

## PREKURZORY A VZNIK KOLOIDNÍHO ZÁKALU PIVA

**BLANKA KOTLÍKOVÁ, LUKÁŠ JELÍNEK,  
MARCEL KARABÍN a PAVEL DOSTÁLEK**

*Ústav biotechnologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28  
Praha 6  
kotlikob@vscht.cz*

Došlo 24.7.12, přijato 3.9.12.

**Klíčová slova:** koloidní stabilita, koloidní zákal, zákalotvorné prekurzory, bílkoviny, polyfenoly

### Obsah

1. Úvod
2. Prekurzory zákalu piva
  - 2.1. Zákalotvorné polyfenoly
  - 2.2. Zákalotvorné bílkoviny
  - 2.3. Další sloučeniny
3. Koloidní zákal piva
  - 3.1. Teorie vzniku koloidního zákalu
  - 3.2. Chladový a trvalý zákal
  - 3.3. Omezení vzniku koloidního zákalu
4. Závěr

### 1. Úvod

Pivo je celosvětově oblíbený nápoj, a proto jsou na jeho kvalitu přirozeně kladeny vysoké nároky. Stejně jako všechny ostatní potraviny, má však i pivo omezenou trvanlivost, se kterou velmi úzce souvisí jeho koloidní stabilita. Po celou dobu své trvanlivosti by mělo být čiré, jiskrné, mělo by mít odpovídající chuť, vůni i říz a neméně významnou roli hraje i kvalita a stabilita pěny. Pro většinu spotřebitelů je v dnešní době dokonalá čírost piva zárukou čerstvosti a přítomnost jakýchkoli pevných částic je považována za vadu<sup>1</sup>. V minulosti, kdy existovaly spíše menší pivovary, které dodávaly pivo jen do nejbližšího okolí, nebylo potřeba, aby toto pivo vydrželo čerstvé několik měsíců. Ovšem v průběhu 20. století se výroba začala soustřeďovat do větších provozů, pivo se začalo převážet na větší vzdálenosti, což významně zvýšilo nároky na jeho trvanlivost. Dnes není výjimkou garance čírosti až po dobu jednoho roku od stočení, a to především u piv určených na export.

V pivovarské technologii se pojmem koloidní stabilita piva rozumí rovnováha mezi zákalotvornými bílkovinami a polyfenoly, které mají schopnost společně tvořit komplexy, které se z piva vylučují ve formě jemného zákalu<sup>2</sup>.

Vznik zákalu je možné omezit používáním kvalitních vstupních surovin, ověřeného technologického postupu, vhodným skladováním, ale především odstraněním jednoho nebo obou hlavních zákalotvorných prekurzorů<sup>3</sup>. Tento krok se nazývá stabilizace piva a na trhu je dnes celá řada tzv. stabilizačních prostředků, které jsou běžně používány v různých fázích výroby piva. Nejčastěji probíhá stabilizace během konečných úprav piva (při filtraci), ovšem některé prostředky se do piva dávkuje již na varně nebo v ležáckém sklepě a z piva se odstraní buď sedimentací, nebo při již zmíněné filtraci.

### 2. Prekurzory zákalu piva

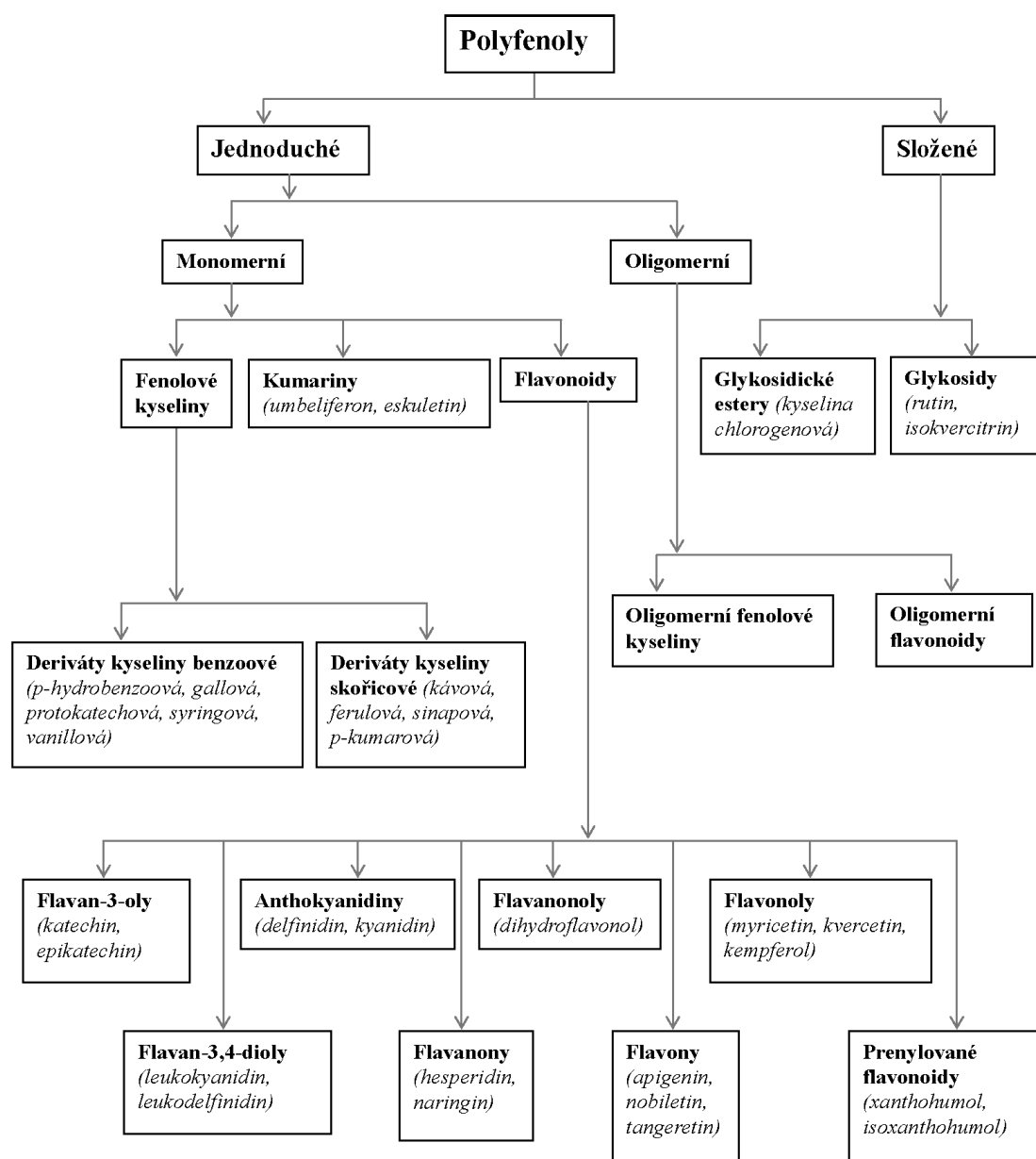
#### 2.1. Zákalotvorné polyfenoly

Polyfenoly jsou látky, které významně ovlivňují senzoryckou i koloidní stabilitu piva pozitivně i negativně. Jednoduché polyfenoly oddalují díky svým antioxidačním účinkům tvorbu tzv. staré chuti piva a vznik koloidního zákalu<sup>4</sup>, ovšem tím se samy oxidují, což usnadňuje jejich polymeraci a tím se zvyšuje jejich zákalotvorná aktivita<sup>5</sup>. Polyfenoly přecházejí do piva ze sladu i z chmele a můžeme je rozdělit do dvou základních skupin na jednoduché a složené, a dále pak na jednotlivé podskupiny, jak je znázorněno na obr. 1 (rozdělení polyfenolů).

#### *Chemické vlastnosti a původ pivovarsky významných polyfenolů*

V pivu se v největším množství vyskytují flavonoidy, což jsou deriváty heterocyklického flavanu (obr. 2), jehož molekula obsahuje dvě benzenová jádra spojená pyranovým cyklem v uspořádání C6-C3-C6. Flavonoidy se podle stupně oxidace C3 cyklu rozdělují na 7 základních skupin: flavan-3-oly (katechiny), flavan-3,4-dioly (leukoanthokyanidiny), anthokyanidiny, flavanony, flavanonoly, flavony a flavonoly (obr. 3). Další významnou skupinou polyfenolů vyskytujících se v pivu jsou fenolové kyseliny, přičemž se nejčastěji jedná o hydroxyderiváty kyseliny benzoové a skořicové (obr. 4). Významnými kyselinami odvozenými od kyseliny benzoové jsou kyseliny gallová, *p*-hydroxybenzoová, protokatechová, gallová, vanilová a syringová. Mezi důležité fenolové kyseliny odvozené od kyseliny skořicové patří kyseliny *p*-kumarová, kávová, ferulová a sinapová.

70 až 80 % polyfenolů vyskytujících se v pivu má svůj původ v ječmeni, resp. ve sladu. V něm jsou polyfenoly nejvíce obsaženy v aleuronové vrstvě a obalových částech zrna (setiny hm.% v sušině) a do piva přecházejí během vystírání a rmutování. Další podíl polyfenolů obsažených v pivu pochází z chmele, kde se vyskytují především v krycích a pravých listenech a do piva přecházejí

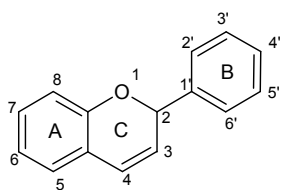


Obr. 1. Rozdělení polyfenolů

během chmelovaru. Chmely se mohou v obsahu polyfenolových látek výrazně lišit. Z českých odrůd obsahuje nejvíce polyfenolů jemná aromatická odrůda Žatecký poloraný červeňák a vysokoobsažná odrůda Vital. Obsah polyfenolů v těchto chmelech se pohybuje v rozmezí od 3,5 do 4,5 hm.% v sušině. Množství chmelových polyfenolů v pivu je sice nižší než polyfenolů sladových, avšak je jim přisuzován větší vliv na vznik koloidního zákalu<sup>6</sup>.

#### Technologický význam pivovarsky důležitých polyfenolů

Pozitivní vliv polyfenolů spočívá především v jejich antioxidačních vlastnostech, díky nimž jsou schopny ovlivňovat celou řadu fyzikálně-chemických procesů. Brání vzniku senzorycky aktivních karbonylových látek, které jsou příčinou mnoha nepřijemných chutí i vůní, především tzv. staré chuti piva<sup>3,4</sup>. Kromě toho také oddalují tvorbu koloidního zákalu, protože monomerní polyfenoly vázané na zákalotvorné bílkoviny nemají zákalotvornou aktivitu<sup>4</sup>.



Obr. 2. Struktura flavanu

Působením kyslíku ovšem dochází k oxidaci a polymeraci fenolových sloučenin, tím jejich zákalotvorná aktivita i schopnost kondenzovat s bílkovinami roste a to vede ke vzniku koloidního zákalu<sup>7</sup>. Tato zvýšená aktivita je patrná již u dimerů<sup>5</sup>. Typickým příkladem mohou být oligomery flavan-3-olů, odvozené např. od katechinu či epikatechinu, které nejlépe interagují se zákalotvornými bílkovinami<sup>8</sup>. Tuto skutečnost demonstrovali Ahrenst-Larsen a Erdal<sup>9</sup> na pivo vyrobeném z ječného sladu, který neobsahoval anthokyanogeny. Toto pivo bylo chmelené produktem prostým polyfenolů, nebylo ošetřeno žádnými stabilizačními prostředky, a přesto bylo extrémně odolné proti vzniku zákalu.

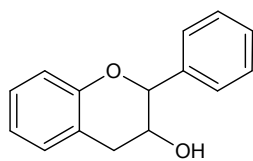
Větší zákalotvornou schopnost vykazují také polyfenoly s vyšším počtem hydroxylových skupin na aromatic-

kém kruhu oproti méně hydroxylovaným molekulám<sup>10</sup>. To je možno vysvětlit i tím, že s počtem hydroxylových skupin v molekule roste jejich rozpustnost, naopak s počtem methoxylových skupin klesá. Protože sladové a chmelové polyfenoly se od sebe liší především poměrem zastoupení jednotlivých složek, je i jejich rozpustnost velmi odlišná. V pivovarské technologii hrají významnější roli chmelové polyfenoly, protože jsou spíše polárního charakteru a jsou také snáze rozpustné ve vodě než polyfenoly pocházející ze sladu. Kvůli horší rozpustnosti sladových polyfenolů je jich velké množství odstraněno už během varního procesu<sup>6</sup>.

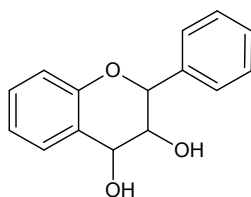
## 2.2 Zákalotvorné bílkoviny

Bílkoviny jsou považovány za základní stavební prvky většiny koloidních zákalů piva. Vodíkovými můstky a hydrofobními vazbami jsou spojovány s polyfenoly do složitých komplexů, které pak mohou za vhodných podmínek (teplota, pH) dosáhnout dostatečné velikosti a v pivu se tak začíná objevovat zákal. Tento zákal může v pivu vznikat již při velmi nízké koncentraci bílkovin ( $2 \text{ mg l}^{-1}$ )<sup>11</sup>.

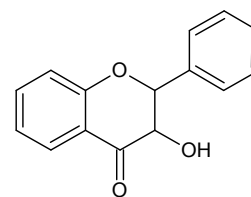
Bílkoviny jsou obsaženy v různých částech ječného zrna a obecně platí, že jejich ideální obsah ve sladovnickém ječmeni by se měl pohybovat v rozmezí 10 až 11,5 % (cit.<sup>1</sup>). Převážná většina bílkovin a peptidů se do piva do-



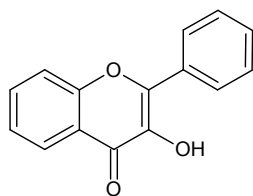
flavan-3-oly



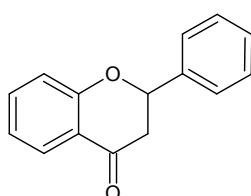
flavan-3,4-diol



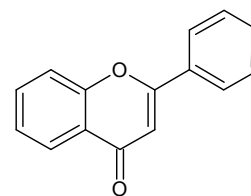
flavanonoly



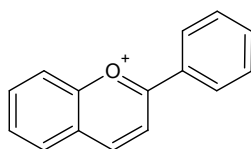
flavonoly



flavanony

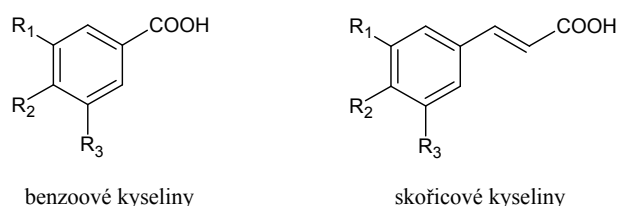


flavony



anthokyanidiny

Obr. 3. Struktura základních flavonoidů



benzoové kyseliny

skořicové kyseliny

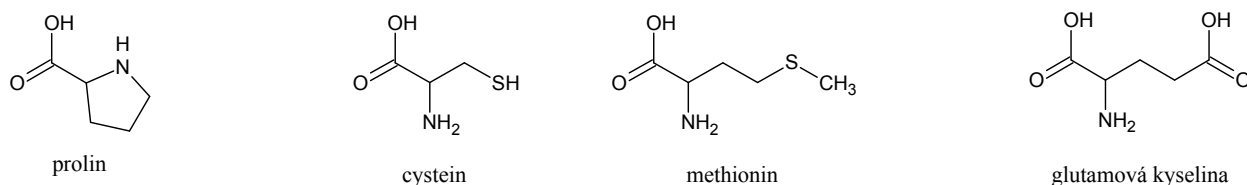
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
Kyselina benzoová	H	H	H
Kyselina <i>p</i> -hydroxybenzoová	H	OH	H
Kyselina protokatechová	H	OH	OH
Kyselina gallová	OH	OH	OH
Kyselina vanilová	H	OH	OCH <sub>3</sub>
Kyselina syringová	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
Kyselina skořicová	H	H	H
Kyselina <i>p</i> -kumarová	H	OH	H
Kyselina kávová	OH	OH	OH
Kyselina ferulová	OCH <sub>3</sub>	OH	H
Kyselina sinapová	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>

Obr. 4. Struktura hlavních fenolových kyselin

stává během vystírání a rmutování ze sladu, popř. surogátů. Pivo pak obsahuje zhruba 500 mg l<sup>-1</sup> bílkovinných látek, především polypeptidů<sup>12,13</sup>. Jednoduché bílkoviny jsou děleny podle relativní molekulové hmotnosti a rozpustnosti do 4 základních skupin, a to na albuminy, gluteliny, globuliny a prolaminy.

Albuminy jsou bílkoviny o molekulové hmotnosti kolem 70 kDa a jsou rozpustné ve vodě a roztocích solí. Tyto bílkoviny se částečně podílejí na tvorbě koloidního zákalu, ovšem ne tak významně jako bílkoviny ze skupiny prolaminů.

Gluteliny mají molekulovou hmotnost 40 až 95 kDa a jsou rozpustné jen v alkalických rozpouštědlech. Tyto bílkoviny hrají v pivovarské technologii významnou roli (zvyšují stabilitu pивní pěny a snižují rychlost průtoku během scezování), nicméně na tvorbě komplexů bílkovina-polyfenol se podílí jen minimálně.



prolin

cystein

methionin

glutamová kyselina

Obr. 5. Aminokyseliny nejvíce se vyskytující v zákalotvorných bílkovinách

Globuliny mají molekulovou hmotnost v rozmezí 26 až 300 kDa, nejsou rozpustné ve vodě, zatímco v roztocích solí ano. Obsahují čtyři základní frakce, a to  $\alpha$ -globulin (26 kDa),  $\beta$ -globulin (100 kDa),  $\gamma$ -globulin (166 kDa) a  $\delta$ -globulin (300 kDa), přičemž na tvorbě koloidního zákalu se podílí zejména  $\beta$ -globulin, protože má vysoký obsah cysteinu (důležitá aminokyselina z hlediska tvorby koloidního zákalu).

Prolaminy, dříve též označované jako hordeiny, jsou bílkoviny o molekulové hmotnosti 55 až 70 kDa, špatně rozpustné ve vodě i v roztocích solí, které se snadno rozpouštějí teprve v 50 až 90% ethanolu<sup>14</sup>. Jsou považovány za hlavní bílkovinnou složku zákalů, protože tato frakce bývá obecně bohatá na aminokyselinu prolin, která je známa zejména pro svou ochotu vázat se na hydroxy skupiny polyfenolových látek a má tudíž hlavní úlohu v tvorbě koloidního zákalu<sup>8</sup>. Pomocí elektroforézy lze skupinu prolaminů rozdělit do čtyř podskupin (prolamin  $\gamma$ , prolamin B, prolamin C a prolamin D). Asano a spol.<sup>15</sup> izolovali zákalotvorné bílkoviny a imunologickými studiemi získali jasné důkazy o tom, že sladové prolaminy mají specifickou afinitu k polyfenolům. Obsah těchto bílkovin v ječmeni je závislý především na odrůdě ječmene, a proto je v současnosti věnována velká pozornost pečlivému výběru ječmenů pro výrobu sladu i šlechtění nových odrůd obsahujících minimum prolaminové frakce<sup>16</sup>. Kromě prolinu obsahují zákalotvorné bílkoviny i významné množství cysteinu, methioninu a glutamové kyseliny, popř. glutaminu<sup>17</sup>, což naznačuje, že důležitou roli v tvorbě zákalu hraje také relativní zastoupení jednotlivých aminokyselin, zejména sirných<sup>18</sup>.

Je však třeba si uvědomit, že zdaleka ne všechny bílkoviny (peptidy) obsažené v tomto nápoji mohou reagovat s polyfenolovými látkami za vzniku zákalu. Bylo prokázáno, že zákalotvorné bílkoviny tvoří zhruba jednu třetinu celkových bílkovin obsažených v pивu. Relativní molekulová hmotnost této frakce se nejčastěji pohybuje v rozmezí 5 až 100 kDa, isoelektrický bod pak v rozmezí 3 až 5 (cit.<sup>2</sup>). Dalším důležitým rysem těchto látek je obsah prolinu, kyseliny glutamové a glutaminu. Studium bílkovin adsorbovaných z piva na silikagel bylo prokázáno, že zákalotvorné frakce bílkovin obsahují 33–38 % prolinu a 32–33 % glutamové kyseliny/glutaminu<sup>19</sup>. Charakteristickým rysem této skupiny je také jejich *N*-terminální část, která bývá tvořena mnohokrát opakující se sekvencí glutamin-prolin<sup>18</sup>. Ze zákalotvorných bílkovin si zvláštní pozornost

zasluhuje skupina tzv. citlivých bílkovin (10 až 30 kDa), které vykazují velmi vysokou afinitu k polyfenolům a byly nalezeny ve většině koloidních zákalů<sup>12</sup>.

### 2.3. Další sloučeniny

Další látky, které mohou ovlivňovat koloidní stabilitu piva, jsou sacharidy. Jedná se především o  $\beta$ -glukany a pentosany, které se spojují s polyfenoly a bílkovinami pomocí vodíkových můstků do složitějších komplexů<sup>6</sup>. Množství sacharidů obsažených v pivu závisí na použitých surovinách a technologii zpracování, a pokud jsou slady dostatečně rozluštěny, rmutování je prováděno citlivě a je dodržena optimální délka kvašení, nehrozí z jejich strany vysoké riziko vzniku zákalu.

Pokud se v pivu vyskytne větší množství kovových iontů, především iontů železa, mědi, zinku nebo hliníku, může tím být vyvolána tvorba tzv. kovového zákalu. Tyto kovy se do piva dostávají hlavně z varní vody a používaných kovových zařízení<sup>2</sup>.

Jelikož je výskyt sacharidového a kovového zákalu do značné míry závislý na správné technologii výroby sladu a piva a na kvalitě použitého zařízení, je možné se s těmito typy zákalu setkat v moderním pivovaru jen výjimečně.

## 3. Koloidní zákal piva

Koloidní zákal, i když není přímo zdraví škodlivý, je v pivu vnímán spotřebitelem jako nežádoucí jev. Vzniká postupně, pokud dojde k porušení přirozené rovnováhy mezi zákalotvornými bílkovinami a polyfenoly. K narušení této rovnováhy dochází obvykle ještě v pivovaru během finálních úprav piva (filtrace, pasterace, stáčení) a zejména během skladování piva. Vlivem nesprávných skladovacích podmínek a transportu se tvorba zákalu urychluje, protože dochází ke změně fyzikálně-chemických vlastností řady složek extraktu piva.

### 3.1. Teorie vzniku koloidního zákalu

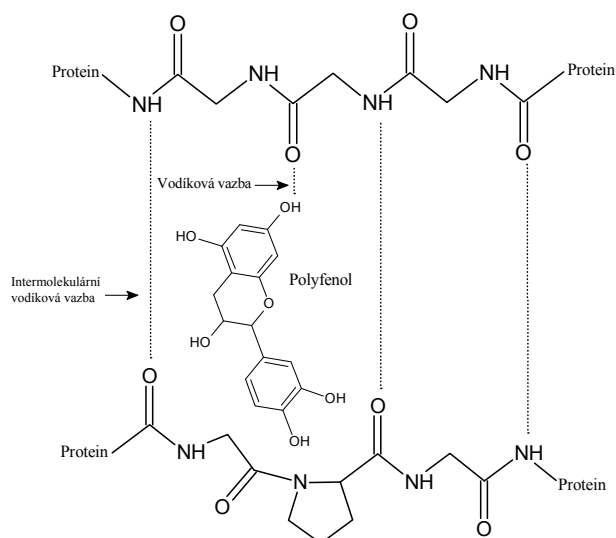
Dodnes není zcela jasné, jak koloidní zákal vzniká. Nejčastěji je za příčinu jeho vzniku považována reakce polyfenolů s bílkovinami bohatými především na aminokyselinu prolin. Tato aminokyselina má vysokou afinitu k polyfenolům, ke kterým se váže vodíkovými vazbami<sup>5</sup>. Ty se tvoří mezi atomem kyslíku poskytovaným karboxylovou skupinou bílkoviny a hydroxylovou skupinou polyfenolu (obr. 6, cit.<sup>15</sup>). Zákalotvorné bílkoviny bohaté na prolin mají díky jeho pyrrolidinovému kruhu otevřenou molekulární strukturu, která usnadňuje možnost vazby s polyfenoly a zároveň pyrrolidinový kruh zneumožňuje tvorbu intramolekulárních vodíkových vazeb mezi atomy kyslíku peptidických vazeb, čímž se tyto volné atomy kyslíku stávají přístupné pro tvorbu vodíkových vazeb s hydroxylovými skupinami polyfenolů<sup>15</sup>.

Teorii vzniku zákalu se od 60. let 20. století věnovala řada výzkumných pracovišť. Gramshaw<sup>20</sup> se zabýval myš-

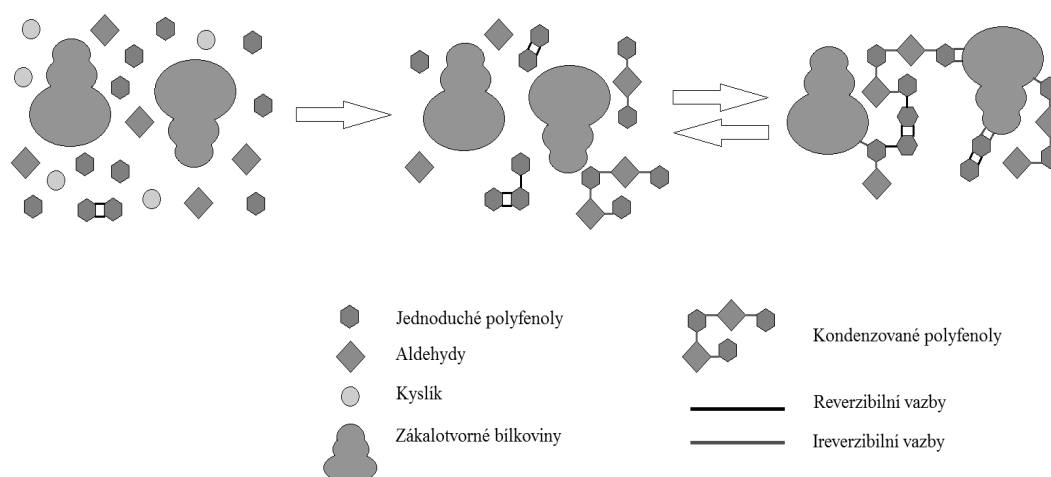
lenkou, že bílkoviny patřící do skupiny prolaminů ochotně reagují s polyfenoly za vzniku zákalu, a dále že během stárnutí piva reagují s vysoce polymerovanými polyfenoly i bílkoviny odvozené od albuminů a globulinů. Tato hypotéza ovšem nebyla prokázána a v roce 1982 dokázal Asano a spol.<sup>15</sup> svými imunologickými studiemi, že zákalotvorné bílkoviny, pocházející především ze sladových prolaminů, reagují s polyfenoly přednostně, avšak po odstranění těchto prolaminů z piva reagují s polyfenoly i bílkoviny patřící mezi albuminy či globuliny.

V roce 1981 publikovali Hagerman a Butler<sup>21</sup> práci o specifických interakcích proanthokyanidinů s bílkovinami, přičemž potvrdili, že právě tyto polyfenoly charakteristicky vážou a srážejí bílkoviny. K tvorbě komplexu polyfenol-bílkovina dochází nejčastěji při hodnotách pH blízkých izoelektrickému bodu bílkovin. Většina bílkovin nejčastěji se vyskytujících v pivu má tento bod v rozmezí pH 5–6, což odpovídá mírně kyselému prostředí piva, které je tedy pro vznik těchto komplexů velmi příznivé.

V roce 2003 byla publikována nejnovější teorie<sup>22</sup> o mechanismu vzniku koloidního zákalu. Ta předpokládá jeho tvorbu ve dvou stupních – lag-fáze a fáze růstu (obr. 7, cit.<sup>22</sup>). V první fázi dochází k polymeraci jednoduchých polyfenolů, především flavan-3-olů a kondenzace těchto polyfenolů je vysvětlována tak, že karbonylové skupiny v poloze 4 mají schopnost tvořit vodíkové vazby s hydroxylovou skupinou v poloze 5 (cit.<sup>23</sup>). Tato polymerace nemusí být nutně indukována kyslíkem, bylo prokázáno, že stejnou schopnost mají i některé aldehydy. Struktura polymerů vzniklých působením kyslíku je odlišná od polymerů vzniklých vlivem aldehydů, ovšem oba typy vedou k rozvoji chladového zákalu. Tyto polymery jsou již spojené kovalentními vazbami. Ve fázi růstu potom dochází k reakci již polymerovaných polyfenolů se zákalotvornými bílkovinami, a to tak, že zákalotvorné polyfenoly se vážou



Obr. 6. Tvorba vodíkových můstků mezi bílkovinami a polyfenoly<sup>15</sup>

Obr. 7. Tvorba koloidního zákalu<sup>22</sup>

na specifická místa bílkovin, přičemž jejich reaktivita je závislá na počtu OH skupin v molekule, jejich poloze a prostorovém uspořádání, a roste s molekulovou hmotností. Rychlost reakcí je dána kondenzací flavanolů, která určuje délku lag-fáze, a ta také závisí na původní koncentraci jednoduchých polyfenolů, kyslíku, aldehydů a dále na teplotě. Rychlost reakcí tím pádem ovlivňuje tvorbu koloidního zákalu, která závisí hlavně na původní koncentraci polyfenolů a proteinů. Pokud je jejich koncentrace v čerstvém pivo nízká, bude nízká i koncentrace polymerovaných polyfenolů, tím se prodlouží lag-fáze a vznikající koloidní zákal bude dosahovat nižších hodnot jednotek EBC (European Brewery Convention) (cit.<sup>22</sup>).

### 3.2. Chladový a trvalý zákal

Jsou rozlišovány dva hlavní typy zákalů, chladový a trvalý, přičemž hlavní rozdíl spočívá v jejich rozpustnosti. Chladový zákal vzniká pouze při ochlazení piva na teploty blízké 0 °C, ovšem při následném zahřátí na pokojovou teplotu se rozpouští, oproti tomu trvalý zákal zůstává v pivo přítomen i při pokojové teplotě<sup>24</sup>.

Částice chladového zákalu mají přibližně kulovitý tvar, jejich velikost se pohybuje v rozmezí 0,1 až 1 μm a molekulovou hmotnost mají v řádech desítek kDa. Čím je pivo starší, tím větší jsou částice chladového zákalu a k jeho rozvoji výrazně přispívá především přítomnost kyslíku (např. v hrdlovém prostoru lahvi), schopného vytvářet oxidované reaktivní formy polyfenolů. Částice trvalého zákalu mají nepravidelný tvar a jejich velikost se pohybuje v rozmezí 1 až 10 μm. Oba typy zákalů představují pro pivovary problém, ale přednostně je potřeba řešit otázku tvorby chladového zákalu, protože ten v pivo vzniká jako první a z něj se následně vytváří zákal trvalý. Při teplotě 0 °C se v pivo vyskytují oba typy zákalů, a proto se měření provádí právě při této teplotě. Takto naměřený zákal se nazývá celkový<sup>2</sup>.

### 3.3. Omezení vzniku koloidního zákalu

K zajištění dlouhodobé koloidní stability piva je důležité zabránit jeho styku s kyslíkem, ionty těžkých kovů a nevystavovat ho působení světla. Kyslík se do piva dostává hlavně během provzdušňování před hlavním kvašením, přetlačení, při filtraci a stáčení, proto je nejlepší pivo před oxidací chránit správně instalovaným zařízením a stáčením piva pod ochranou CO<sub>2</sub> (cit.<sup>25</sup>). Druhou možností, jak u piva zlepšit koloidní stabilitu, je využití tzv. stabilizace. Tento technologický krok slouží k odstranění alespoň jednoho ze dvou hlavních prekurzorů piva (bílkovin nebo polyfenolů). Stabilizace se provádí nejčastěji během filtrace přidáním stabilizačního prostředku ke křemelině, ovšem některé stabilizační prostředky se dají použít již na varně nebo během ležení piva<sup>26</sup>.

Problematika koloidní stability se v pivovarství řešila již v 1. polovině 20. století, kdy se k prodloužení koloidní stability piva používaly dřevěné trisky nebo hobliny. Po 2. světové válce se rozšířilo užívání srážedel na bázi rostlinných polyfenolů (taniny) a přípravků s enzymovým účinkem<sup>6</sup>. Taniny jsou rostlinné polyfenoly skládající se z flavonových jednotek nebo monomerních skupin kyseliny gallové navázaných na sacharidový zbytek. S bílkoviny vytvářejí nerozpustné komplexy, které se poté z piva odstraní sedimentací nebo filtrací. Naproti tomu enzymy používané ke zvýšení koloidní stability (např. papain z papáje, bromelain z ananasu, ficin z fíků) mají proteolytickou aktivitu, takže štěpí vysokomolekulární dusíkaté látky na nízkomolekulární, které už nejsou z hlediska koloidní stability příliš nebezpečné<sup>24</sup>.

Zhruba v polovině 50. let 20. století se vědci začali zabývat vývojem nových stabilizačních prostředků fungujících na principu adsorpce, které postupně nahradily taniny i enzymy. V roce 1955 informoval McFarlane a spol.<sup>27</sup> o schopnostech PVP (polyvinylpyrrolidon) adsorbovat polyfenolové látky a v roce 1961 publikoval Raible<sup>28</sup> svou práci o adsorpčních účincích křemičitých gelů na bílkovi-

ny. Používání křemičitých gelů se v pivovarském průmyslu velmi rychle rozšířilo, naopak používání adsorbentu polyfenolů se v pivovarství prosadilo až v 70. letech spolu s vývojem zesítěného PVP (PVPP – polyvinylpolypyrrolidon). Dávkování křemičitých gelů se pohybuje od 30 do 80 g hl<sup>-1</sup>, dávkování PVPP je v rozmezí od 20 do 40 g hl<sup>-1</sup> vždy podle konkrétního typu výrobku a požadované trvanlivosti. Obě skupiny látek si v pivovarech získaly oblibu zejména proto, že jsou selektivní, v pivu nerozpustné, nijak neovlivňují chuť piva, dá se s nimi snadno manipulovat a jsou snadno použitelné v provozních podmínkách<sup>26</sup>.

#### 4. Závěr

Problematicke koloidní stability piva bylo věnováno velké množství prací, přesto tento problém stále není dostatečně vyřešen. Koloidní stabilita je ovlivňována zejména zákalotvornými bílkovinami a polyfenoly, které mají schopnost spolu interagovat a tvořit nerozpustné komplexy, což se projevuje vznikem zákalu. Jeho tvorba je navíc urychlována přítomností kyslíku a působením vyšších teplot, světla nebo přílišnými pohyby piva. I přes existenci několika teorií nebyl do dnešní doby mechanismus vzniku koloidního zákalu plně pochopen. Trvanlivost piva se však poměrně dobře daří prodlužovat používáním tzv. stabilizačních prostředků (křemičité gely, polyamidové sorbety), které slouží k odstranění alespoň jednoho z obou hlavních zákalotvorných prekurzorů. Velkou výhodou těchto prostředků je mimo jiné jejich kompletní odstranitelnost z piva během filtračního kroku, nevýhodou naopak poměrně vysoká cena, a proto se neustále pracuje na vývoji nových, účinnějších a levnějších stabilizačních prostředků.

*Financováno z účelové podpory na specifický vysokolský výzkum (MŠMT č.21/2012).*

#### LITERATURA

- Dienstbier M., Janková L., Sladký P., Dostálek P.: Chem. Listy. 104, 86 (2010).
- Bamforth Ch. W.: J. Am. Soc. Brew. Chem. 57, 81 (1999).
- Siebert K. J., Troukhanova N. V., Lynn P. Y.: J. Agric. Food Chem. 44, 80 (1996).
- Kaneda H., Kobayashi N., Furusho S., Sahara H., Koshino S.: Tech. Q. Master. Brew. Assoc. Am. 32, 90 (1995).
- Siebert K. J.: J. Agric. Food Chem. 47, 353 (1999).
- Basařová G., v knize: *Pivovarství – teorie a praxe výroby piva* (Basařová G., Šavel J., Basař P., Lejsek T.), kap. 11. Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2010.
- McMurrough I., Madigan D., Kelly R. J.: Am. Soc. Brew. Chem. 54, 141 (1996).
- Siebert K. J., Carrasco A., Lynn P. Y.: J. Agric. Food Chem. 44, 1997 (1996).
- Ahrenst-Larsen B., Erdal K.: Proc. Congr. – Eur. Brew. Conv. 17, 631 (1979).
- Siebert K. J.: Tech. Q. Master. Brew. Assoc. Am. 47, 1 (2010).
- Steiner E., Becker T., Gastl M.: J. Inst. Brew. 116, 360 (2010).
- Leiper K. A., Stewart G. G., McKeown I. P.: J. Inst. Brew. 109, 57 (2003).
- Curioni A., Pressi G., Furegon L., Peruffo A. D. B.: J. Agric. Food Chem. 43, 2620 (1995).
- Kodíček M.: *Biochemické pojmy – výkladový slovník*. Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2004.
- Asano K., Shinagawa K., Hashimoto N.: J. Am. Soc. Brew. Chem. 40, 147 (1982).
- Robinson L. H., Evans D. E., Kaukovirta-Norja A., Vilpola A., Aldred P., Home S.: Tech. Q. – Master Brew. Assoc. Am. 41, 353 (2004).
- Bishop L. R.: J. Am. Soc. Brew. Chem. 81, 444 (1975).
- Shewry P. R., v knize: *Barley: Chemistry and Technology* (MacGregor A. W., Bhatti R. S., ed.), kap. Barley seed proteins. American Association of Cereal Chemists, St. Paul 1993.
- Evans D. E., Robinson L. H., Sheehan M. C., Tolhurst R. L., Hill A., Skerritt J. S., Barr A. R.: J. Agric. Food Chem. 61, 55 (2003).
- Gramshaw J. W.: J. Inst. Brew. Chem. 75, 61 (1969).
- Hagerman A. E., Butler L. G.: J. Biol. Chem. 256, 4494 (1980).
- Leemans Ch., Pellaud J., Mélotte L., Dupire S.: Proc. Congr. – Eur. Brew. Conv. 29, 88 (2003).
- Davídek J.: *Chemie potravin*. SNTL, Praha 1983.
- Stewart G. G., v knize: *Handbook of brewing* (Priest F. G., Stewart G. G., ed.), kap. 19. Taylor&Francis Group, New York 2006.
- Basařová G., Čepička J.: *Sladařství a pivovarství*. SNTL, Praha 1986.
- Stabifix Brauerei Technik KG, firemní materiály: *Beer stabilization and clarification*. Mnichov.
- McFarlane W., Wye F., Grant A.: Proc. Congr. – Eur. Brew. Conv. 5, 358 (1955).
- Stabifix Brauerei Technik KG, firemní materiály: *30 let zkušeností se zvyšováním kvality stabilizací piva křemičitým gelem* (Niemsch K., Raible K.), Mnichov 1991.

**B. Kotlíková, L. Jelínek, M. Karabín, and P. Dostálek** (Department of Biotechnology, Institute of Chemical Technology, Prague): **Precursors and Formation of Colloidal Haze in Beer**

Colloidal haze is one of the most serious problems in modern brewing. The most common type of beer haze is formed from oligomeric polyphenols and proteins. The exact reaction mechanism of haze formation is not yet fully understood, though there are many theories dealing with this phenomenon. The best prevention of haze formation is to remove one or both the precursors. At present silica gels and polyamide sorbents are used for removing haze-active polyphenols.