzono odpowiednie modyfikacje: brzezka kwaśną (4,3 min.), słód kwaszący (4,3 min.) i kwas mlekowy (4,3 min.). Uzyskane różnice pomiędzy próbami nie są jednak istotne statystycznie. Obniżone pH



Rys. 1. Czas scukrzania otrzymanych brzeczek ($p < 0,05$, grupy homogenne oznaczono tymi samymi literami).

Fig. 1. Time of saccharification of received worts ($p < 0,05$, the same letter indicates statistically insignificant differences).

Źródło: Badania własne

Source: The own study

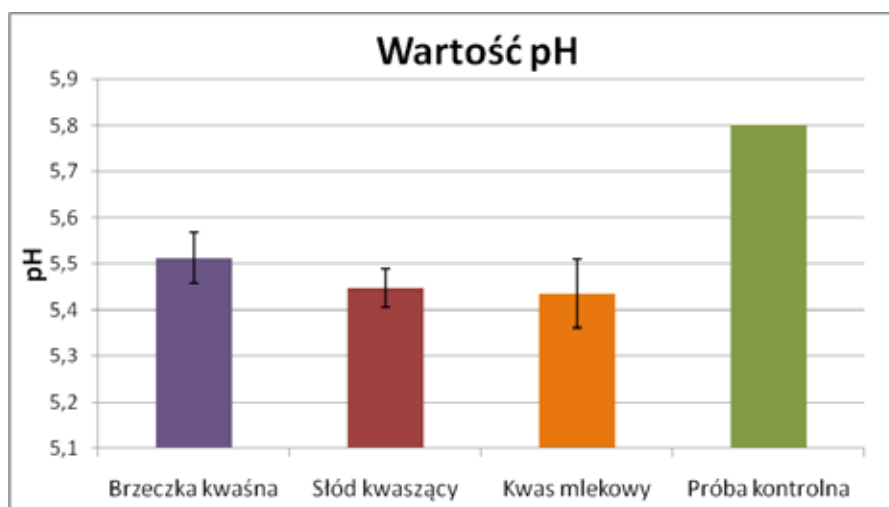
może przyczynić się do szybszej pracy enzymów amylolitycznych odpowiedzialnych za rozkład skrobi do cukrów fermentujących. Parametr ten jest jednym z czynników podczas produkcji brzeczki piwnej decydującym o możliwości rozpoczęcia kolejnego etapu jakim jest filtracja zacieru. Krótszy czas scukrzania niesie ze sobą zmniejszenie ilości pobranej energii potrzebnej do przeprowadzenia całego procesu, a co za tym idzie zwiększenie opłacalności produkcji [3].

Na rysunku 2 przedstawione zostały wartości pH uzyskanych brzeczek. Do regulacji pH zacieru zastosowano dodatek kwasu mlekowego w ilości $0,1 \text{ cm}^3$, brzeczki kwaśnej 2 cm^3 oraz słód kwaszący jako 5% całości zasypu. Wartość pH zacieru ze względu na współdziałanie czynnego pH soli wapnia i magnezu w wodzie zawiera się w przedziale od 5,6 do 5,8, co znalazło swoje odzwierciedlenie w przypadku wyniku uzyskanego dla brzeczki niezakwaszonej (5,8). W literaturze znaleźć można informacje, że szereg procesów i zmian przebiega znacznie lepiej i szybciej przy niższej wartości pH [8]. Obniżenie pH poprzez dodatek do zacieru kwasów mineralnych lub innych czynników zakwaszających poprawia działanie enzymów, gdyż większość z nich jest bardziej aktywna w środowisku kwaśnym. Jak można zauważyć na rys. 2. odpowiedni dodatek wyżej wymienionych surowców przyczynił się do prawidłowego obniżenia wartości pH. Otrzymane wartości pH w przypadku słodu kwaszącego (5,45 pH), kwasu mlekowego (5,44 pH) oraz

brzeczki kwaśnej (5,51 pH) nie różnią się pomiędzy sobą w sposób istotny statystycznie, co dowodzi dobrze dobranej dawki danego czynnika celem obniżenia wartości pH. Warto podkreślić, że w przypadku wyznaczania wspomnianej dawki brano pod uwagę sprawdzoną uprzednio buforowość zacierów.

Brzeczki otrzymane z dodatkiem słodu kwaszącego (2,9 j. EBC) i kwasu mlekowego (3,1 j. EBC) odznaczały się istotnie jaśniejszą barwą w porównaniu z próbą kontrolną (3,9 j. EBC) – rys. 3. Jak podaje literatura ciemniejsza barwa brzeczki wyprodukowanej ze słodu jasnego powinna wynosić do 7 j. EBC, browary często jednak przyjmują inne wymagania, gdzie górna granica to 5,5-6,0 j. EBC [4]. Obniżenie pH zacieru miało wpływ na zmianę barwy brzeczki. Najjaśniejszą brzeczki uzyskano poprzez dodatek 5% słodu kwaszącego (2,9 j. EBC, 5,45 pH), podczas gdy próba kontrolna wyprodukowana z zacieru niezakwaszonego (5,8 pH) odznaczała się najciemniejszą barwą (3,9 j. EBC). Prawdopodobnie różnice w próbach spowodowane były wzmożonym powstawaniem produktów reakcji Maillarda

wraz ze wzrostem wartości pH [12]. Analiza statystyczna otrzymanych wyników pozwoliła ponadto stwierdzić, że różnice w barwie pomiędzy: próbą kontrolną a próbą z dodatkiem brzeczki kwaśnej nie różniły się istotnie statystycznie. Zaistniałą sytuację można wytłumaczyć wnoszoną barwą przez brzeczki kwaśną, jej forma koncentratu o wysokim ekstrakcie ma barwę na bardzo wysokim poziomie.

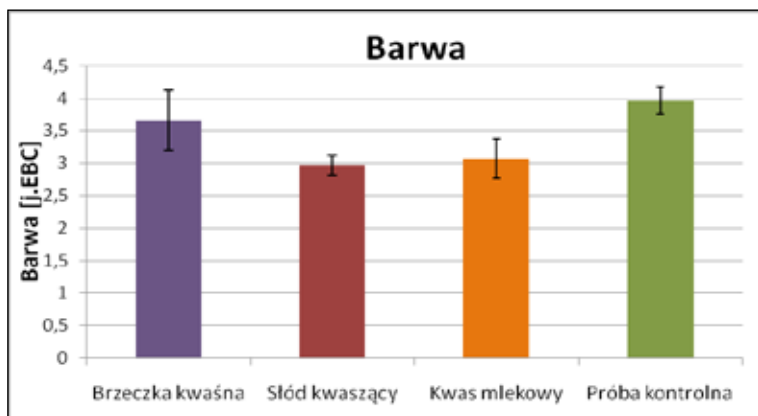


Rys. 2. Wartość pH otrzymanych brzeczek ($p < 0,05$, grupy homogenne oznaczono tymi samymi literami).

Fig. 2. pH value of received worts ($p < 0,05$, the same letter indicates statistically insignificant differences).

Źródło: Badania własne

Source: The own study

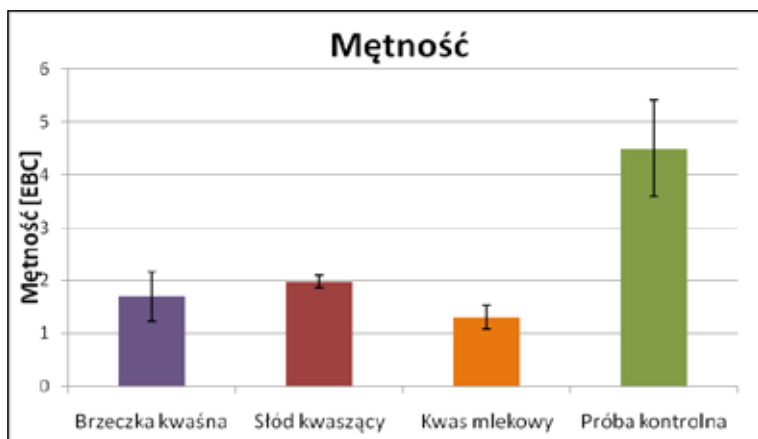


Rys. 3. Barwa otrzymanych brzeczek ($p < 0,05$, grupy homogenne oznaczono tymi samymi literami).

Fig. 3. Colour of received worts ($p < 0,05$, the same letter indicates statistically insignificant differences).

Źródło: Badania własne

Source: The own study

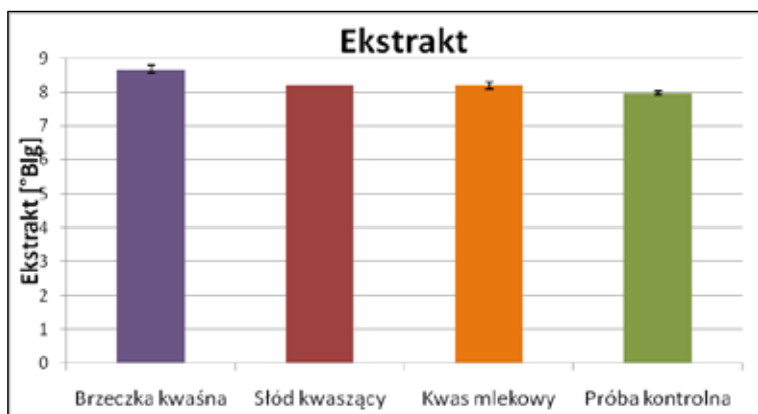


Rys. 4. Mętność otrzymanych brzeczek ($p < 0,05$, grupy homogenne oznaczono tymi samymi literami).

Fig. 4. Turbidity of received worts ($p < 0,05$, the same letter indicates statistically insignificant differences).

Źródło: Badania własne

Source: The own study



Rys. 5. Ekstrakt otrzymanych brzeczek ($p < 0,05$, grupy homogenne oznaczono tymi samymi literami).

Fig. 5. Extract of received worts ($p < 0,05$, the same letter indicates statistically insignificant differences).

Źródło: Badania własne

Source: The own study

Po przeprowadzonym etapie zacierania następuje oddzielenie wysłodzin od brzeczki w celu określenia jej składu i wyróżników jakościowych. Jednym z nich jest mętność. Na podstawie tego wyróżnika można określić klarowność uzyskanego roztworu oraz wyciągnąć wnioski na temat prowadzonej filtracji [7]. Na parametr ten wpływ mają: rodzaj użytego surowca, sposób śrutowania, przebieg zacierania, a także wysokość złoża filtracyjnego. Mętność otrzymanej brzeczki uzależniona jest także w dużej mierze od zawartości tłuszczów i kwasów tłuszczowych. Brzeczki mętne zawierają więcej kompleksów białkowych o wysokim poziomie molekularnym lub kompleksów białkowo-polifenolowych [14]. Na późniejszą mętność oraz trudności w przebiegu filtracji wpływ mogą mieć również β -glukany oraz pojawiające się siły ścinające w czasie zacierania.

Klarowność piwa można podzielić na pięć poziomów: klarowny ($< 8,75$ EBC), prawie klarowny (8,75-17,25 EBC), lekko zamglony (17,25-34,5 EBC), mglisty (34,5-69 EBC) i bardzo zamglony (> 69 EBC) [15]. Na rysunku 4 przedstawiono wyniki zmętnień otrzymanych brzeczek. Wszystkie uzyskane wyniki mieszczą się w pierwszym poziomie klarowności, co świadczy o wysokiej jakości wyprodukowanej brzeczki oraz dobrze przeprowadzonym etapie filtracji. Największy wpływ na mętność miał dodatek kwasu mlekowego (1,3 EBC) w porównaniu z próbą kontrolną (4,76 EBC).

Ekstrakt brzeczki jest to ilość składników (o ciężarze właściwym większym od jedności) pochodzących ze słodu, a rozpuszczonych w wodzie podczas procesu zacierania. Wartość ta wyrażana jest zazwyczaj w stopniach Plato ($^{\circ}P$) lub Ballinga ($^{\circ}Bgl$) [5]. Wydajność ekstraktu zależy w znacznej mierze od pH środowiska procesu zacierania. Potwierdzają to m.in. badania przeprowadzone przez Narziss'a [10], który stwierdził, że przy pH 5,85 wydajność ekstraktu wynosiła 81,3%, przy pH 5,6 – 81,7%, a przy pH 5,36 – 82,1%.

Na rysunku 5 przedstawione zostały wyniki ekstraktów uzyskanych brzeczek. Można zauważyć, że wraz z obniżeniem pH wzrastała ilość badanego wyróżnika. Największą wartość odnotowano w próbie z dodatkiem brzeczki kwaśnej (8,7 $^{\circ}Bgl$). Większe stężenie ekstraktu w tym przypadku spowodowane było również faktem, że sama brzeczka kwaśna zawiera pewną dodatkową ilość ekstraktu. Niemniej jednak po przeliczeniu wartości, którą wniosła skoncentrowana brzeczka, wykazać można było istotny wpływ wyłącznie obniżonego pH na podwyższenie stężenia badanego parametru. Brzeczki z dodatkiem słodu kwaszącego oraz kwasu mlekowego charakteryzowały się zawartością ekstraktu na poziomie 8,2 $^{\circ}Bgl$, także istotnie większą w porównaniu z próbą kontrolną (8,0 $^{\circ}Bgl$).

WNIOSKI

1. Dodatek czynników zakwaszających (brzeczka kwaśna, kwas mlekowy, słód kwaszący) w połączeniu ze znajomością buforowości umożliwia dokładną regulację pH zacieru i brzeczki piwnej.
2. Zakwaszenie zacierów wpływa na nieznaczne obniżenie nasycenia barwy powstających brzeczek.
3. Obniżenie pH zacieru powoduje zwiększenie wydajności zacierania bez względu na stosowaną metodę zakwaszania.
4. Zastosowanie brzeczki kwaśnej wpływa w sposób istotny na pociemnienie barwy produkowanej brzeczki oraz jej ekstraktu.

LITERATURA

- [1] **BAZA E. 1999.** „Wpływ składu chemicznego wody na proces produkcji i jakość piwa”. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo – Warzywny* 43: 35–38.
- [2] **BAMFORTH C.W. 2009.** “Current perspectives on the role of the enzymes in brewing”. *Journal of Cereal Science* 50: 353–357.
- [3] **BŁAŻEWICZ J., J. KAWA-RYGIELSKA, W. PIETRZAK, A. ARIAN. 2016.** „Przerób słodu z surowcami niesłodowanymi, a wydajność warzelnia”. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny* 9: 4–6.
- [4] **BŁAŻEWICZ J., M. LISZEWSKI, A. ZEMBLAND-GUŁA, K. KOZŁOWSKA, Ł. SZWED. 2013.** „Liczba Kolbacha jako wskaźnik wartości przetwórczej ziarna jęczmienia browarnego”. *Fragmenta Agronomica* 30(3): 45–45.
- [5] **BRIGGS D.E. 2004.** *Brewing Science and practice*. Woodhead Publishing, Cambridge: 11–14.
- [6] **GIJS L., F. CHEVANCE, V. JERKOVIC, S. COLLIN. 2002.** “How low pH can intensity β -damascenone and dimethyl trisulfide production through beer aging”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50(20): 5612–5616.
- [7] **KUHBECK F., W. BACH, M. KROTTENTHALER. 2006.** “Influence of lauter turbidity on wort composition, fermentation performance and beer quality”. *Journal of the Institute of Brewing* 112(3): 215–221.
- [8] **KUNZE W. 1999.** *Technologia piwa i słodu*. Warszawa: Wyd. Piwochmiel sp. z o.o.
- [9] **LI H., F. LIU. 2015.** “The chemistry of sour taste and the strategy to reduce the sour taste”. *Food Chemistry* 185: 200–204.
- [10] **NARZISS L. 1979.** “Bedeutung Und Beeinflussung des pH – Wertes beim Maischem”. *Brauwelt*. 5: 127–130.
- [11] **NOWAK J., M. PALUSZKIEWICZ, M. LASIK. 2009.** „Wpływ pH zacieru i brzeczki na przebieg procesu technologicznego i wybrane wyróżniki jakościowe piwa”. *Bromatologia i Chemia Kosmetyczna – XLII*, 3: 414–419.
- [12] **O'BRIEN J., P.A. MORRISSEY. 1989.** “Nutritional and toxicological aspects of the Maillard reaction in foods”. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 28(3): 211.
- [13] **POLSKA NORMA PM-A-79083-6.** Słód browarny. Metody badań. Oznaczenie zawartości ekstraktu, różnicy zawartości ekstraktów, czasu scukrzania, czasów spływu brzeczki laboratoryjnej i klarowności.
- [14] **ROYSTON M.G. 1971.** “Wort boiling and cooling. In: *Modern Brewing Technology*”. W.P.K Findlay. Ed. MacMillan Press London: 77–79.
- [15] **SPEERS R.A., J. YU-LAI, A.T. PAULSON, R.J. BTEWART. 2003.** “Effects of β -glucan shearing and environmental factors on the turbidity of wort and beer”. *Journal of the Institute of Brewing* 109(3): 236–244.