

## Účinok hydrotermických procesov na vznik hnedých farbív v sladovom kvete

ALEXANDER PRÍBELA - MÁRIA KOVÁČOVÁ - JÁN PÍRY - MARCELA SAKÁČOVÁ

**Súhrn.** Študoval sa vplyv kyslej hydrolýzy na sladový kvet. Pri tmavom sladovom kvete množstvo hnedých farebných látok stúpalo s koncentráciou  $H_3PO_4$  v rozmedzí 0,1 až 1 %. Optimálne podmienky pri kyslej hydrolýze boli 160°C, čas 0,5 h a 0,1 %  $H_3PO_4$ . Získaná farbiosť bola 2300 jednotiek EBC. Pri hydrolýze svetlého sladového kvetu sa so stúpajúcou koncentráciou  $H_3PO_4$  farbiosť lineárne znižovala, napr. pri 0,01 %  $H_3PO_4$  bola farbiosť najvyššia (3840 EBC jednotiek), optimálne podmienky 170°C, čas hydrolýzy 1,5 h. Ešte výraznejšia tvorba hnedých látok sa dosiahla pri termickej hydrolýze s vodou, kde farbiosť bola 4500 EBC jednotiek. Ukázalo sa, že na tvorbu farebných látok vplyva aj pomer tuhej vzorky k vode. Optimálny pomer bol 1:10.

Z chemického zloženia tmavého a svetlého sladového kvetu je zrejmé, že je to sekundárna surovina, ktorá predstavuje bohaté zastúpenie ako energetických, tak aj výživových zložiek [1-4].

Z toho dôvodu je sladový kvet vhodný materiál na prípravu viacerých produktov využiteľných v potravinárskom priemysle. Doteraz sa najčastejšie využíva na skrmovanie pre hospodárske zvieratá. Súčasná situácia je však taká, že napriek nízkej cene sladového kvetu je záujem - vzhľadom na platobnú neschopnosť prvovýroby - malý. Časť sladového kvetu sa granuluje a exportuje do zahraničia. Určité problémy, najmä v letných mesiacoch sú s kvalitou sladového kvetu. Keďže ide o veľmi vhodné živné médium pre mikroorganizmy, je mikrobiálna kontaminácia závislá od podmienok výroby sladu. Z toho dôvodu sa navrhuje kontrolovať sladový kvet testom toxicity [5].

---

Prof.Ing.Alexander Príbel, DrSc., Ing.Mária Kováčová, Ing.Ján Píry, Ing.Marcela Sakáčová, Katedra sacharidov a konzervácie potravín, Chemickotechnologická fakulta STU Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

Ďalšou možnosťou využitia sladového kvetu je príprava extraktu, ktorý možno pridávať do fermentačných pôd pri kultivácii kvasiniek a plesní. Zistilo sa, že prídavok sladového kvetu stimuluje produkciu enzýmov, najmä proteáz, amyláz, pektináz, ďalej antibiotík, aminokyselín (napr. L-lyzínu) a organických kyselín [6]. Pre relatívne vysoký obsah dusíkatých látok a redukujúcich cukrov ktoré možno ešte kyslou resp. enzýmovou hydrolýzou zvýšiť, je vhodnou surovinou aj na prípravu hnedých farbív [7].

V predloženej práci sa zaoberáme možnosťami zvýšenia obsahu hnedých farebných látok v tmavom sladovom kvete ako aj optimalizáciou tvorby hnedých produktov zo svetlého sladového kvetu. Nadväzujeme tak na naše predchádzajúce publikácie z tejto problematiky [8,9].

## Experimentálna časť

Na experimenty sme použili tmavý a svetlý sladový kvet odobratý zo Slovenských sladovní v Trnave. Vzorky zbavené šupiek a úlomkov sladu sme zomleli na vibračnom mlyne VM 4 typ 386.

### Kyslá hydrolýza

Vzorka tmavého sladového kvetu v množstve 2 g sa navážila do teflónovej nádoby autoklávu, zmiešala s 20 ml kyseliny fosforečnej v koncentráciách 0,1; 0,3; 0,7 a 1,1 %. Nádobka sa prikryla teflónovým vekom a vložila do autoklávu ZA-1, ktorý sa uzatvoril a vložil do termostatu. Hydrolýza sa vykonala pri 150°C. Vytemperovanie autoklávu na 150°C trvalo 1,5 h a vlastná hydrolýza 2,5 h. Autokláv sa vychladil na laboratórnu teplotu za 1 h a obsah sa kvantitatívne preniesol na Büchnerov lievnik a premýval horúcou vodou. Filtrát sa podľa potreby ešte filtroval cez fritu S4, doplnil do 100 ml odmernej banky a podľa potreby riedil. Absorbancia sa zmerala pri 450 nm proti destilovanej vode.

Závislosť množstva farebných látok v tmavom sladovom kvete od teploty sme sledovali pri teplotách 130, 140, 150, 160, 170 a 180°C, čo odpovedalo tlaku nasýtenej pary 0,275; 0,369; 0,485; 0,630; 0,808 a 1,023 MPa. Časová závislosť sa sledovala za 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 a 5,0 h. Ako optimálnu koncentráciu  $H_3PO_4$  sme zvolili 0,1 %. Postup hydrolýzy a spracovania vzorky bol zhodný s predchádzajúcim postupom.

Hydrolýza svetlého sladového kvetu sa vykonala pri koncentráciách  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,01; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5 a 0,8 %. Na 2 g svetlého sladového kvetu sa pridalo 20 ml kyseliny príslušnej koncentrácie a hydrolýza sa vykonala pri 180°C, 1,5 h temperácia a 2,5 h vlastná hydrolýza. Postup a stanovenie farbivosti bol zhodný s vyššie uvedeným spôsobom.

Za rovnakých podmienok sme vykonali hydrolýzu, pri ktorej sme ako hydrolyzačnú kvapalinu použili vodu namiesto kyseliny fosforečnej. Pomer svetlého sladového kvetu k vode sme menili v rade 1:4, 1:6, 1:8, 1:10, 1:12, a 1:14, pričom návažok bol konštantný 5 g. Optimálne podmienky pri tejto hydrolýze boli 170°C, čas 1,5 h temperácia a 1,5 h vlastná hydrolýza. Ďalšie spracovanie vzoriek a meranie farbivosti hnedých produktov sa vykonalo vyššie uvedeným postupom.

### Stanovenie farbivosti extraktov sladového kvetu

Obsah hydrolyzačných nádobiek sa preniesol na Büchnerov lievik a premýval destilovanou vodou, až kým sa extrakt nefarbil. Vzorka sa doplnila do 200 ml odmernej banky. Ak bol filtrát ešte kalný, prefiltroval sa ešte cez fritu S4. Tmavé filtráty sa podľa potreby riedili destilovanou vodou. Absorbancia sa zmerala pri 450 nm na Spekle 10. Jednotky EBC sa vypočítali podľa vzťahu:

$$\frac{A \cdot 32,08 \cdot r}{n \cdot l}$$

kde A je absorbancia nameraná pri 450 nm,

32,08 - prepočítavací koeficient,

r - stupeň riedenia vzorky,

n - návažok vzorky v g,

l - hrúbka kvety v cm.

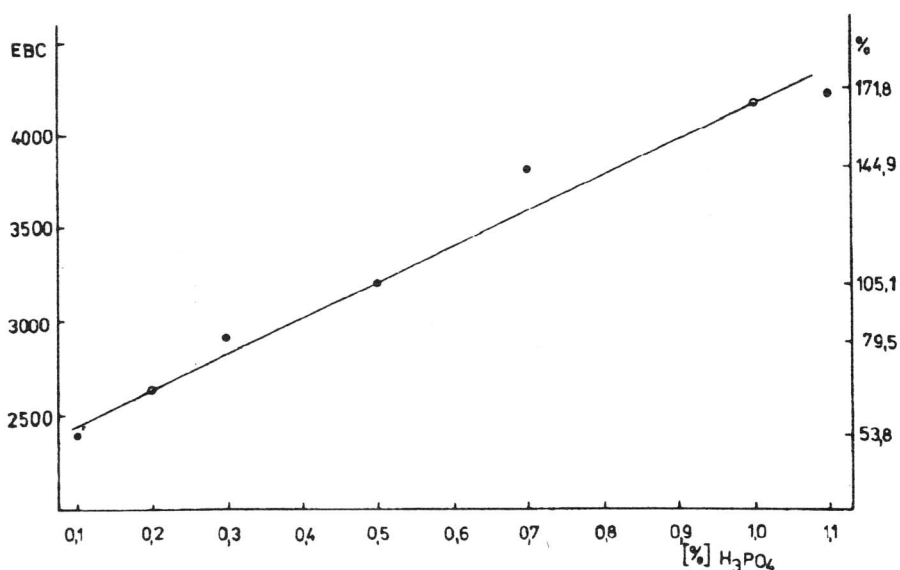
### Výsledky a diskusia

Pre výrobu hnedých, vo vode rozpustných produktov, ktoré možno využiť ako prirodzené farbivo, je výhodný najmä tmavý sladový kvet. Vzhľadom na to, že za posledné roky sa výroba tmavého piva výrazne znížila a má naďalej klesajúcu tendenciu, je aj východiskovej suroviny, tmavého slado-

vého kvetu, stále menej. Uskutočnili sme preto pokus vhodnými technologickými postupmi získať hnedé farebné látky zo svetlého sladového kvetu.

### Hydrolýza kyselinou fosforečnou

V našich predchádzajúcich pokusoch sme pri hydrolýze tmavého sladového kvetu aplikovali kyselinu fosforečnú [7]. Výsledky ukázali, že so zvyšovaním koncentrácie kyseliny sa lineárne zvyšoval obsah farebných produktov až do koncentrácie 0,1 %, ako je to zrejmé z obr.1. Pritom nárast oproti pôvodnej vzorke bol 0,72 % pri použití maximálnej koncentrácie kyseliny fosforečnej. Nárast farбивosti v tmavom sladovom kvete účinkom kyslej hydrolýzy možno vysvetliť tak, že za týchto podmienok dochádza k štiepeniu vo vode nerozpustných melanoidínov na rozpustné frakcie a výsledná hodnota farбивosti je vyššia. Praktické aspekty však ukazujú, že napriek dosiahnutým výsledkom pri vyšších koncentráciách je kyslosť zís-



Obr. 1. Nárast farбивosti v tmavom sladovom kvete (EBC) v závislosti od koncentrácie  $H_3PO_4$ .  $t = 150^\circ C$ , čas hydrolýzy - 2,5 h,  $y_1$  - EBC,  $y_2$  - % zvýšenia farбивosti oproti pôvodnej vzorke,  $x$  - %  $H_3PO_4$ .

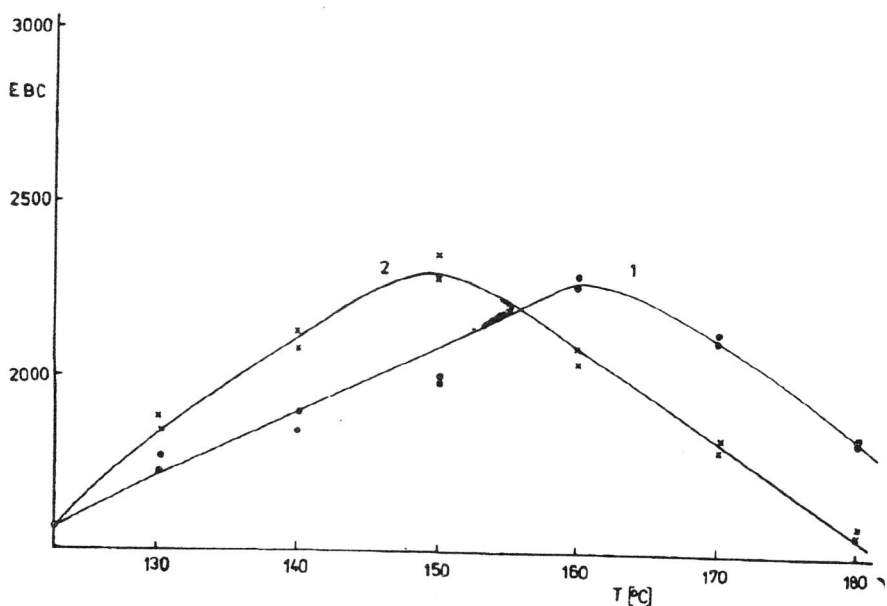
Fig. 1. Growth of colouring power in dark malt flower (EBC) in dependence upon  $H_3PO_4$  concentration.  $t = 150^\circ C$ , hydrolysis time - 2,5 hours,  $y_1$  - EBC,  $y_2$  - % of colouring power raise compared with origin sample,  $x$  - % of  $H_3PO_4$ .

kaných produktov príliš vysoká a možnosť využitia takto získaných farbív je potom limitovaná typom výrobku. Z toho aspektu je vhodná koncentrácia 0,1 %.

Ak sme sledovali závislosť tvorby farebných látok pri tejto koncentrácii od teploty, zistili sme, že za určitý čas sa dosiahne maximum farby. Napr. pri 160°C stačí k dosiahnutiu maximálneho množstva hnedých látok 0,5 h, zatiaľčo pri 150°C sa táto hodnota dosiahne za 2,5 h hydrolýzy, ako to dokumentuje obr.2.

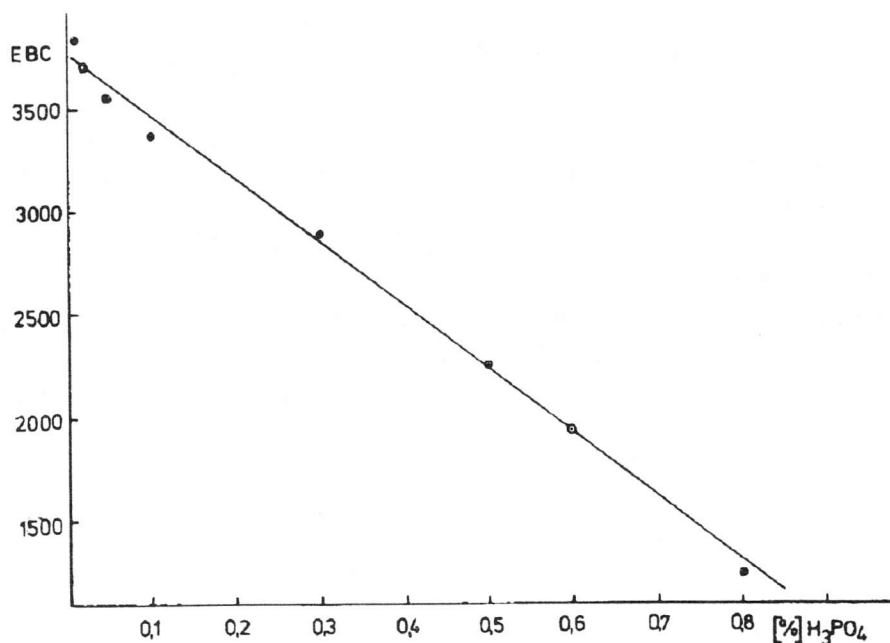
Úplne odlišný priebeh tvorby hnedých farebných látok sme zistili pri kyslej hydrolýze svetlého sladového kvetu. Tu na rozdiel od predchádzajúceho pokusu sa hodnoty farebných látok so stúpajúcou koncentráciou  $H_3PO_4$  znižovali, ako je to zrejmé z obr. 3.

Ako vidno z obr.3, najvyššia produkcia hnedých farbív sa dosiahla pri 0,01 %  $H_3PO_4$  - až 3840 jednotiek EBC, čo je až 27-násobná hodnota oproti pôvodnej vzorke (140 jednotiek EBC). Optimálne podmienky hydrolýzy pri svetlom sladovom kvete boli 180°C, čas 2,5 h. Tento zdanlivý



Obr.2. Závislosť farby tmavého sladového kvetu (EBC) od teploty pri kyslej hydrolýze.  $c(H_3PO_4) = 0,1 \%$ , 1 - čas hydrolýzy 2,5 h, 2 - čas hydrolýzy 0,5 h.

Fig.2. Dependence of dark malt flower colouring power (EBC) upon temperature during sour hydrolysis.  $c(H_3PO_4) = 0,1 \%$ , 1 - hydrolysis time 2,5 hours, 2 - hydrolysis time 0,5 hour.

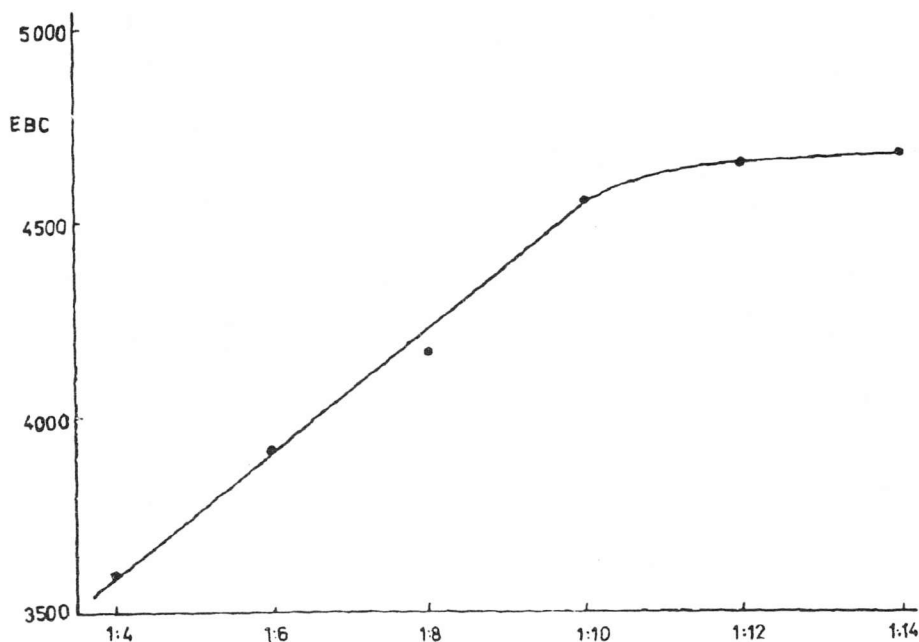


Obr. 3. Závislosť farбивosti v svetlom sladovom kvete od koncentrácie  $H_3PO_4$ .  
 $t = 180^\circ C$ , čas hydrolýzy - 2,5 h.

Fig.3. Dependence of colouring power in light malt flower upon concentration of  $H_3PO_4$ .  
 $t = 180^\circ C$ , hydrolysis time - 2,5 hours.

paradox medzi kinetikou hnedých farbív v tmavom a svetlom sladovom kvete vysvetľujeme už spomenutou hydrolýzou vo vode nerozpustných melanoidínov. Naproti tomu pri svetlom sladovom kvete sa nižšou koncentráciou  $H_3PO_4$  zvýšila hydrolýza polysacharidov (hemicelulózy a pentózy) a vzniknuté polysacharidy spolu s voľnými a hydrolýzou bielkovín uvoľnenými aminokyselinami vytvorili vhodné predpoklady pre Maillardove reakcie.

Na produkciu hnedých, vo vode rozpustných farbív, pri hydrotermickom pôsobení má vplyv aj pomer tuhého podielu ku kvapalnému. Keďže ide o hydrolytický proces, vznikajú z polymérnych látok oligo- až monomolekulové zložky sacharidov. Na hydrolýzu polysacharidov je potrebné určité množstvo vody, ktoré vstupuje do reakcie a uvoľňuje viazané sacharidové zložky. Podobne je tomu pri tvorbe aminokyselín z proteínov. Závislosť prídavku odstupňovaného množstva vody od produkcie farebných látok pri hydrotermickom procese ukazuje obr.4.



Obr.4. Zvýšenie farbivosti (EBC) v závislosti od pomeru svetlého sladového kvetu k prídavku vody pri hydrotermickom spracovaní,  $t = 170^{\circ}\text{C}$ , čas hydrolýzy - 1,5 h.

Fig.4. Colouring power raise (EBC) in dependence upon the ratio of light malt flower to water addition during hydrothermic treatment,  $t = 170^{\circ}\text{C}$ , hydrolysis time - 1,5 hours.

Z uvedenej závislosti vidno, že tvorba hnedých produktov so zvyšujúcim sa množstvom vody k množstvu svetlého sladového kvetu rastie až do pomeru 1:10 prakticky lineárne. Ďalším zvyšovaním vody je nárast hnedých produktov ešte pozitívny, ale podstatne pomalší. Vzhľadom na to, že hnedé vo vode rozpustné produkty, treba oddeliť od tuhého zvyšku a zahustiť na koncentrát, je ekonomicky výhodné podiel vodnej fázy minimalizovať pri optimálnom množstve vytvorených farbív. Tým sa zníži energia potrebná na odpar vody.

Pri hľadaní optimálnych podmienok zvyšovania tvorby hnedých farbív sme preverili možnosti vyextrahovať vo vode rozpustné látky zo svetlého sladového kvetu a potom tento extrakt hydrotermicky upraviť v autokláve pri  $170^{\circ}\text{C}$  30 min. Dosiahnutá farebná hodnota získaného produktu bola 1043 EBC jednotiek. Je to iba 23 % farebnej hodnoty oproti samotnému sladovému kvetu pri  $170^{\circ}\text{C}$ , 1,5 h (4556 EBC). Rovnako pražením svetlého sladového kvetu opakovane vlhčeného sa získalo pomerne menej farebných látok (EBC 1476).

Z uvedených postupov sa javí najvhodnejší ten, pri ktorom sa svetlý sladový kvet zahrieva pri 170°C 1,5 h (pričom čas vyhriatia na uvedenú teplotu sme počítali 1,5 h) a pomer sladového kvetu k vode bol 1:10. Farebná hodnota takto získaného produktu bola 4556 EBC jednotiek prepočítaná na 1 g suchého sladového kvetu. Pre porovnanie možno uviesť, že farbiosť tmavého sladového kvetu bez hydrolýzy sa pohybuje podľa výrobnéj šarže v medziach 2500 až 4500 jednotiek EBC. Takýmto spôsobom teda možno nahradiť tmavý sladový kvet svetlým a tým získať dobrú surovinovú základňu pre prípravu prírodných hnedých farbív, ktoré môžu nahradiť kulér používaný na prifarbovanie potravinárskych produktov.

## Literatúra

1. PRÍBELA, A. - DUBAYOVÁ, K. - LISÁ, L., Potravinárske vedy, 9, 1991, s.295.
2. NARZISS, L., Die Technologie der Malzbereitung, Stuttgart, F.Enke Verlag 1976.
3. MOŠTEK, J., Sladárství, Praha, SNTL 1975.
4. DE CLERK, J., Textbook of brewing, Vol.I, London, Chapman a.Hall, Ltd.1957.
5. SCHULTZ, I. - MOTZ, R., Veterinaarmed., 1973, s.790.
6. ILIEV, I. - ČORBANOV, B. - TODOROVÁ, V., Kvasný průmysl, 37, 1991, s.70.
7. PRÍBELA, A. - DANIŠOVÁ, C., AO č.242 234.
8. PRÍBELA, A. - PAVLOVIČOVÁ, E., Bulletin PV, 30(10), 1991, s.317.
9. PRÍBELA, A. - PAVLOVIČOVÁ, E., Bulletin PV, 31(11), 1992, s.43.

Do redakcie došlo 17.3.1993.

## The effect of hydrothermic processes on brown pigments creation in malt flower

### Summary

The effect of sour hydrolysis on malt flower was studied. The amount of brown pigments rised with the concentration of  $H_3PO_4$  from 0,1 to 1 % in dark malt flower. The optimum conditions of sour hydrolysis were: 160°C, 0,5 hour and 0,1 % of  $H_3PO_4$ . Obtained colouring power was 2300 EBC units. During light malt flower hydrolysis the colouring power derogated linearly with rising the concentration of  $H_3PO_4$ , e.i. with 0,01 %  $H_3PO_4$  was the colouring power highest (3840 EBC units), optimum conditions: temperature 170°C, time 1,5 hours. More considerable creation of brown matters was obtained during thermic hydrolysis with water where colouring power was 4500 EBC units. It was revealed that the creation of colouring matters was effected also by ratio of solid sample to water. The optimum ratio was 1:10.