

01318

MINISTERSTWO PRZEMYSŁU ROLNEGO I SPOŻYWCZEGO

PRACE GŁÓWNEGO INSTYTUTU PRZEMYSŁU ROLNEGO I SPOŻYWCZEGO

Rok III (1953)

Zeszyt 1



41



W A R S Z A W A 1953

P A Ń S T W O W E W Y D A W N I C T W A T E C H N I C Z N E

Prace Głównego Instytutu Przemysłu Rolnego i Spożywczego redagowane są przez Komitet Redakcyjny Instytutu w składzie:

Redaktor Naczelny *Aleksander Żelazny*

Redaktorzy Działowi: *Marian Kalkhoff, Tadeusz Pietrzykowski, Paweł Wojcieszak*

Adres Redakcji: GIPRIŚ, Warszawa 12, ul. Rakowiecka 8

Tel. 423-44

TREŚĆ

1. <i>A. Jankun</i> : Wyprowadzenie czystej kultury drożdży występujących na borówce czernicy i zbadanie jej zdolności fermentacyjnej	1
2. <i>E. Kocwa</i> : Dwuchlorodwufenylotrójchloroetan (DDT) jako czynnik stymulujący fermentację i wzrost drożdży	11
3. <i>Z. Paskowa</i> : Badania nad lepszym wykorzystaniem chmielu w browarnictwie	28
4. <i>M. Lachert</i> : Zastosowanie masy okocimskiej i lakieru gilsonitowego dla potrzeb przemysłu spirytusowego i owocowo-warzywniczego	40
5. <i>J. Żywieli</i> : Przyspieszona maturacja wina promieniami podczerwonymi	44

СОДЕРЖАНИЕ:

SOMMAIRE:

А. Янкун	1. <i>A. Jankun</i> : Etude de capacité fermentative d'une culture pure de levure isolée de baies de myrtille
1. Выведение чистой культуры дрожжей находящихся на ягодах черники и исследование её ферментационной способности	2. <i>E. Kocwa</i> : Dichlordiphenyltrichlorethane (DDT) comme agent activant la fermentation et la croissance de le vure
Э. Ковва	3. <i>Z. Paskowa</i> : Les recherches sur la meilleure utilisation du houblon au brassage
2. Дихлордифенилтрихлорэтан (DDT) как фактор стимулирующий брожение и возраст дрожжей	4. <i>M. Lachert</i> : Application de la masse d'Okocim et du vernis gilsonit dans l'industrie de l'alcool et de l'industrie fruitière et des legumes
З. Паскова	5. <i>J. Żywieli</i> : Maturation accélérée du vin par la radiation infra-rouge
3. Исследования лучшего использования хмеля в пивоваренной промышленности	
М. Ляхерт	
4. Применение окотимской массы и сонитного лака для нужд спиртовой и фруктово-овощной промышленности	
Г. Живель	
5. Ускоренная матурация вина инфракрасными лучами	

CONTENTS:

1. <i>A. Jankun</i> : Isolation of a pure culture of yeast appearing on black berries and studies of its fermentative ability	3. <i>Z. Paskowa</i> : Studies the improvement of hops extraction in brewing industry
2. <i>E. Kocwa</i> : Dichlordiphenyltrichlorethane (DDT) as stimulant of the fermentation and growth of yeast	4. <i>M. Lachert</i> : Application of the Okocim mass and gilsonit varnish to the alcool, fruits and vegetables industry
	5. <i>J. Żywieli</i> : Acceleration of wine's ripening with infra-red radiation

Str. 81/54

WSZELKIE PRAWA ZASTRZEZONE

Redaktor techniczny *T. Kopyt*

Korektor techniczny *M. Kłosowska*

PWT Warszawa 1953. Nakład: 820 egz. Ark. wyd. 12,5. Ark. druk. 6,75 Pap. druk. sat. kl. VII, 60 g, 610 × 860/8
Rękop. oddano do składania 17. II. 53. Podpis. do druku 27. V. 53. Druk ukończono 26. 6. 53 Symbol 80084/INB Cena zł 16.30

KRAKOWSKA DRUKARNIA PRASOWA, KRAKÓW, WIELOPOLE 1. — Zam. 292. — M-4-32980

JANKUN A.

Wyprowadzenie czystej kultury drożdży występujących na borówce czernicy i zbadanie jej zdolności fermentacyjnej

STRESZCZENIE

W pracy niniejszej omówiony jest najpierw sposób uzyskania czystej kultury drożdży właściwych z mikroflory występującej na borówce czernicy (*Vaccinium myrtillus* L.), następnie są podane wyniki prób, przeprowadzonych na skalę laboratoryjną i techniczną, nad zdolnością odfermentowania sacharozy przez wyisobnżone drożdże.

Celem pracy było sprawdzenie, jakie korzyści dla przemysłu winiarskiego mogą dać drożdże w zastosowaniu do surowca, na którym żyją w Polsce w warunkach naturalnych.

WSTĘP

Drożdże winiarskie, stosowane dotychczas w naszym przemyśle, zostały sprowadzone z zagranicy. Są to czyste kultury wyhodowane przeważnie z drożdży, występujących na winogronach.

Wychodząc z założenia, że drożdże żyjące na krajowych owocach muszą mieć enzymy o cechach przystosowanych do korzystania z podłoża, na jakim występują, postanowiono wyprowadzić czyste kultury tych drożdży. Przy ustalaniu gatunków, z jakimi należy przeprowadzić próby, wzięto pod uwagę te owoce, którymi w dużej ilości może dysponować nasz przemysł.

Cechy przystosowawcze, jak należałoby się spodziewać, powinny szczególnie uwidoczniać się u drożdży wyizolowanych z owoców roślin żyjących dziko. Występowanie na roślinie nie uprawianej przez człowieka, a reprezentowanej w danym terenie masowo, zapewnia nabycie właściwości przystosowawczej przez oddziaływanie środowiska w ciągu długiego okresu czasu.

Spodziewać by się należało, że czyste kultury naszych drożdży, o cechach morfologicznych i fizjologicznych drożdży winiarskich, zastosowane do wyrobu surowca, na jakim występowały, powinny dać szybsze odfermentowanie i uwydatnić intensywniej substancje zapachowe, charakteryzujące użyty gatunek owocu.

Dla zbadania zalet, mogących mieć znaczenie przy produkcji wina, wyprowadzono szereg czystych kultur, między innymi z drożdży wchodzących w skład mikroflory na borówce czernicy (*Vaccinium myrtillus* L.).

Nie należy natychmiast oczekiwać ani żądać, aby stopień odfermentowania świeżo wyizolowanych drożdży był wysoki, gdyż przebywały one stałe w środowisku o stosunkowo niskiej zawartości cukrów.

Zdolność wyprodukowania coraz wyższej ilości alkoholu uzyskuje się przez długotrwałą hodowlę w specjalnie stworzonych warunkach, powodujących rozwój pożądaną cechy. Przez stałe przeszczepianie na moszcz z właściwego owocu, w danym przypadku borówkowy, zachowuje się czynniki mogące wpłynąć korzystnie na organoleptyczne zespolenie cech zapachowych i smakowych produktu. Przez stopniowe zwiększanie zawartości cukrów w pożywce przeprowadza się selekcję

drożdży. Tylko te osobniki, które są obdarzone zdolnością przystosowania się do stworzonych im sztucznie nowych warunków życia rozmnażają się, podczas gdy inne giną. Jakże to daje rezultaty już na przestrzeni jednego roku, w pewnym zakresie, wykazać może ta praca.

Badania niniejsze na terenie Głównego Instytutu Przemysłu Rolnego i Spożywczego rozpoczęto w lecie 1950 r.

W 1951 r. została wydana praca, wykonana w Zakł. Mikrob. Rol. U. M. C. S. przez Szembere. Autor w wniosku, „że na naszych owocach można znaleźć drożdże fermentujące sacharozę powyżej 75% i nawet takie, które odfermentowują ją prawie całkowicie. Większość mikroflory drożdżowej naszych owoców ma jednak słabe uzdolnienie w tym kierunku”.

Mering (1946) o interesującym nas zagadnieniu mówi: „Drożdże dzikie ujawniają na początku mocną fermentację, lecz na ogół są w stanie wytworzyć 6—8% alkoholu, po czym rozwój ich ustaje, a reszta cukru zostaje nie przerobiona. Dzikie drożdże stanowią mieszaninę różnych ras drożdży. Jeśli wśród tej mieszaniny okaże się silna, dobra rasa, to fermentacja czasami przebiega gładko i daje dobre rezultaty. Najczęściej jednak fermentacja bywa wadliwa, wino otrzymujemy słabe, mętne bez właściwego smaku”.

Podkreślić tu jeszcze należy, że idea przewodnią w podjęciu omawianej pracy nie była chęć wyizolowania drożdży zdolnych do spełnienia jakiegoś wyjątkowego zadania. Chodziło tylko o najwłaściwsze wyzyskanie i rozwinięcie już istniejących wartości biochemicznych, przez stworzenie najodpowiedniejszych warunków. Stanowisko to w zupełności pokrywa się z myślą wyrażoną przez Pijanowskiego (1950): „Na cechy wina składa się głównie rodzaj owocu oraz sposób doprawiania moszczu, podczas gdy drożdże mają stanowić czynnik fermentacji najlepiej dopasowanej do warunków panujących w moszczu i do oczekiwanych cech smakowo-zapachowych w gotowym produkcie”.

Za potrzebą poszukiwania pożądaných drożdży z drożdży występujących na naszych owocach przemawia jeszcze fakt, że drożdże mają też swoje rasy geo-

graficzne (według *Szafera*) o charakterze regionalnym. Przenosząc je do innych krajów nie przenosi się często ich najlepszych cech, jakie posiadają w miejscu, gdzie zostały wyizolowane. W innym położeniu geograficznym dają proces fermentacyjny podobny, ale nie identyczny.

Na decyzję wyboru borówki czernicy do przeprowadzanych prób wpłynęła duża zawartość w tym surowcu substancji garbnikowych, które działają hamująco na proces fermentacji. Należało się spodziewać, że drożdże żyjące na tej jagodzie będą dobrze do niej dostosowane i zdolne do łatwego odfermentowania.

ZEBRANIE MATERIAŁU I METODY BADAŃ

W naturalnym środowisku, w lesie koło wsi Zawoi, zebrano jagody borówki czernicy (*Vaccinium myrtillus*) wyjałowionymi pensetami do wyjałowionych kolbek.

W szafce Hansena używając wysterylizowanych przyborów zmiążdżono kolejno każdą próbkę i z dodatkiem wyjałowionej wody w kolbkach, zamkniętych czopami z waty, dano do termostatu o temp. 25°C.

W wyniku samofermentacji uzyskane osady przeszczepiono kilkakrotnie na doprowadzony i wysterylizowany sok z borówki czernicy. Sposób doprowadzania moszczu będzie podany poniżej.

A. Wyosobnienie i zbadanie morfologiczne czystych kultur

Po analizie mikroskopowej osadu przystąpiono do izolowania czystych hodowli. Zastosowano kolejno dwie metody:

1. Metodę płytkową Kocha, opisaną przez *Jörgensena* (1940).

2. Metodę kropelkową Lindnera, także omówioną przez wyżej wymienionego autora.

Każda z tych metod jest w praktyce stosowana osobno i uważana za wystarczającą. Tu uznano za wskazane użycie obu metod, które doskonale uzupełniły się nawzajem.

Wysiewając na agar z brzeczką wyhodowaną mikroflorę, metodą rozcieńczenia Kocha, odizolowano poszukiwane drożdże od innych mikroorganizmów. Dzięki niej, do wyprowadzenia czystej kultury z jednej komórki metodą kropelkową, można było pobrać materiał z takich kolonii, które swoją budową morfologiczną przypominały kolonie ras, stosowanych w przemyśle winiarskim. Dla uzyskania kolonii wzorcowych wyhodowano uprzednio na pożywce stałej kolonie drożdży winiarskich rasy Steinberg Nr 5.

Przed przeszczepieniem na pożywkę płynną jeszcze sprawdzono pod mikroskopem, jaką budowę morfologiczną mają drożdże z wybranych kolonii.

Omówiona metoda płytkowa mimo wielokrotnych posiewów nie daje całkowitej gwarancji, że otrzymana pojedyncza kolonia wyrosła z jednej komórki. Mogła ona również dobrze wyrosnąć z dwóch albo trzech komórek, należących do różnych ras.

Zastosowanie tej metody jako wstępnej dało większe prawdopodobieństwo, że zmuśny trud rozcieńczania zawiesiny i ciągłego badania preparatów mikroskopowych w celu otrzymania w kropli wiszącej jednej komórki nie pójdzie na marne, ponieważ pożądaną materiał został odizolowany od reszty mikroflory.

Przy metodzie płytkowej nie dawano osadu wprost do pierwszej próbki z pożywką, tylko uprzednio rozcieńczano go, dając 0,5 ml zawiesiny drożdżowej do 50 ml wysterylizowanej wody.

Przy metodzie kropelkowej do otrzymania małych a wypukłych i trwałych kropli wiszących po szeregu próbach okazało się najpraktyczniejsze użycie odpowiedniej ezy.

Jako pożywkę, w której rozcieńczano zawiesinę, użyto wysterylizowaną brzeczkę. Szkiełka z zaznaczonymi kroplami zawierającymi jedną komórkę umieszczano na drewnianej ramce w dużej płytce Petriego (średn. 20 cm), o wyłożonym dnie wilgotną bibułą. Pokrywka płytki od wewnątrz też była osłonięta bibułą (suchą).

Wyhodowane kolonie w kroplach wiszących (w stałej temp. 25°C) przeszczepiono do próbek zawierających po 5 ml brzeczek. Drożdże rozmnożone w brzeczkach przeszczepiono do kolbek zawierających po 25 ml wysterylizowanego moszczu borówkowego.

Czystą kulturę, która dała najlepsze odfermentowanie w pierwszym próbnym nastawie, poddano szczegółowemu badaniu. W celu ustalenia jakości komórek i ich zdolności zarodnikowania przeszczepiono te drożdże na brzeczkę.

Obserwacji morfologicznych i pomiarów komórek dokonano po upływie 24 godzin od chwili zaszczepienia pożywki drożdżami. Tak samo 24-godzinna kultura z brzeczek (*Lipska*, *Ziemięcka* 1950) przeniesiono na bloczki gipsowe (*Jørgensen*) w celu sprawdzenia, czy wyosobnione drożdże zdolne są do tworzenia zarodników.

Obserwacje morfologiczne i pomiary komórek poczyniono na żywym materiale. Wszelkie czynności wymagające otwarcia kolbki z zawiesiną drożdżową wykonywano w wysterylizowanej szafce Hansena.

B. Zbadanie zdolności odfermentowania sacharozy przez wyosobnione drożdże

Sok, przeznaczony do prób na sprawdzenie zdolności fermentowania sacharozy przez wyosobnione drożdże, poddano analizie, oznaczając w nim kwasowość ogólną, alkohol, kwasowość lotną, ciężar właściwy, ekstrakt, cukry oraz ekstrakt bezcukrowy.

Oznaczenia te powtórzono po doprowadzeniu soku. To samo zrobiono we wszystkich nastawach po pierwszym obciążeniu wina z kolbek oznaczonych literą „a” i „c”, natomiast wino z kolbek „b” i „d” zbadano po „leżakowaniu” trwającym około 3 miesięcy.

1. Kwasowość ogólną oznaczono miareczkując 0,1 n NaOH. Jako wskaźnika użyto papierka lakmusowego. Wyniki obliczono jako kwas cytrynowy bezwodny (*Krause* 1948, *Paluchówna* 1947) w g/1000 ml (średnia z dwóch oznaczeń).

2. Kwasy lotne oznaczono przez destylację z parą wodną i odmiareczkowanie destylatu 0,1 n ługiem wobec fenoloftaleiny. Ilość kwasów lotnych obliczono w gramach kwasu octowego na litr.

3. Alkohol — przez destylację zubożonej próbki i oznaczenie ciężaru właściwego destylatu alkoholowo-wodnego przy 15°/15° za pomocą piknometru. Zawartość alkoholu odczytano z tablic Windischa (średnia z dwóch oznaczeń).

4. Ciężar właściwy wina bez alk. oznaczono piknometrycznie przy 15°/15°, stosując wzór Tabariego (średnia z dwóch oznaczeń).

5. Ekstrakt oznaczono pośrednio, mając ciężar właściwy wina odczytano zawartość ekstraktu w zależności od ilości z tablic Ackermanna lub Plato.

6. Cukry oznaczono metodą wagową Allihna.

7. Ekstrakt bezcukrowy oznaczono pośrednio odejmując cukry od ekstraktu ogólnego.

Do fermentacji użyto kolbki płaskodenne o pojemności około 500 ml, napełnione 300 ml płynu i zamknięte korkiem z rurką fermentacyjną, w której znajdował się kwas siarkowy z wodą (1:1). Jako zabezpieczenia użyto ponadto rurki z chlorkiem wapnia połączonej z rurką fermentacyjną kawałkiem węża gumowego. Korki uszczelniono woskiem.

Nastaw I. Zbadano skład soku borówkowego i doprowadzono sacharozą do zawartości cukrów około 17 g/100 ml. oblicz. jako cukry proste. Na każdy litr płynu dodano fosforanu dwuamonnego 0,4 g, siarczanu magnezu 0,04 g i siarczanu wapnia 0,04 g.

Moszcz rozlano do kolbek, zamykając je czopami z waty i wysterylizowano w autoklawie. Następnie zbadano skład chemiczny moszczu, wykonując oznaczenia wyżej wymienione.

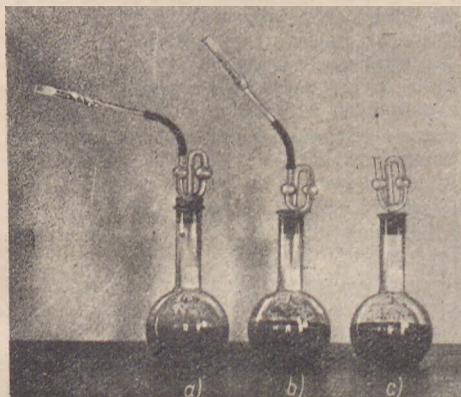
W kolbkach po sterylizacji było po 285 ml płynu. Każdą kulturą (5) zaszczepiono równocześnie po dwie kolbki, dając po 15 ml zawiesiny drożdżowej (matki drożdżowej).

Dla sprawdzenia, jakie odfermentowanie będzie przy niedozowanym cukrze, dosypano przed zaszczepieniem matki drożdżowej po 27 g roztartego i wysterylizowanego cukru białego do dwóch kolbek (3° i 3^d).

Wszystkie kolbki zaopatrzone w rurki z kwasem siarkowym i rurki z chlorkiem wapnia. W celu sprawdzenia, czy płyn będzie parował mimo wydostawania się dwutlenku węgla przez rurki i starannego uszczelnienia korka woskiem, wzięto jeszcze dwie kolbki (K₁ i K₂), do których nie dano zawiesiny drożdżowej. Kolb-

kę K_1 zaopatrzone w dwie rurki (z kwasem siarkowym i chlorkiem wapnia). Kolbkę K_2 zaopatrzone tylko w rurkę z kwasem siarkowym dla sprawdzenia jaką różnicę w ubytku na ciężarze spowoduje brak drugiej rurki (rys. 1).

Zważono kolbki z dokładnością do 0,1 g i po dołączeniu (wyjątek K_2) rurek z chlorkiem wapnia umieszczono je w termostacie o temp. 25°C. Ważono co 48 godzin odłączając rurki z chlorkiem wapnia.



Rys. 1. a. Kolbka z fermentującym moszczem jagodowym, b. kolbka kontrolna zaopatrzona w rurkę z kwasem siarkowym i w rurkę z chlorkiem wapnia, c. druga kolbka kontrolna zaopatrzona tylko w rurkę z kwasem siarkowym (fot. A. Jankun).

Po upływie 6 dni odpędzono starannie z płynu CO_2 , mieszając ruchem wirowym zawartość kolbek, po czym zważono je i w szafce Hansena dosypano po 27 g sacharozy na 300 ml (wyj. kolbka 3^c i 3^d). Po uszczelnieniu woskiem kolbki ponownie zważono.

Kiedy ustało wydzielanie się CO_2 zlane wino z nad osadu drożdży. Zawartość kolbek 1^a, 2^a, 3^a, 3^c, 4^a i 5^a zbadano zaraz. Natomiast wino z kolbek 1^b, 2^b, 3^b, 3^d, 4^b i 5^b poddano analizie dopiero po 3 miesięcznym „leżakowaniu“.

Próba na dostosowanie się wyosobnionych drożdży do różnych stężeń cukrów.

Jednocześnie wyhodowane zawiesiny drożdżowe z 5 wyosobnionych kultur zaszczerpiono do moszczu o różnych stężeniach cukrów, obliczonych jako inwert: 27 g; 27,5; 28 g i 28,5 g/100 ml. Po upływie 5 dni ponownie dodano matki drożdżowej do tych kolbek, gdzie nie ruszyła fermentacja.

Wuosobnione drożdże Borówka Nr 3, które dały najlepsze odfermentowanie w pierwszym nastawie i oprócz tego fermentowały jeszcze w moszczu o zawartości cukrów 28,5 g/100 ml poddano dalszym badaniom.

Na ogół odfermentowanie w pierwszym nastawie było słabe. Wy tłumaczono to nieprzystowaniem się świeżo wyizolowanych drożdży do stężenia cukrów wynoszących, jak wykazała analiza chemiczna, około 26,2 g/100 ml cukrów prostych. W związku z tym postanowiono ponownie próbę obniżając ogólną zawartość cukrów do poniżej 25 g/100 ml.

Nastaw II. Moszcz o tym samym składzie chemicznym, co użyty przy pierwszym nastawie, dosłódzono przed zaszczerpieniem drożdży 17,4 g sacharozy na 300 ml.

Zaszczerpiono kulturę Nr 3 w 4 kolbkach, dając matki drożdżowej po 5% obj. W celu sprawdzenia, jaki wpływ w danym wypadku może mieć temperatura na przebieg fermentacji umieszczono dwie kolbki: I^a i I^b w stałej temperaturze 25°C, zaś kolbki II^a i II^b poztawiono w temp. pokojowej wynoszącej około 20°. Postępowano z kolbkami jak przy pierwszym nastawie.

Nastaw III. Zrobiono nową próbę w celu zbadania, czy nastąpi wyższe odfermentowanie dzięki uzupełnieniu w dwóch dawkach cukrów w trakcie fer-

mentacji. Wzięto moszcz z partii kolbek wysterylizowanych na początku badań. Po upływie 14 dni uzupełniono nastaw 13,5 g sacharozy, a po 46 dniach 2 g sacharozy na 300 ml.

Ilość matki drożdżowej i sposób postępowania jak w dwu poprzednich nastawach. Zaszczerpiono drożdże do dwóch kolbek.

Nastaw IV. W celu zdefiniowania jakości aromatu i smaku wina wyprodukowanego przy zastosowaniu wyosobnionej kultury drożdży Borówka Nr 3 zrobiono próbę na surowym moszczu z borówki czernicy. Do trzech pierwszych nastawów użyto moszcz pasteryzowany. Pasteryzacja wpływa niekorzystnie na aromat wina szczególnie borówkowego.

W innych badaniach prowadzonych w Instytucie przy użyciu pasteryzowanego moszczu zostało stwierdzone, że jednoowocowe wino z borówki czernicy ma charakterystyczny zapach przypominający woń garbowanej skóry. Wino takie otrzymano stosując drożdże: Malaga, Bordeaux i Burgund.

Wprawdzie wino z poprzednich nastawów w bieżących badaniach, w których stosowano wyosobnioną kulturę wcale nie posiadało tego rodzaju zapachu, jednak pasteryzacja wywarła tam też pewien swoisty wpływ.

Sok ze świeżo zebranych jagód zaraz po wyciśnięciu zbadano chemicznie. Po obliczeniu jaką objętość będzie miał doprawiony sok dodano $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ w ilości 200 mg na litr płynu, aby nie dopuścić do rozmnożenia się znajdujących się w nim mikroflory.

Sok dosłódzono sacharozą. Na każdy litr moszczu dodano pożywki mineralnej jak w poprzednich nastawach. Zawiesiny drożdżowej użyto w ilości 3,5%. Do dwóch kolbek dano po 300 ml płynu i po zamknięciu, w sposób wyżej opisany, umieszczono je w termostacie o temp. 25°C. Dymion z 15 l moszczu (zaszczerpionego) ulokowano w fermentowni (temp. około 25°C).

C. Zdolność fermentowania cukrów diagnostycznych

Próbie zdolności fermentowania cukrów diagnostycznych przeprowadzono na sztucznej pożywce z zastosowaniem:

- a. z cukrów prostych — glikozy, fruktozy, mannozy i galaktozy,
- b. z dwucukrów — sacharozy, maltozy i laktozy,
- c. z trójcukrów — rafinozy.

Nastawy próbne — w probówkach zaszczerpionych drożdżami Borówka Nr 3 — umieszczono w cieplarni o temp. 25°. Dokonano spostrzeżeń jakościowych z ilości wydzielonego CO_2 w postaci pęcherzyków.

D. Próba na skalę techniczną

Otrzymane wyniki w nastawach na skalę laboratoryjną umożliwiły podjęcie prób w przemyśle winiarskim. Opracowano szczegółową instrukcję, dotyczącą sposobu doprawiania moszczów, postępowania z drożdżami, prowadzenia nastawów oraz notowania spostrzeżeń związanych z przebiegiem fermentacji, klarowania i dojrzewania wina.

W Lanckorońskiej Wytwórni Win w Kalwarii przeprowadzono próbę na skalę techniczną w styczniu 1952 r. Do nastawu o łącznej pojemności 5500 litrów użyto sok borówkowy z małym stosunkowo dodatkiem wody. Sok ten po wyciśnięciu nie był konserwowany, wskutek czego odfermentował na dziko zawarte w nim cukry.

Jedne z kuf zaszczerpiono drożdżami Borówka Nr 3 (temperatura moszczu wynosiła 23°C), a jednocześnie drugie drożdżami Portwein Nr 35 (temperatura moszczu 26°), stosowanymi dotychczas na terenie wytwórni. Temperatura w lokalu, w którym odbywała się fermentacja, wynosiła średnio 25°C.

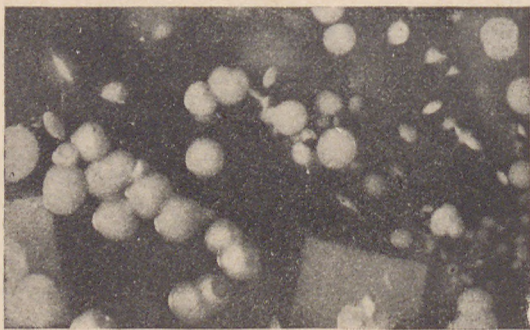
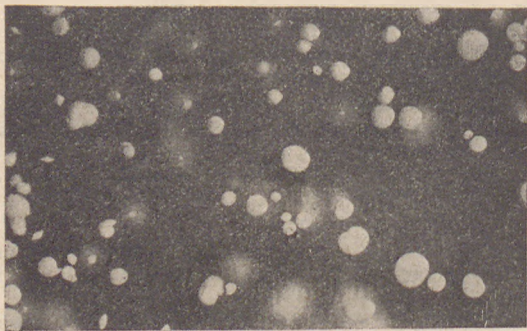
Poczynając od surowca, a kończąc na gotowym winie wykonano oznaczenia przewidziane przepisami kontroli technicznej.

Drugą próbę na skalę techniczną przeprowadzono w tej wytwórni w sierpniu 1952 r. używając świeżego moszczu borówkowego.

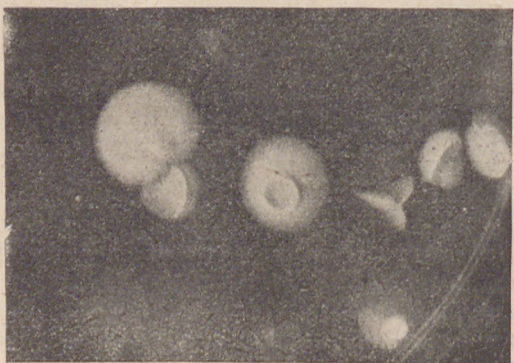
WYNIKI BADAŃ

A. Wyosobnienie czystych kultur i ich cechy morfologiczne

Z zebranych 5 próbek tylko dwie zafermentowały normalnie. Następnego dnia po nastawieniu na sam fermentację stwierdzono w płynie z tych kolbek obecność drożdży pączkujących.



Rys. 2. Drożdże, występujące na *Vaccinium myrtillus*, wysiane na agar z brzeczką (fot. A. Jankun). Zdjęcie górne: — pierwsza płytka: kolonie drożdży o wyraźnych konturach wyrosły na powierzchni pożywki; kolonie o mglistych zarysach rozwinęły się wewnątrz pożywki. Zdjęcie dolne — druga płytka: skrawki papieru są przyklepione na dnie płytki pod koloniami, z których zostaną wyodrębnione czyste kultury metodą kropelkową.



Rys. 3. Drożdże, występujące na *Vaccinium myrtillus*, wysiane na agar z brzeczką (fot. A. Jankun). Oba zdjęcia — kolonie, które wyrosły na trzeciej płytce.

W pozostałych trzech kolbkach opanowały środowisko inne mikroorganizmy. Słabo dające się zauważyć objawy fermentacji po paru dniach zanikły. W preparatach mikroskopowych stwierdzono obecność mikroorganizmów jednokomórkowych o kształcie komórek drożdży, ale o wymiarach mniejszych od ras drożdży szlachetnych.

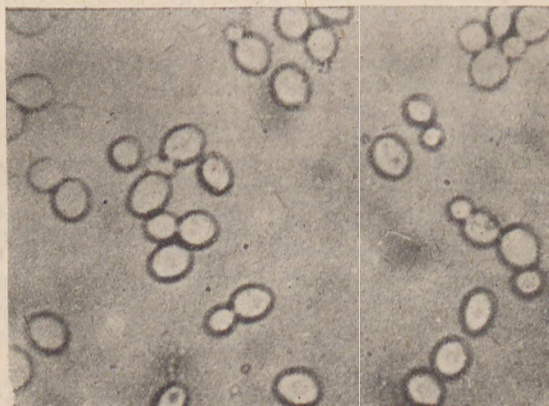
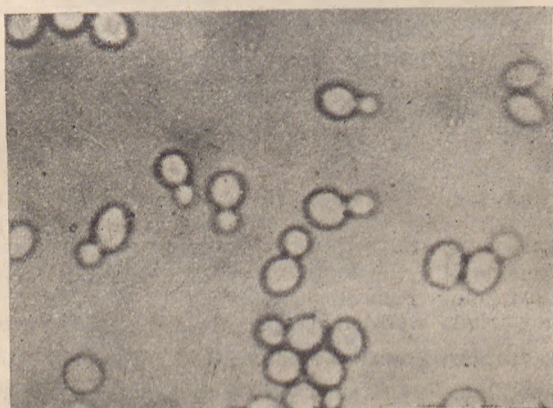
Liczne kolonie, uzyskane płytkową metodą rozcieńczenia z dobrze fermentującej próbki, były białe, gładkie, lśniąco i lekko wypukłe (rys. 2, 3). Rozwijały się na powierzchni i wewnątrz pożywki.

Wzrost kolonii na pożywkę stałą (w temp. 25°C) trwał 10 dni. Największe kolonie miały średn. około 1 cm. Im bardziej były one zagęszczone na płytce, tym mniejsze osiągnęły rozmiary.

Do zaszczepienia na pożywkę płynną wybrano 5 kolonii z drugiej płytki (rys. 2b). Wzięto kolonie najsilniej i najślabiej rozwinięte na pożywkę stałą.

W celu zabezpieczenia się przed utratą jakiegokolwiek kolonii przeszczepiono je na agar skośny i po wyhodowaniu umieszczono w lodówce.

Przy obserwacji preparatów mikroskopowych drożdży z wybranych 5 kolonii stwierdzono, że ich komórki mają morfologię podobną do rodzaju *Saccharomyces*.



Rys. 4. Drożdże pączkujące (fot. A. Jankun). Oba zdjęcia — 24-godzinna kultura wyosobnionych drożdży wyhodowana na brzeczkę.

Z każdego szczepu wyprowadzono czystą kulturę metodą kropelkową (5 kultur). W pierwszych stadiach tworzące się kolonie były łańcuszkowe. Kolonia powstała z jednej komórki tworzyła po 24 godzinach charakterystyczne skupisko nadające się do dalszego przeszczenia.

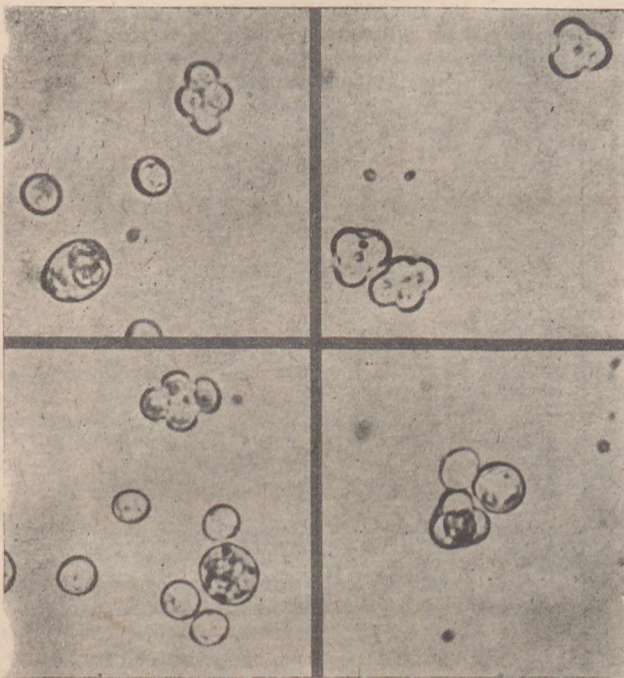
Czystą kulturę, która w pierwszym nastawie okazała się zdolna do najlepszego odfermentowania cukrów, przeszczepiono na brzeczkę. Po upływie 24 godzin przystąpiono do mierzenia 100 komórek. Długość ich wahała się od 5,8 μ do 9,2 μ , szerokość od 4,7 μ do 7,3 μ . W granicach tych mieszczą się wymiary komórek dojrzających i świeżo oddzielonych od komórek macierzystych.

Drożdże te rozmnażały się przez pączkowanie (rys. 4).

Komórki drożdżowe wyhodowane w tych samych warunkach co poprzednio i przeniesione na bloczki gipsowe, a następnie umieszczone w stałej temp. 25° po 48 godz. przekształciły się w worki (asci), zawierające po 1,2 i 4 zarodniki (ascospory) (rys. 5, 6).

Zarodniki miały kształt okrągły, jaki jest uważany za typowy dla *Saccharomyces cerevisiae* var. *ellipsoideus* (Sajenko 1947). Średnica spor wynosiła około 4 μ.

W pożywce płynnej drożdże po zakończonej fermentacji opadały na dno, klarując znajdujący się nad nimi płyn.



Rys. 6. Drożdże zarodnikujące. Przy 25°C powstały spory po 48 godzinach (fot. A. Jankun).

B. Zbadanie zdolności odfermentowania sacharozy przez wyosobnione drożdże

Nastaw I. Moszcz użyty do nastawu miał następujący skład:

ciężar właściwy (bez. alk. przy 15°/15°)	1,0794
kwasowość ogólna (oblicz. jako bezw. kwas cytryn.)	8,2 g/l
kwasowość lotna (jako kwas octowy)	0,73 g/l
alkohol	1,52 g/100 ml
ekstrakt	206,4 g/l
cukry (oblicz. jako inwert)	179,36 g/l
ekstrakt bezcukrowy	27,04 g/l

Dodanie po 6 dniach fermentacji 9 g sacharozy na 100 ml płynu, wpłynęło wyraźnie hamując na jej przebieg. Przyhamowanie trwało około tygodnia.

Przebieg fermentacji w najlepszych próbach przedstawiony jest w postaci wykresu ilustrującego stopień odfermentowania z ubytku CO₂ co 48 godzin (z dokładnością do 0,1 g). Ilość wydzielonego CO₂ w gramach z poszczególnych kolbek pierwszego nastawu przedstawia tablica I.

TABLICA I¹⁾
(skrótowa)

Kontrola wagowa przebiegu fermentacji na podstawie ilości wydzielonego z nastawu CO₂.

Drożdże: czyste kultury Nr 1, 2, 3, 4, 5 wyprowadzone z drożdży występujących na *Vaccinium myrtillus*.

¹⁾ Z powodu zbyt dużych rozmiarów tablic pominięto w druku ich pełny tekst, zamieszczając tylko sumaryczne wyniki. Przy pierwszym nastawie wykonano 402 oznaczenia wagowe. Przebieg fermentacji w czterech nastawach ilustruje wykres.

Do kolbki kontrolnej K₁ i K₂ drożdży nie zaszczerpiono. Pożywka: moszcz wyciśnięty z borówki czernicy, sterylizowany. Temperatura: 25°C.

Zawartość cukrów:

a. kolbka Nr 1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b, 4a, 4b, 5a, 5b, — 17,9 g/100 ml jako inwert + 9 g cukru krystalicznego na 100 ml płynu.

b. Kolbka Nr 3c i 3d — od razu dano całą ilość cukru, dozowaną do poprzednich kolbek w 2 dawkach.

c. Kolbka Nr K₁ i K₂ — ta sama ilość cukru, jak w poprzednich kolbkach.

Każdą kolbkę zaopatrzone w rurkę z kwasem siarkowym i rurkę z chlorkiem wapniowym, z wyjątkiem kolbki K₂, która miała tylko rurkę z kwasem siarkowym.

Ważono co 48 godzin:

Najlepsze odfermentowanie dała kultura Nr 3. Ilość używanego alkoholu w winie wynosiła w kolbce:

3a — 10,26% obj.

3c — 10,52% obj.

Po upływie trzech miesięcy zbadano płyn z kolbki 3b i 3d stwierdzając:

3b—10,66% obj.

alkoholu

3d—10,70% obj.

alkoholu

Kolbki kontrolne K₁ i K₂ wykazały ubytek ciężarowy w ilości 0,7 g.

Tablica 1

Nr próby	Ilość wydzielonego CO ₂ w czasie od 23. I. do 18. III. z fermentującego płynu (w ilości 300 ml) w g
1a	21,7
1b	21,6
2a	21,2
2b	22,2
3a	21,9
3b	21,4
3c	22,7
3d	22,5
4a	20,7
4b	20,5
5a	20,6
5b	20,0
K ₁	0,7
K ₂	0,7

Próba na dostosowanie się wyosobnionych drożdży do różnych stężeń cukrów.

Z zawiesin drożdżowych zaszczerpionych do moszczu o zawartości 28,5 g/100 ml cukrów (jako inwert) zafermentowała tylko kultura Nr 3. Po upływie 5 dni powtórne dodanie drożdży kultury Nr 1, 2, 4 i 5 do odpowiednich kolbek też nie dało oczekiwanego rezultatu. Te same „matki drożdżowe“ zaszczerpione na moszcz o zawartości cukrów 20 g/100 ml zafermentowały w ciągu dnia (kontrola żywotności).

Nastaw II. Do nastawu użyto moszczu o tym samym składzie, co do pierwszego nastawu, dosypując przed zaszczerpieniem na *Vaccinium myrtillus* na 100 ml. Analiza chemiczna stwierdziła cukry proste (po inw.) w ilości 232,2 g/1000 ml.

Ilość wydzielonego CO₂ w gramach przedstawia tablica II.

TABLICA II
(skrótowa)

Kontrola wagowa przebiegu fermentacji na podstawie ilości wydzielonego z nastawu CO₂.

Drożdże: czysta kultura Borówka Nr 3 — wyprowadzona z drożdży, występujących na *Vaccinium myrtillus*.

Pożywka: moszcz wyciśnięty z borówki czernicy, sterylizowany.

Temperatura:

a. kolbka Ia i Ib — 25°.

b. kolbka IIa i IIb — temperatura pokojowa (około 20°).

Zawartość cukrów: przed daniem zawiesiny drożdżowej do moszczu dosłodzonego do zawartości cukrów 17,9 g/100 ml — jako inwert — dosypano 5,8 g cukru krystalicznego na 100 ml.

Kolbki zaopatrzone w rurki z kwasem siarkowym i rurki z chlorkiem wapniowym.

Ważono co 48 godzin.

Tablica 2

Nr próby	Ciężar nastawu w g (z naczyniem) 10. II.	Ciężar nastawu w g 11. IV	Ilość wydzielonego CO ₂ w czasie od 10. II. do 11. IV. 1951 r. z fermentującego płynu (w ilości 300 ml) w g
Ia	520,9	494,3	26,6
Ib	542,9	517,4	25,5
IIa	534,4	505,8	28,6
IIb	527,5	499,8	27,7

Fermentacja w kolbkach Ia i Ib, umieszczonych w temp. 25°, miała początkowo przebieg intensywny, dający się ciągle skontrolować wagowo do 34 dni, a od 34 do 60 dni w przerwach 2—6-dniowych ubywało po 0,1 g dwutlenku węgla.

Fermentacja w kolbkach IIa i IIb pozostawionych w temp. około 20° była ciągła przez cały czas fermentacji głównej. W wyniku analizy dokonanej po pierwszym obciążu stwierdzono ilość alkoholu w kolbce:

Ia — 11,35% obj., IIa — 12,45% obj.

Po trzymiesięcznym „leżakowaniu” stwierdzono w kolbce:

Ib — 10,96% obj. alkoholu, IIb — 12,50% obj. alkoholu. Jak widać z tego — lepsze odfermentowanie uzyskano w próbie nastawionej w temp. 20°C.

Nastaw III. Dwukrotne dozowanie cukru (ilość początk. 19,5 g/100 ml jako inwert + 4,5 g + 0,67 g/100 ml. sach.) w trakcie fermentacji nie dało wyższego odfermentowania. Fermentacja główna ustała po 4 dniach od chwili wyspania drugiej dawki cukru. Ilość wydzielonego CO₂ w gramach przedstawia tablica III.

TABLICA III
(skrócona)

Kontrola wagowa przebiegu fermentacji na podstawie ilości wydzielonego z nastawu CO₂.

Drożdże: czysta kultura Borówka Nr 3 — wyprowadzona z drożdży, występujących na *Vaccinium myrtillus*.

Pożywka: moszcz wyciśnięty z borówki czernicy, sterylizowany.

Temperatura: 25°.

Zawartość cukrów: 19,5 g/100 ml jako inwert + 4,5 g/100 ml rozartego cukru białego + 0,67 g/100 ml — rozartego cukru białego.

Kolbki zaopatrzone w rurki z kwasem siarkowym i rurki z chlorkiem wapniowym.

Ważono co 48 godzin.

Tabllica 3

Nr próby	Ilość wydzielonego CO ₂ w czasie od 5. V. do 20. VI. 1951 r. z fermentującego płynu (w ilości 300 ml) w g
a	25,8
b	24,9

W kolbce a po zlaaniu płynu z nad osadu drożdży stwierdzono w wyniku analizy obecność alkoholu w ilości 11,4% obj. Po trzech miesiącach w kolbce b zawartość alkoholu wynosiła 11,05% obj.

Przy hodowli zaszczerpienia moszczów zauważono, że wyosobnione drożdże Borówka Nr 3 po zaszczerpieniu natychmiast fermentują. Rasy drożdży winiarskich dotychczas stosowane w przemyśle zaszczerpienie na moszcz borówkowy, dla spowodowania widocznych objawów fermentacji, potrzebowały 3 do 5 dni.

Hodowla drożdży borówkowych od momentu wyizolowania była prowadzona przez cały czas na pożywce płynnej, którą był doprowadzony sok borówkowy. Przeszczepianie powtarzano co 4 tygodnie. W moszczach przeznaczonych do ciągłej hodowli wyosobnionych drożdży podwyższano stopniowo ilość cukru utrzymując ją po upływie roku na 24 g/100 ml oblicz. jako cukry proste.

Pracę nad wyizolowaniem drożdży borówkowych zaczęto w lipcu 1950 r. W pierwszych dniach sierpnia 1951 r. nastawiono czwartą próbę.

Nastaw IV. Doprąwiony moszcz, użyty do nastawu miał:

ciężar właściwy 1,1026
kwasowość ogólną (obl. jako bezw. kwas cytr.) 7,2 g/l
ekstrakt 267,4 g/l
cukry (oblicz. jako inw.) 240,6 g/l
ekstrakt bezcukrowy 26,8 g/l

Fermentacja rozpoczęła się dopiero piątego dnia. Była intensywna i trwała 32 dni, od czasu dodania do moszczu zawiesiny drożdżowej.

Na opóźnienie procesu fermentacyjnego wpłynęła obecność SO₂ (dodanego w postaci K₂S₂O₅ w ilości 200 mg na litr soku). Dodatek SO₂ (w ustalonych granicach) hamuje rozwój drobnoustrojów nie wpływając ujemnie na drożdże właściwe.

Ilość wydzielonego z nastawu CO₂ w gramach przedstawia tablica IV.

TABLICA IV
(skrócona)

Kontrola wagowa przebiegu fermentacji na podstawie ilości wydzielonego z nastawu CO₂.

Drożdże: czysta kultura Borówka Nr 3 — wyprowadzona z drożdży, występujących na *Vaccinium myrtillus*.

Pożywka: surowy moszcz wyciśnięty z borówki czernicy.

Temperatura: 25°.

Zawartość cukrów: 24 g/100 ml (jako inwert).

Dodatek: K₂S₂O₅ w ilości 200 mg na 1 litr.

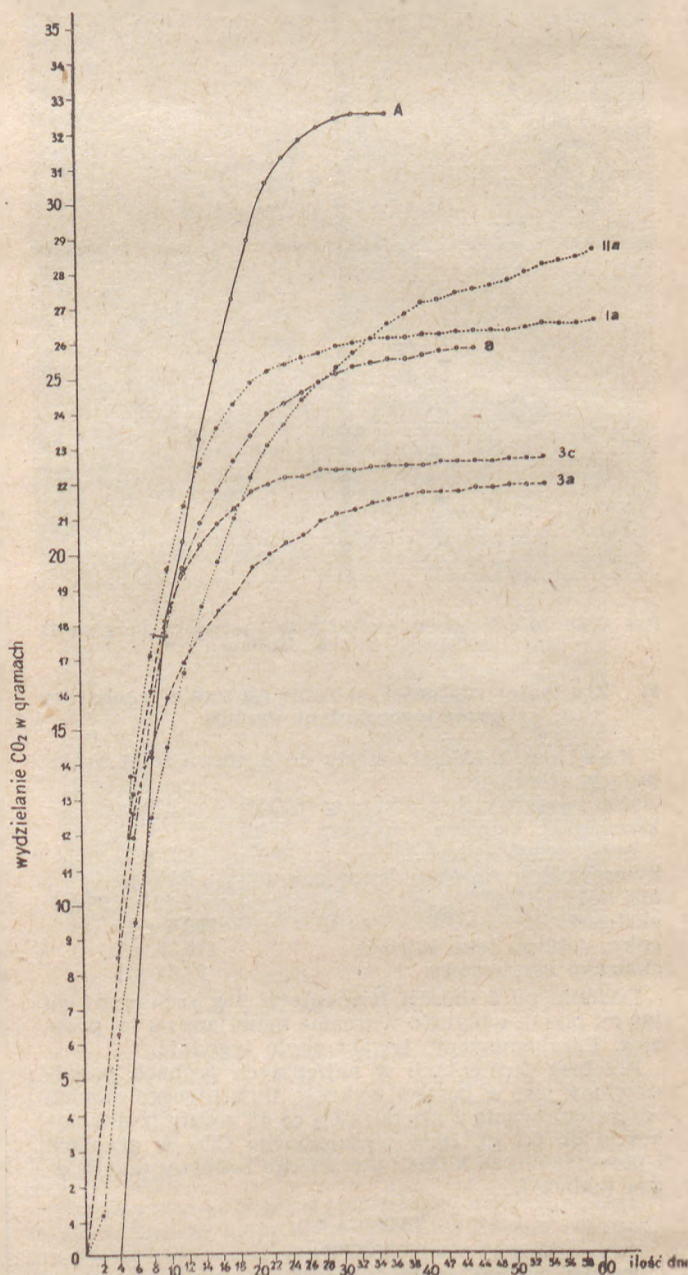
W wyniku analizy chemicznej wina, dokonanej po pierwszym obciążu (kolbka A), stwierdzono obecność alkoholu w ilości 14,05% obj. (11,15 g w 100 ml). Za-

Tabllica 4

Nr próby	Ciężar nastawu w g (z naczyniem) 4. VIII.	Data ustania fermentacji głównej	Ciężar nastawu w g (z naczyniem) w dniu ust. fermentacji głównej	Ilość wydzielonego CO ₂ z fermentującego płynu (w ilości 300 ml) w g
A	504,0	5. IX.	471,5	82,5
B	531,9	9. IX.	500,3	31,6

wartość pozostałych cukrów, obliczonych jako cukry proste, wynosiła 2,5 g/1000 ml. Wydajność: około 0,47 g alkoholu z 1 g heksozy.

Wykres przebiegu odfermentowania sacharozy w czterech próbnich nastawach przy zastosowaniu wyosobnionej kultury drożdży nr 3.



Rys. 7.

- 1-szy nastaw — kolbka 3a cukier dozowany (tabl. I)
— kolbka 3c cukier dany jednorazowo (tabl. I)
2-gi nastaw — kolbka Ia temp. 25°C (tabl. II)
— kolbka IIa temp. 20°C (tabl. II)
3-ci nastaw — kolbka a (tabl. III)
4-ty nastaw — kolbka A (tabl. IV)

W nastawie tym ujawniły wyosobnione drożdże najcenniejsze zalety dla przemysłu winiarskiego — wysoki stopień i szybkość odfermentowania. Dały one przed „leżakowaniem“ taką ilość alkoholu, jaką nie zawsze otrzymuje się nawet przy użyciu silnych ras drożdży winiarskich.

Przebieg odfermentowania sacharozy w czterech kolejnych, próbnych nastawach przy użyciu wyosobnionej kultury Borówka Nr 3 przedstawia rys. 7. Krzywe wykresu ilustrują wydzielanie CO₂, ubytek cukrów i jednoczesny wzrost zawartości alkoholu.

Próba degustacyjna

Wino z dymionu (nastaw IV) po pierwszym obciążu zawierało alkoholu 13,25% obj. (10,52 g w 100 ml).

Próbę degustacyjną młodego wina, które na „leżaku“ znajdowało się miesiąc, przeprowadzono w zespole 4-osobowym z następującym wynikiem:

	Ilość punktów
Barwa: intensywnie wiśniowa	5
Klarowność: zupełna	5
Zapach: czysty, aromatyczny młodego wina z czarnej jagody (bez ubocznych sztychów)	24
Smak: wina wytrawnego z czarnej jagody, nadmiernie cierpko-kwaśny (wysokie odfermentowanie cukrów) nie zharmonizowany	30
Typ: mocnego, wytrawnego wina, typu win burgundzkich	8
Suma punktów	72

Ocena ogólna: dobre, zdrowe, młode wino. Wysokie odfermentowanie obok wyżej podanych właściwości pozwala uznać badane drożdże za nadające się do dalszych prób na skalę półtechniczną.

Wyprodukowane wino przy użyciu wyosobnionych drożdży nie wykazało ujemnych cech zapachowych i smakowych, a zwłaszcza zapachu i smaku drożdżowego.

Brak zharmonizowania łącznie z nadmierną cierpkością pozostaje w związku z użyciem nierozcieńczonego soku do nastawu, oraz krótkim okresem leżakowania. Nie stanowi to wady drożdży, tylko jest wynikiem warunków, w jakich one pracowały.

C. Zdolność fermentowania cukrów diagnostycznych

Po upływie 48 godzin od momentu zaszczepienia próbnymi nastawami drożdżami Borówka Nr 3 stwierdzono:

- silną fermentację pożywek z glikozą, mannozą, sacharozą i maltozą,
- słabszą fermentację pożywki z fruktozą,
- słabą — z galaktozą i rafinozą,
- brak fermentacji pożywki z laktobiozą.

Dalsze obserwacje nie wykazały odchyśleń od powyższych danych.

D. Próba na skalę techniczną

Fermentacja w kufach z drożdżami Borówka Nr 3 już w pierwszej fazie była gwałtowna, trwała 21 dni dając wino o zawartości 14,2% obj. alkoholu. Przebieg miała typowy dla zdrowej fermentacji winiarskiej, co stwierdzono na podstawie obserwacji, degustacji i analiz. Żywotność drożdży duża. Odfermentowanie cukrów praktycznie całkowite. Jak podano w protokole wytwórni, tak korzystny wynik i po tak krótkim okresie fermentacyjnym otrzymanym został tam po raz pierwszy na surowcu borówkowym.

W czasie leżakowania wino samoczynnie, dobrze klarowało się i wyraźnie dojrzewało.

W związku z tym wytwórnia do następnych nastawów moszczów borówkowych zastosowała drożdże Borówka Nr 3.

Drożdże Portwein Nr 35 w tych samych warunkach dały 13,1% obj. alkoholu, przy dłuższej o kilka dni fermentacji.

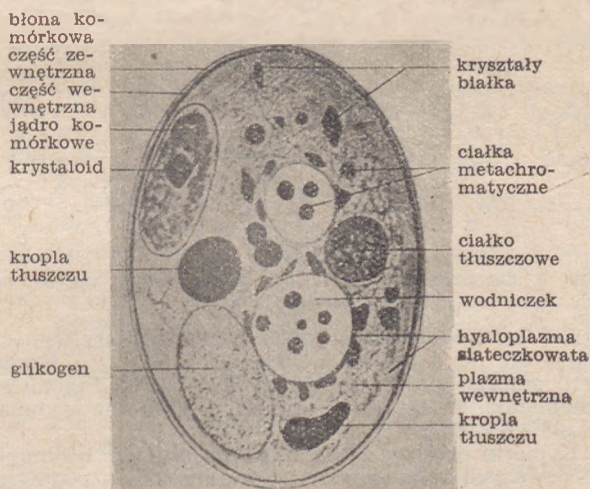
W powtórzonej pod kierunkiem Głównego Instytutu Przemysłu Rolnego i Spożywczego próbie na skalę techniczną na terenie tej samej wytwórni w sierpniu 1952 r. otrzymano wino borówkowe o zawartości 14,4% obj. alkoholu.

DYSKUSJA

W wyniku wielokrotnych obserwacji mikroskopowych podczas wykonywania niniejszej pracy stwierdziłem, że wyosobnione drożdże z występujących na borówce czernicy mają morfologiczną budowę zbliżoną do budowy komórek drożdży właściwych (Saccharomyces).

Świat roślinny podzielił Wettstein na 9 typów. Drożdżaki należą do przedostatniego typu: plechowców właściwych (Euthallophyta). Typ plechowców właściwych dzieli się na dwie klasy. Jedną z nich jest klasa grzybów (Fungi). Podklasą jej, wchodzącą w skład grzybów właściwych (Eumyces), są workowce (Ascomyces). Jedną z rodzin, stanowiących wśród workowców grupę workowców pierwotnych (Protoasci), są drożdżaki (Saccharomycetaceae). Drożdże winiarskie są opisywane przez jednych autorów jako odmiana w obrębie gatunku, stosowanego w przemyśle fermentacyjnym, *Saccharomyces cerevisiae* var. *ellipsoideus* (H.) D. inni traktują je jako osobny gatunek *Saccharomyces ellipsoideus* H.

Strukturę komórki drożdżowej, wg Fuhrmanna przedstawia rys. 8 (Bamann E. Myrbäck K. 1940).



Rys. 8. Budowa komórki drożdżowej (według F. Fuhrmanna).

Szaposznikow podaje, że komórka drożdżowa ma wszystkie cechy jednojądrowej komórki grzybów. Wy różnia w niej jądro, uwidaczniające się po zabarwieniu, cytoplazmę i błonę o podwójnych zarysach. Po zabarwieniu można też zobaczyć w cytoplazmie chondriozomy. Poza tym jako dalsze części składowe wymienienia wodniczki, glikogen, wolutynę i krople tłuszczu.

Kształt komórki drożdżowej omawianego gatunku bywa okrągły, owalny, eliptyczny lub jajowy. Najczęściej spotyka się prawie kulisty lub owalny. Zależy jest od warunków, w jakich znajdują się drożdże i od ich wieku. Kształt jest zmienny i dlatego podczas hodowli w jednej kulturze można spotkać różne kształty komórek, jak to widzimy na zamieszczonych zdjęciach.

Dotychczasowe badania nad komórką drożdżową nie dały jednolitego poglądu na strukturę jądra komórkowego i ilości w nim chromosomów.

Przytaczam tu pogląd tylko paru cytologów. Badian (1937) podał, że w jądrze komórki drożdżowej występują dwa chromozomy. Levan (1947) ogłosił, że ocenia ilość chromosomów jako wynoszącą co najmniej 10. Przy tym podkreślił, że trudne jest dokładne ustalenie ich liczby. Rozmiary najmniejszych chromosomów, według niego, stoją na granicy widzialności i wynoszą około 0,1 μ . W obserwowanych komórkach Levan zauważył, że często dwa chromozomy wyróżniały się większymi rozmiarami od innych. Autor przypuszcza, że mogą to być także kompleksy mniejszych chromosomów, gdyż chromozomy w komórkach drożdżowych wykazują tendencję do łączenia się w grupy.

Podanie mniejszej liczby chromosomów w komórce drożdżowej przez Badiana, oraz przez Sinoto i Yuasa (1941) wyjaśnił Levan przypuszczeniem, że wymienieni badacze wzięli grupy chromosomów za pojedyncze chromozomy.

Co się tyczy wielkości komórek, to przy pomiarach komórek „24-godzinnej“, a więc jeszcze pączkującej kultury wyhodowanej na brzeźce w temp. 25°C, otrzymałem następujące wyniki: dług. od 5,8 μ do 9,2 μ szer. od 4,7 μ do 7,3 μ .

Zestawienie wymiarów komórki badanej przeze mnie kultury z danymi niektórych autorów przedstawiają się następująco:

Jørgensen (1940) mówi, że komórka drożdży właściwych może osiągnąć rozmiary do 8 μ szer. i 10 μ dług. Matuszewski (1947) podaje wymiary 5 μ — 14 μ na

z jednej komórki powstają dwie, które znów pączkują, a więc teoretycznie w ciągu doby z jednej komórki powinno powstać 4046 komórek.

Zaobserwowano podczas badania, że drożdże nagle przeniesione z najkorzystniejszego środowiska (brzeźka) na wilgotny bloczek gipsowy, a więc na podłoże bez pożywienia i w środowisko o dużym dostępie powietrza wytworzyły w temp. 25°C po 48 godz. okrągłe zarodniki o średn. około 4 μ . Powstają one partenogenetycznie. Podwójny podział jądra przy tworzeniu się spor przedstawia rys. 10.

Natomiast Jørgensen podaje krótszy czas potrzebny do utworzenia zarodników przez drożdże właściwe w temp. 25°C, a mianowicie 21 godz. Ten sam okres wymienia Szaposznikow. Wymiary spor drożdży właściwych są podawane jako wynoszące 2—6 μ . Jørgensen wspomina, że zarodniki drożdży właściwych mają postać kuleczek.

Skonstatowano w trakcie pracy, że wyosobniony szczep nabył nowych własności, polegających na przystosowywaniu się do fermentacji w środowisku o wyższym stężeniu cukrów; prowadzi to do wytwarzania większej ilości alkoholu, co według Wingego (1948) może być podtrzymywane albo cofnięte przez odpowiednią zmianę oddziaływania czynników zewnętrznych.

Drugie spostrzeżenie dotyczące korzystnego ustosunkowania się wyosobnionej kultury do nowych warunków polegało na nabyciu przez nią własności szybkiego odfermentowywania. Tu uwidoczniło się przewidywane dostosowanie się drożdży borówkowych do środowiska obfitującego w substancje garbnikowe (łatwe zapoczątkowanie fermentacji i szybki jej przebieg).

Uzyskany stopniowy wzrost odfermentowywania sacharozy przez wyizolowaną kulturę jest zachętą do dalszych prób w tym kierunku, aby przez odpowiednie oddziaływanie otrzymać wytworzenie jeszcze większej ilości alkoholu przez drożdże borówkowe.

STRESZCZENIE I WNIOSKI

1. W celu sprawdzenia wartości dla przemysłu winiarskiego drożdży właściwych, żyjących w naturalnym środowisku na owocach krajowych roślin, dostarczających dużych ilości surowca, wyizolowano czyste kultury drożdży, występujących na borówce czernicy (*Vaccinium myrtillus* L.).

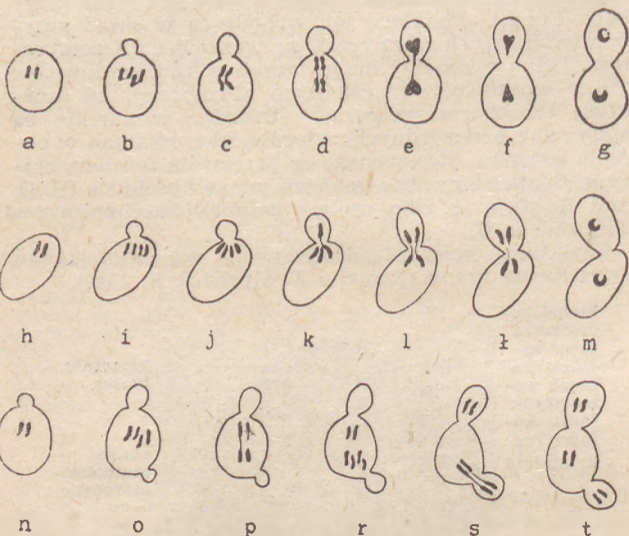
2. Zbadano ich cechy morfologiczne i sposób rozmnażania się stwierdzając:

- Występowanie w mikroflorze, żyjącej na borówce czernicy, drożdży o budowie morfologicznej podobnej do rodzaju *Saccharomyces*.
- Rozmnażanie się przez pączkowanie i przez tworzenie zarodników, typowych dla gatunku *Saccharomyces cerevisiae* H.

3. Zbadano wyosobnione kultury pod względem zdolności odfermentowania i dostosowania się do różnych stężeń cukrów.

4. Kulturę drożdży, najsilniejszą pod względem odfermentowania i fermentującą jeszcze w środowisku zawierającym 28,5 g cukrów (obl. jako cukry proste) na 100 ml moszczu, poddano dalszym badaniom, osiągając następujące wyniki:

- Maksimum odfermentowania uzyskano w moszczu zawierającym cukrów do 25 g/100 ml obl. jako cukry proste. Było ono praktycznie całkowite.
- Wyraźne klarowanie wina, szybkie i dobre osadzanie się drożdży.
- Stopniowy wzrost odfermentowania przy stosowaniu zwiększanej zawartości cukrów w prowadzonej hodowli wyłącznie na pożywkach płynnych. Po rocznym przyzwyczajaniu do wymienionych warunków uzyskano w próbnym nastawie, na skalę laboratoryjną, 14% obj. alkoholu. Ilość tę stwierdzono w winie, po pierwszym obciążeniu, na tak trudnym dla fermentacji surowcu, jakim jest nierozwodniony moszcz z borówki czernicy. Takiej ilości alkoholu nie można często uzyskać nawet przy zastosowaniu silnych ras drożdży winiarskich.
- Wyraźną odporność na kwas siarkawy.
- Czasokres fermentacji głównej (32 dni), nie ustępujący pod tym względem wynikom uzyskanym

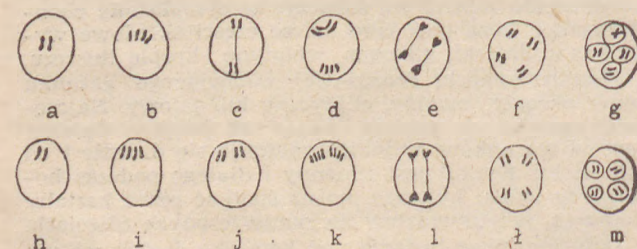


Rys. 9. *Saccharomyces cerevisiae*. Pączkowanie (według Badiana).

3 μ — 7 μ . Według Wojcieszaka (1949) wymiary wynoszą 3 μ — 5 μ na 6 μ — 8 μ , a czasem 6 μ — 12 μ . Jeszcze inni autorzy mówią o średnicy 8 μ — 12 μ . Pijanowski nadmienia, że typowa komórka owalna ma wymiary około 4 μ — 8 μ .

Komórki drożdży winiarskich są mniejsze od innych stosowanych w przemyśle i wymiary ich są podawane od 3 μ do 6 μ szer. i od 6 μ do 9 μ dług.

Wyośobnione drożdże rozmnażały się w pożywce płynnej wegetatywnie, przez pączkowanie. Wiadomym jest, że pączki mogą pojawiać się w dowolnym miejscu komórki. Najczęstsze jednak jest ich pojawianie się przy biegunach komórki. Pączkowanie według Badiana przedstawia rys. 9.



Rys. 10. *Saccharomyces cerevisiae*. Tworzenie się spor (według Badiana).

Przy powstawaniu w kropki wiszącej kolonii z jednej komórki zauważyłem, że ma ona początkowo kształt wydłużony. To spostrzeżenie jest zgodne z opisem kolonii Szaposznikowa tworzonych przez drożdże winiarskie. Mówi on, że u tych drożdży pączki powstają w jednym kierunku, dzięki czemu można zaobserwować łańcuszki z wielu komórek, chociaż trafiają się też rozgałęzione skupiska.

Dla pracujących w przemyśle fermentacyjnym ważne jest to, co podaje Wojcieszak (31), że alkohol już w stężeniu 3% hamuje rozmnażanie się drożdży, a przy 5% ustaje pączkowanie.

Wymieniony autor nadmienia, że tworzenie się nowej komórki w pomyślnych warunkach trwa 3—4 godz.

Madej (1949) mówi o szybszym tempie rozmnażania się. Według niego przy temp. 24°C w ciągu 2 godzin

przez rasy drożdży (Burgund, Bordeaux), uważane dotychczas za najodpowiedniejsze dla surowca borówkowego.

- f. Zdolność fermentowania następujących cukrów diagnostycznych: glikozy, fruktozy, mannozy, galaktozy, maltozy, sacharozy i rafinozy. Nie fermentowały laktobiozy.
- g. W pierwszej próbie na skalę techniczną, dokonanej na terenie jednej z wytwórni, otrzymano wino o zawartości 14,2% obj. alkoholu (po upływie 2. dni), w drugiej — o 14,4% obj. alkoholu.

Z powyższego wynika, że z mikroflory owoców krajowych można wyodrębnić drożdże, mające cechy *Saccharomyces cerevisiae* var. *ellipsoideus* (H.) D., które przez odpowiednią hodowlę nabierają cech silnych ras drożdży winiarskich, zachowując swoistość własnych zalet.

Głównym czynnikiem pozwalającym wydobyć z nich te wartości jest ich długotrwałe przystosowanie się do środowiska i zdolność dostosowywania się do stopniowych zmian w nim zachodzących.

Poszukiwanie drobnoustrojów w środowisku naturalnym jest właściwą drogą do znalezienia odmian o cennych cechach gospodarczych.

Przytoczone wyniki badań pozwalają na uznanie wysoce wyselekcjonowanych drożdży jako odpowiednich dla przemysłu winiarskiego.

Kierownikowi Krakowskiego Oddziału Głównego Instytutu Przemysłu Rolnego i Spożywczego dr Kazimierzowi Matusiakowi, który podał myśl i zainicjował wprowadzanie dla przemysłu winiarskiego — czystych kultur drożdży występujących na owocach krajowych, a przez selekcję i odpowiednią hodowlę rozwijanie w nich pożądaných cech, składam serdeczne podziękowanie za cenne rady i wskazówki.

LITERATURA

1. Badian M. J.: Sur la cytologie des levures. Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres, Classe des Sciences Mathématique et Naturelles, Serie B: Sciences Naturelles, str. 60, P. A. U. Kraków 1937.
2. Bamann E., Myrbäck K.: Die Methoden der Fermentforschung, Lieferung 5, Georg Thieme. Leipzig 1940.
3. Bogdanow W. M.: O principach sielekcji mikroorganizmow. Mikrobiologia, tom XX, wyp. 4, str. 363. Izdat. Akad. Nauk SSSR. Moskwa 1951.
4. Cerewitinow S. F.: Chimia i towarowiedzenie świeżich płodow i owoszcziej, Gostorgizdat, Moskwa 1949.
5. Czekan L. I.: O nieprierywnej sielekcji mikroorganizmow iz proizvodstwa. Mikrobiologia, tom XX, wyp. 5, str. 460. Izdat. Akad. Nauk SSSR. Moskwa 1951.
6. Fabre H.: Analiza wina, tłum. Wasilewski Z. PWT. Warszawa 1951.
7. Fiedorow M. W.: Mikrobiologia, Gosud. Izdat. Siel. Lit. Moskwa 1949.
8. Fiedorow M. W.: Rukowodstwo k praktičeskim zaniatjam po mikrobiologii. Gosud. Izdat. Siel. Lit. Moskwa 1951.
9. Jörgensen A.: Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie, Jena 1940.
10. Kaszkin P. N.: Mikrobiologia, Gosud. Izdat. Med. Lit. Moskwa 1949.
11. Krause S.: Materiały do Polskiego Kodeksu Żywnościowego, Farm. Inst. Wyd. Warszawa 1948.
12. Kudrjawcew W. I.: O nieprierywnej sielekcji mikroorganizmow iz proizvodstwa. Mikrobiologia, tom XX, wyp. 2, str. 155. Izdat. Akad. Nauk SSSR. Moskwa 1951.
13. Kwaśnikow J. I.: O niekotorych principach sielekcji mikroorganizmow iz proizvodstwa. Mikrobiologia, tom XXI, wyp. 1, str. 71. Izdat. Akad. Nauk SSSR. Moskwa 1952.
14. Levan A.: Studies on the camphor reaction of yeast, Hereditas, tom. 33. Lund 1947.
15. Lindner P.: Mikroskopische und biologische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben, Aufl. 6. Berlin 1930.
16. Lipska I., Zemięcka J.: Ćwiczenia z mikrobiologii rolniczej. PWRiL, Warszawa 1950.
17. Łysenko T.: O dziedziczności i jej zmienności, Państw. Inst. Wydaw. Rol. Warszawa 1950.
18. Madej St.: Wyrób win owocowych, Państw. Inst. Wydaw. Rol. Warszawa 1949.
19. Matuszewski T.: Wstęp do mikrobiologii rolniczej, Państw. Instyt. Nauk. Gospod. Wiejsk. Puławy 1947.
20. Mering A.: Przetwory z owoców i jarzyn, Księg. Powsz. Kraków 1946.
21. Pijanowski E.: Zarys technologii winiarstwa. PWT. Warszawa 1950.
22. Paluchówna K.: Wskazówki do wykonania analizy wina. Zabrze 1947.
23. Sajenko N. F.: Drożdżi Chieriesa. Biochimija winodielja, praca zbiorowa, tom I, str. 98, Akademia Nauk ZSRR, Moskwa 1947.
24. Schanderl H.: Produkcja win owocowych, tłum. Wojcieszak P. PWT. Warszawa 1950.
25. Szafer W., Kulczyński S., Pawłowski B.: Rośliny Polskie. Lwów — Warszawa 1924.
26. Szapoznikow W. N.: Tiechničeskaja mikrobiologia, Sowietskaja Nauka. Moskwa 1947.
27. Szember A.: Mikroflora drożdżowa owoców krajowych, Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska, Lublin — Polonia, Vol. V. 8. Sectio E. 1950, str. 221, Uniw. Marii Curie-Skłodowskiej 1951.
28. Wettstein E.: Handbuch der Systematischen Botanik. Leipzig und Wien 1935.
29. Wiesielow I. J.: Sielekcja i siemenowodstwo proizvodstwiennych mikroorganizmow. Mikrobiologia, tom. XX, wyp. 6, str. 550. Izdat. Akad. Nauk SSSR. Moskwa 1951.
30. Winge Ö., Roberts C.: Inheritance of enzymatic characters in yeasts, and the phenomenon of long-term adaptation. Comptes rendus d. Labor. Carlsberg Ser. physiol. Copenhagen 1948.
31. Wojcieszak P.: Winiarstwo. Kalendarz Techniczny Przem. Spożywczego, tom. II, dział VIII, str. 1012, Stow. Techn. Przem. Spozyw. Oddz. Warsz. Warszawa 1948.

СОДЕРЖАНИЕ

Целью настоящей работы было проверить какое значение для ферментационной промышленности может принести применение к местному сырью соответствующих дрожжей, находящихся в естественной среде на плодах растений распространенных в большом количестве в Польше.

Были изолированы чистые культуры дрожжей, выступающих на ягодах черники (*Vaccinium myrtillus* L.). Одна из них, размножающаяся путем почкования и образования спор, типичных для вида *Saccharomyces cerevisiae* H., оказалась способной к скорой и сравнительно высокой ферментации сахаров, добавленных к соку черники, несмотря на наличие в нем дубителей, которые замедляют ход брожения. После годичного периода разведения изо-

лированных дрожжей на жидкой питательной среде с постепенно возрастающим содержанием сахаров, они были снова подвергнуты исследованию, при чем обнаружено следующие результаты:

1. Максимальную ферментацию получено в сусле содержащем сахаров до 25 грамм/100 мл, которые мы рассчитываем как простые сахара. Брожение было практически полное.

2. При применении прибавки сахара к черничному соку, но без разбавления сока водой, получено вино с 14% содержания алкоголя по объему.

3. Период главного брожения при опыте в лабораторном масштабе (32 дня) не уступает по результатам полученным видам дрожжей принятых за наиболее соответствующие черничному сырью.

4. Явная сопротивляемость на H_2SO_3 .

5. Явное осветление вина, быстрое и хорошее осаждение.

6. Способность ферментации со следующих диагностических сахаров: глюкоза, фруктоза, манноза, галактоза, мальтоза, сахароза и рафиноза. Лактозы не бродили.

7. При первом опыте в техническом масштабе получено вино содержащее 14,2% алкоголя (по истечении 21 дня), а при втором — 14,4% алкоголя по объёму.

Из вышесказанного видно что дрожжи с морфологическими и физиологическими качествами *Saccharomyces cerevisiae* var. *ellipsoideus* (H.) D. находящиеся на местных плодах, если их соответственно разводить, кроме присущих им качеств приобретают приметы сильных видов винодельческих дрожжей.

Главным фактором, содействующим выявлению в них этих качеств, является их долгосрочное приспособление к среде и способность постепенного приспособления к происходящим в ней переменам.

SUMMARY

The purpose of this research has been the examination which advantages for the fermentation industry may result from the application to the country raw materials of proper yeast appearing in nature on fruits of plants widely spread in Poland.

The isolation of pure cultures of yeasts appearing on the Bilberries (*Vaccinium myrtillus* L.) was carried out. One of the selected strains reproducing itself by means of budding and sporulation (which is typical to the species *Saccharomyces cerevisiae* H.) proved to be able to a quick and relatively high fermentation of sugars added to the berry juice, notwithstanding its contents of tannins; the presence of these substances inhibits notably the speed of fermentation of the usually applied wine yeasts.

After one year of breeding of the isolated yeasts on liquid medium with gradually increased contents of sugars they were tested again and the following results were obtained:

1. A maximum of fermentation was obtained in the juice containing sugars up to 25 gm per 100 ml calculated as monosaccharids. It was complete.

2. By using the undiluted berry juice with the addition of sugar, wine containing 14% of alcohol was obtained.

3. The period of main fermentation in a laboratory test (32 days) was equivalent to the results obtained with yeast cultures considered as the most suitable for the berry raw materials.

4. A definite resistance to H_2SO_3 .

5. A distinct clearing of the wine, with a quick and good settling down.

6. A fermentation capacity of the following diagnostic sugars: glucose, fructose, mannose, galactose, maltose, sucrose, raffinose. Lactose was not fermented.

7. In the first technical test wine containing alcohol in 14,2% of volume was obtained after 21 days; in the second test the contents of alcohol amounted to 14,4%.

It results from the above that the yeasts which appear on country fruits and possess morphological and physiological features of *Saccharomyces cerevisiae*, var. *ellipsoideus* (H.) D. by proper breeding may acquire the characteristics of strong strains of wine yeasts while maintaining their own peculiar qualities.

The main factor which enables us to disclose these qualities is their long-lasting adaptation to the environment and their adaptability to gradual changes occurring in it.

E. KOCWA

Dwuchlorodwufenylotrójchloroetan (DDT) jako czynnik stymulujący fermentację i wzrost drożdży

STRESZCZENIE

Dodatek DDT do nastawów fermentacyjnych w ilości 1 mg na 100 ml pożywki, powoduje żywszą fermentację i wyższe odfermentowanie alkoholu. Wyższe dawki działają jeszcze silniej. Przy zastosowaniu preparatu o p. t. 103^o w dawce 0,1 g na 150 ml pożywki syntetycznej, osiągnięto większą zawartość alkoholu po 6 dniach fermentacji niż w nastawach kontrolnych po 42 dniach. Działanie DDT polega na pobudzeniu drożdży do szybszego rozmnażania, co wykazano statystycznie. DDT odgrywa wobec drożdży rolę czynnika wzrostowego.

WSTĘP

W toku badań nad wpływem różnych związków chemicznych na przebieg fermentacji alkoholowej autorka pracy zauważyła, że DDT wykazuje wybitne własności pobudzające fermentację. W związku z tym spostrzeżeniem, które dotychczas nie było notowane w dostępnej nam literaturze, podjęto z własnej inicjatywy badania, w celu znalezienia klucza do wytłumaczenia tego zjawiska. Przeprowadzono cały szereg doświadczeń w różnych warunkach. Z braku danych w piśmiennictwie na powyższy temat praca niniejsza stanowi opis badań, przeprowadzonych u nas po raz pierwszy. Niezliczona ilość publikacji zawiera sprawozdania o własnościach fizycznych, chemicznych, farmakologicznych i biologicznych DDT, jednak ujęcie tego związku było dotąd jednostronne, pod kątem widzenia trucizny kontaktowej, owadobójczej i toksycznej dla organizmów ciepłokrwistych. Praca ta rzuca światło na własności w stosunku do drożdży wręcz przeciwnie działaniu toksycznemu i przedstawia DDT jako substancję pobudzającą drożdże do szybszego rozmnażania, nieszkodliwą dla nich i nie wpływającą na produkt końcowy fermentacji, jakim jest alkohol.

Praca niniejsza jest kompleksem doświadczeń przeprowadzonych na pożywce syntetycznej, na której spostrzeżono nowe własności DDT oraz dodatkowych badań, wynikających z zagadnienia. Dalsza praca przewiduje przeniesienie uzyskanych wyników na pożywki naturalne, stosowane w przemyśle spożywczym oraz opracowanie metod, umożliwiających wykorzystanie tych spostrzeżeń do celów praktycznych.

Metodyka badań

Fermentację alkoholową przeprowadzono na skalę laboratoryjną na zmodyfikowanej pożywce według Orla-Jensena o następującym składzie:

NaCl	—	2 g
K ₂ HPO ₄	—	2 g
MgSO ₄	—	1 g
Sacharoza	—	20 g
Pepton	—	20 g
Woda wodociągowa do	—	1000 g

Ponadto przyjęto jako stały dodatek cukru do pożywki 25 g/100 ml. Pożywkę sterylizowano w auto-

klawie w temperaturze 120° pod nadciśnieniem 1 atmosfery przez 20 minut. Do fermentacji używano kolbek o pojemności 250 ml, do których odmierzano po 150 ml pożywki z pewnym nadmiarem obliczonym na straty wynikające z wyparowania pynu w czasie sterylizacji. Nastawy zaszczipiano 1 ml 5-dniowej hodowli drożdży rasy „Steinberg” na 100 ml. Kolbki zaopatrywano rurkami fermentacyjnymi z kwasem siarkowym (1:1) i chlorkiem wapniowym.

Fermentację alkoholową przeprowadzano w temperaturze 25°. Z dwóch identycznych nastawów wyciągano średnią jako wynik ostateczny. Dla nastawów kontrolnych przyjęto stały znak K_I i K_{II}, doświadczalnie oznaczono odpowiednimi numerami odpowiadającymi dawkom DDT, rosnącymi w miarę podwyższania dawki.

Dla ustalenia przebiegu fermentacji ważono nastawy w odstępach 24-godzinnych i notowano codzienny ubytek CO₂ w gramach. Straty dwutlenku węgla umieszczono na tablicach i wykresach. Zawartość alkoholu po fermentacji oznaczano analitycznie przy użyciu piknometrów, kwasowość ogólną miareczkowo 0,1 n ługiem sodowym wobec papierka lakmusowego w przeliczeniu na kwas winowy, a pozostały po fermentacji cukier oznaczano metodą Meisla — Ahlina.

Do liczenia komórek drożdżowych posługiwano się komorą Thoma.

Do wykrywania DDT w destylacie z wina, w rektyfikacie i w pozostałości po rektyfikacji stosowano zmodyfikowaną metodę Illinga i Stephensona oraz metodę Alessandrini (4/2). Dla wyraźniejszego zilustrowania różnic w ubytkach CO₂ z nastawów kontrolnych i dawkowanych preparatem, przyjęto wykresy dla codziennego ubytku dwutlenku węgla, w miejsce ogólnie stosowanych krzywych, przedstawiających sumaryczny ubytek tego gazu.

Z wyjątkiem pierwszego doświadczenia z 10-procentowym preparatem DDT, którego fermentację obserwowano na przestrzeni 6 tygodni, wszystkie następne fermentacje prowadziło przez 8 dni.

Preparaty stosowane do doświadczeń

Do nastawów fermentacyjnych używano DDT różnego pochodzenia, a stopień czystości każdego z nich oznaczano na podstawie punktu topnienia. Zastosowano 6 preparatów:

Preparat 1. — 10-procentowy DDT, zagraniczny, na którym po raz pierwszy zauważono żywszą fermentację, jest proszkiem o specyficznym zapachu i przedstawia mieszaninę DDT z talkiem. Bywa on stosowany w gospodarstwie domowym przeciwko insektom i do przesypywania tkanin wełnianych dla ochrony ich przed molami.

Preparat 2. — techniczny DDT, zagraniczny, otrzymany z Zakładu Mikrobiologii A. M. w Krakowie (dr Starzyk). Przedstawia się on jako biały proszek o punkcie topnienia 80°C.

Preparat 3. — tego samego pochodzenia co poprzedni jest białą substancją i posiada p. t. 96°C, a zatem zawiera więcej izomeru p, p' od poprzedniego.

Preparat 4. — „Azotoks” techniczny, produkcji krajowej, otrzymany również z tego samego źródła stanowi proszek barwy żółtawej o p. t. 76°C.

Preparat 5. — DDT zagraniczny, otrzymany z Zakładu Chemii Organicznej U. J. (prof. Moszew) jest substancją barwy białej i posiada p. t. 103°C.

Preparat 6. — DDT krystaliczny, otrzymany przez 3-krotną krystalizację z 96-procentowego alkoholu przez autorkę pracy, jest czystym izomerem p, p' i topi się w temperaturze 109,5—110°C. Przedstawia on piękne, długie, igiełkowate kryształki. Pewne różnice w punkcie topnienia wymienionych preparatów dawały także odchylenia w wynikach, zresztą zgodne z literaturą i nie przeszkadzały w wyciąganiu właściwych wniosków.

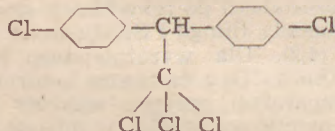
Doświadczenia z powyższymi preparatami wykonywano po sterylizacji pożywki wraz z nimi.

Dla „Azoteksu” przyjęto skrót „Az” na tablicach i wykresach.

DWUCHLORODWUFENYLOTRÓJCHLOROETAN (DDT)

DDT został odkryty i otrzymany przez Zeidlera w 1874 roku. Jednak dopiero w kilkadziesiąt lat później, bo w 1939 roku, dr Paul Müller, zauważył jego rewelacyjny wpływ zabójczy na owady. Odkrycie to znalazło olbrzymi oddźwięk w literaturze, tak że ukazało się od tego czasu setki prac, na podstawie których DDT zyskał sobie pozycję jednego z najlepszych insektycydów. Z uwagi na zwalczanie epidemii tyfusowej w czasie drugiej wojny światowej, dzięki zastosowaniu tego środka przeciw wszawicy panującej w wojsku, P. Müller otrzymał nagrodę Nobla za stwierdzenie właściwości owadobójczych DDT. Niesposób jest przytaczać wszystkich autorów zajmujących się pracą badawczą nad tą substancją, dlatego wymieniamy tutaj kilku czołowych badaczy, którymi są: P. Müller, Martin i Wain, Velbringer, H. Mooser, Capbel i West, Fleck i Haller, R. Domenjoz, R. Wiesmann, A. Skworec, Case i inni. W Polsce badaniami nad DDT zajmują się między innymi: E. Ewy, W. Gliwic, S. Krauze, P. Radło, L. Ratner, C. Rzymowska, J. Starzyk, K. Straub, A. Szymański, F. Westrych, M. Wertekuk, S. Zajac. Praca zbiorowa¹⁾ (Starzyk, Szymański, Zajac) oddała autorce duże usługi w miejsce trudno dostępnej literatury źródłowej (6).

Celowo pomijamy tutaj szczegóły odnośnie tego związku, przytaczając tylko istotne dane dotyczące naszego zagadnienia. Dwuchlorodwufenylotrójchloroetan posiada następującą strukturę chemiczną:



DDT jest produkowany obecnie prawie wszędzie. W Polsce wytwarza się go w Jaworznie pod nazwą „Azotoks”. Czysty związek, otrzymany z technicznego przez krystalizację z alkoholu posiada p. t. 108,5—109° i tworzy igiełkowate kryształy. Odznacza się wybitną siłą owadobójczą. Preparat techniczny jest żółta, łożowatą masą o specyficznym zapachu. Jest on mieszaniną kilku izomerów dwuchlorodwufenylotrójchloroetanu. Z praktycznie tworzących się 4-ech izomerów, izomer

p, p' jak wspomniano wykazuje aktywność owadobójczą i występuje w produkcie technicznym w największej ilości. Wydobywanie go jednak następuje wielokrotnie trudniej, gdyż przez krystalizację z alkoholu można go wprowadzić otrzymać w stanie czystym, jednak oczyszczanie tego rodzaju jest nie opłacalne, ponieważ traci się go w procesie krystalizacyjnym około 30%. Usiłowania zmierzające do oddzielenia izomerów od siebie za pomocą destylacji w próżni nie przyniosły pożądaných wyników (3).

DDT przechodzi w ustroju ludzkim w DDA czyli w kwas dwuchlorodwufenylooctowy. W środowisku alkalicznym ulega inaktywacji na skutek odszczepienia cząsteczki chlorowodoru, przechodząc w DDE o wiązaniu etylenowym, pozbawiony własności owadobójczych (3).

Charakterystyczną cechą dla DDT jest jego zdolność do rozpuszczania się w olejach i tłuszczach a brak rozpuszczalności w wodzie. Wykazuje on dobrą rozpuszczalność w acetonie, benzenie, czterochlorku węgla, chloroformie, eterze, 95-procentowym etanolu, naftcie i pirydynie.

TRWAŁOŚĆ DDT

„Przy ogrzewaniu DDT w temperaturze 150°C w czasie 24 godzin, rozkład DDT jest bardzo mały. DDT ogrzewano na łaźni glicerynowej w temperaturze 115, 120, 125, 130, 140, 145°C przez ok. 1 minutę i potem nagle oziębiono przez przedmuchanie powietrza. Na skutek rozkładu DDT odszczepia się cząsteczka HCl i jon Cl⁻ daje z roztworem azotanu srebra opalescencję, której pierwsze ślady występują przy temperaturze ok. 140—150°C.

Rodzaj próbki	Punkt rozkładu	Punkt topnienia uzyskanego prep.
80% p, p' — DDT : p. t. 96—102° p. krz. 96°	200°	98—100°
jak wyżej + 0,1 % FeCl ₃	120°	81—91°
jak wyżej + 0,005 % FeCl ₃	150°	94—100°
71% p, p' — DDT : p. t. 89—100°	188°	—
75% p, p' — DDT : p. t. 82—94°	170°	82—92°
DDT p. t. 108,5 : p. krz. 107,5°	195°	106—107,5°

Z zestawienia tego wynika, że próbki DDT wysokiej czystości rozkładają się przy odpowiednio wyższych temperaturach, również daje się zauważyć wpływ soli żelaza na rozkład DDT. Trwałość DDT na wyższe temperatury zmniejsza się znacznie w obecności niektórych substancji takich jak tlenek żelaza, bezwodny chlorek żelaza i glinu, które rozkładają DDT z wydzieleniem HCl. Utrata HCl zachodzi w temperaturze 100—110°C, gdy reakcja przebiega w zawiesinie wodnej. Reakcja ta zachodzi i w niższych temperaturach, jeśli zastosuje się takie rozpuszczalniki jak chlorobenzen, naftalen, nitrobenzen lub chloronaftalen, podczas gdy związki takie jak kwas stearynowy, bezwodnik kwasu octowego lub frakcje ropy naftowej o p. wrz. ponad 100°C, dioksan, olej motorowy, olej sojowy i ksylen, działają w obecności bezwodnego tlenku żelaza, jako inhibitory powstrzymując jego rozkładające działanie” (6).

W PZH w Warszawie przeprowadzono badania nad trwałością DDT, które przyczyniły się do ustalenia poglądu na trwałość tego insektycydu. Wykazano, że DDT przechowywany zarówno w otwartych jak i zamkniętych naczyniach w temperaturze pokojowej nie zmieniał swego procentowego składu, nawet po upływie dłuższego czasu. Te same wnioski dotyczą badań nad 25-procentową emulsją oleistą, nad roztworami alkoholowymi DDT, nad technicznym produktem i izomerem p, p'. Uznano, że 195°C jest temperaturą szybkiego rozkładu tego związku. Autorzy jednak przytaczają pewne zastrzeżenia, które postawił Frear twierdząc, że temperatura zwrotnikowa i podzwrotnikowa wpływa już na częściowy rozkład DDT (3).

Ścisłe badania nad wpływem określonych związków chemicznych na DDT przeprowadzili Fleck i Haller. Niżej podane zestawienia przedstawiały różne związki i ich oddziaływanie na DDT. Rozkład DDT może na-

¹⁾ Za pożyczanie manuskryptu serdeczne składam autorom podziękowania.

stępować pod wpływem katalitycznego działania zanieczyszczeń w nim zawartych, względnie pod wpływem niektórych soli mineralnych, w szczególności soli żelaza, dalej pod wpływem środowiska alkalicznego powodującego jego rozkład. Kwaśne natomiast środowisko stanowi ochronę przez rozkładem DDT (3,6).

GRUPA ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH POWODUJĄCA SILNY ROZKŁAD DDT

1. Chlorek glinu
2. Chrom
3. Węglany wapnia i magnezu typu dolomitu
4. Glinka folusznicza
5. Kaolin
6. Nikotyna
7. Stal nierdzewna
8. Opilki żelaza
9. Siarczan żelaza
10. 6-wodny chlorek żelaza
11. Bezwodny chlorek żelaza
12. Tlenek żelaza (czerw.)
13. Tlenek żelaza (magnet-czarny)
14. Rdza żelazowa
15. Nikiel w proszku

GRUPA ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH POWODUJĄCA SŁABSZY ROZKŁAD DDT

1. Glinka typu bentonitu o silnych własn. adsorbujących
2. Ciecz bordoska
3. Chlorek miedzi
4. Dwumetylo-dwutiokarbaminian żelazowy
5. Pirowolit-krzemian glinowy przypominający talk
6. Siarka
7. Talk

GRUPA ZWIĄZKÓW NIE POWODUJĄCA ROZKŁADU DDT

1. Glin
2. Superfosfat amoniakalny
3. Azotan amonowy
4. Siarczan amonowy
5. Arsenian wapnia
6. Tlenek wapnia
7. Miedź w proszku
8. Kryolit
9. Cyjanamid
10. 2,3-dwuchloro — 1,4-naftochinon
11. Wodorotlenek wapnia
12. Arsenian ołowiu
13. Siarczek wapnia
14. Zielen paryska
15. Chlorek potasu
16. Siarczan potasu
17. Pyrethrum
18. Rotenon
19. Fluorek sodowy
20. Fluorokrzymian sodowy
21. Azotan sodowy
22. Mączka kostna
23. Cyna
24. Chlorek cynku
25. Cynk w proszku

Zestawienia powyższe oddają duże usługi przy doborze podłoża i naczyń, w których mamy prowadzić doświadczenia.

LOTNOŚĆ DDT

„Wpływ temperatury na parowanie DDT w zakresie 45°C jest minimalny tak, że nie ma praktycznego znaczenia. Próbką w ilości 63,36 mg, umieszczona na płytce szklanej w temperaturze 45°C straciła w ciągu 37 dni przez wyparowanie 4,22 mg. Przyjmując średnio na straty dzienne 0,11 mg, można ocenić trwałość jego działania na około 18 miesięcy. W ciągu pierwszych dni próbka traciła 0,34 mg dziennie i straty te malały regularnie o 0,05 mg dziennie. Zmniejszenie to spowodowane jest prawdopodobnie zmniejszeniem się powierzchni cząstek DDT. Użyta do doświadczenia próbka DDT miała p. t. 107—108°C. Po 37 dniach doświadczenia punkt topliwości nie uległ zmianie” (6).

FIZJOLOGICZNE WŁASNOŚCI DDT

Opisany insektycyd przenika przez pancerz chitynowy owadów i działa porażająco na obwodowe ośrodki odnóży. Może on, jako związek rozpuszczalny w lipidach, dostawać się do nerwów wywierając swój wpływ toksyczny przez bardzo długi okres czasu. Jest to typowa trucizna kontaktowa, która działa w pierwszym rzędzie na nerwy ruchowe, a w drugim na czuciowe.

Producenci DDT określają go jako środek nieszkodliwy, jednak liczne badania dowiodły, że w wyrażaniu tego sądu należy zachować dużą ostrożność. Objawy zatrucia były obserwowane również u zwierząt ciepłokrwistych i u człowieka. Zatrucie DDT objawia się niepokojem, zaburzeniami w ruchach, częstymi ruchami spontanicznymi, potęgującymi się w miarę działania większych dawek. Zatrucia przypominają reakcję po podaniu strychniny, z tą różnicą, że nie występują objawy tępcowe.

Jakkolwiek zdaniem Domenjoza należy DDT uważać za nieszkodliwy dla ssaków, to jednak wyniki farmakologicznych badań wykazały, że wywołuje on patologiczne zmiany w wątrobie u szczurów, kotów i królików. Nie występowały natomiast zmiany w układzie nerwowym, mimo wyraźnych objawów nerwowych.

Charakterystycznym dla tej substancji jest odkładanie się jej w tkance tłuszczowej zwierząt, będących na diecie np. z dawką 100 mg DDT na 1 kg paszy. Po upływie 2 lat stwierdzono, zawartość 952—2680 mg DDT w kilogramie tłuszczu. Świadczy to o zdolności do kumulowania się dawek, dostarczanych systematycznie oraz o braku zdolności do szybkiego wydalania tego środka z organizmu. DDT pozostaje w tkance tłuszczowej zwierząt doświadczalnych nawet po 3 miesiącach po odjęciu pokarmu z dodatkiem DDT (3).

Stwierdzono również obecność DDT w mleku zwierząt. Próby dokonywane na szczurach, kozach, psach i krowach doprowadziły do wniosku, że DDT zawarty w mleku krów może być niebezpieczny dla człowieka (3).

Kury karmione z domieszką DDT wykazywały zawartość organicznego, związanego chloru. Dawka 0,062% wpływała ujemnie na nośność kur, a dawka 0,125% była już toksyczna. Wykazano, że DDT wywiera toksyczny wpływ na zwierzęta domowe znajdujące się w pomieszczeniach, opryskiwanych tym preparatem przeciwko wołkowi zbożowemu. Dlatego też nie wprowadzono tego środka do dezynsekcji zboża, gdyż nawet ta ilość, która pozostaje w mące nie jest obojętna dla człowieka, jakkolwiek mieści się poniżej progu aktywności preparatu. Chleb spożywany codziennie z domieszką śladów DDT może wywołać objawy zatrucia po dłuższym czasie, gdy małe dawki dostarczane regularnie z chlebem nagromadzą się z czasem w organizmie na skutek kumulacji (3).

Case wykazał, że 2-procentowy roztwór DDT w oliwie łatwo przedostaje się przez skórę człowieka i daje typowe objawy zatrucia jak neutropenie, wysoką retikulozę, zmianę zawartości składników we krwi, ogólne zmęczenie, osłabienie ruchów, zaburzenia wzrokowe i specyficzny stan poczucia psychicznego. W przypadkach skłonności do uczuleń objawy potęgują się do najwyższego stopnia (3).

Jednak istnieją prace, w których wyraźnie była mowa, że objawy takie nie występują zawsze. Case np. opisuje również doświadczenie przeprowadzone na człowieku o wadze 74 kg, któremu aplikował po 0,25 g DDT trzykrotnie w ciągu 3-ech dni, nie stwierdzając żadnych objawów w pogorszeniu samopoczucia (3).

„Raporty z Instytutu Zdrowia (U. S. Public Health Service) podają wypadek, gdzie 2 mężczyźni, jeden 42 lat, drugi 54 lat, poddani byli działaniu powietrza wysyconego DDT, pochodzącego z bomby aerosolowej w dawkach 1 g/1000 stóp sześć. i 1 godzinę dziennie w ciągu 6 dni. Dokładne badania prowadzone w ciągu całego okresu, nie stwierdziły objawów toksycznych. W innym wypadku grupa pracowników laboratorium, składająca się z 3 mężczyzn, wystawiona na działanie DDT w postaci rozpylonego proszku, przy czym 2 pracowników pracowało w tej atmosferze 3½ miesiąca, 3 zaś przez 9 miesięcy. Obserwacje nie zanotowały ujemnych następstw. Jeden z pracowni-

ków tegoż Instytutu twierdzi, że połknięcie 0,5 g DDT nie powoduje zatrucia" (6).

„Trzech mężczyzn próbowało ochotniczo działania DDT na sobie. Stosowano dawki 250, 500, 750, 1000 i 1500 mg. Próby trwały 12 dni. Dawki poniżej 1000 mg były stosunkowo nieszkodliwe, lecz powodowały pewne nerwowe objawy. Zawiesina 250 mg DDT podawana doustnie była prawie bez widocznego skutku. Roztwór w oleju o tej samej koncentracji powodował znaczną przeczulicę (hyposthesie) w okolicy ust" (6).

„Najbardziej niebezpieczne są roztwory olejowe, bezpieczniejsze są zawiesiny wodne, zaś preparaty pyliste są bezpieczne, jak to wykazują miliony prób przy opylaniu proszkiem przeciwko wszom" (6).

„Zwierzęta opryskiwane roztworem alkoholowym, zawierającym 0,5% DDT, codziennie przez okres 7 dni nie wykazywały objawów zatrucia DDT, występowało jednak typowe zatrucie alkoholem" (6).

„Przeprowadzone próby przeciwko wielu gatunkom owadów wykazały, że najbardziej toksycznym preparatem był proszek zmieszany najsubtelniej. Należy jednak w dalszych badaniach toksykologicznych zwrócić uwagę, czy stosowanie proszków o rozdrobnieniu zbliżonym do kolloidalnego nie będzie przedstawiało niebezpieczeństwa dla organizmu ludzkiego i zwierząt ciepłokrwistych. Rozpuszczalniki, które wytwarzają bardzo małe kryształki, okazują się przeto bardzo ekonomiczne" (6).

Wiele prac przemawia za tym, że reakcja na DDT jest w dużym stopniu indywidualna.

H. Velbringer przeprowadzał próby na sobie samym. Doszedł on do wniosku, że dawka powyżej 1 grama, podana doustnie wywołuje zaburzenia ogólne ośrodkowego układu nerwowego jak również krwionośnego. Dawki 0,25—1,5 g w oleju, w którym łatwo się rozpuszcza, wywoływały bardzo wyraźne zatrucie. Charakterystycznym był brak zmian w narządzie moczowym. Velbringer pełny poświęcenia do badań nad truciznami kontaktowymi przypłacił je swym życiem (3).

Stammers i Whitefield ogłosili prace, w których pewna część doświadczeń przemawia za toksycznością omawianego związku, a pewna natomiast przytacza przypadki dowodzące jego nieszkodliwości. Autorzy wyciągając wnioski ze swych prób podają: „Jeżeli DDT jest używany jako środek owadobójczy rozsądnie i inteligentnie, z należytymi, zwykłymi ostrożnościami zalecanymi przy używaniu nowoczesnych substancji owadobójczych, jest on nieszkodliwy dla ludzi i zwierząt" (3).

WYKORZYSTANIE OWADOBÓJCZYCH WŁASNOŚCI DDT

W celu wykorzystania owadobójczych własności DDT, odkrytych przez P. Müllera, zaczęto produkować różne preparaty. Należą do nich „Gesarol", do zwalczania pasożytów roślinnych, „Neocid" przeciw pasożytom ludzkim i zwierzęcym, następnie środki do przesypania tkanin wełnianych, wełny i futer, dalej do impregnowania tkanin. DDT zostaje użyty nie tylko w walce z tyfusem plamistym, przenoszonym przez wesz, ale również przeciw malarii działając toksycznie na komary. Stosuje się go również do niszczenia owadów przenoszących inne choroby jak np. dżumę. Własności DDT wykorzystano do niszczenia owadów i larw, znajdujących się na drzewach i roślinach, przez opryskiwanie. Wykazano również, że DDT jest dobrym środkiem przeciwwrobacznym u człowieka, zastosowanie go jednak dla tych celów pozostaje wątpliwe z powodu toksyczności.

W Polsce stosuje się do wyżej wymienionych celów „Azotoks". Występuje on w handlu jako preparat 5—10-procentowy. J. Starzyk, prowadzący od długiego czasu badania nad „Azotoksem", zastosował go w Polsce do impregnowania koszul, służących zawsze jednemu do niszczenia wszę odzieżowych, co posiada znaczenie epidemiologiczne (6).

Rozległość praktycznego zastosowania DDT nie pozwala na przytaczanie tutaj większej ilości przykładów.

WŁASNOŚCI TOKSYCZNE DDT I PRÓBY USTALENIA ZALEŻNOŚCI OWADOBÓJCZEGO DZIAŁANIA OD BUDOWY CHEMICZNEJ

Wraz z zastosowaniem DDT do walki z insektami wyłoniła się, jak zwykle przy nowych odkryciach, kwestia mechanizmu jego działania na owady. Dotychczas stwierdzono, że wpływ dwuchlorodwufenylotrójchloroetanu wiąże się z przepuszczalnością powłoki chitynowej owadów, przez którą środek ten przenika do nerwów i wywiera swój specyficzny wpływ, znamieny dla trucizn kontaktowych. Pozostało natomiast jeszcze dość otwarte zagadnienie zależności, jaka zachodzi między działaniem toksycznym a strukturą chemiczną tego związku. W tej dziedzinie istnieją hipotezy, które jednak wymagają eksperymentalnego potwierdzenia. W pracy zbiorowej (6) autorzy przytaczają pewne dane z literatury i badania własne odnośnie tego zagadnienia.

„Następnym pytaniem jest, w jaki sposób wpływają na chemiczną aktywność różnego rodzaju podstawowe związki. Ogólną reakcją jest odszczepienie HCl. Dla biologów wynika stąd możliwość powiązania ilości wywiązującego się z danego związku HCl z owadobójczą aktywnością. Problem ten przebadali dokładnie Martin i Wain (Ann. Rep. Long. Ashton Resaarch Stot. 1944). Niezależnie od nich autor wyciąga wnioski z rezultatów swoich badań w tym kierunku i dochodzi do bardzo sprzecznych rezultatów. Wszystkie połączenia mające w położeniu 4,4' chlorowcowe podstawniki odszczepiają w różnych warunkach doświadczeń okragło 1 mol HCl, podczas gdy 4,4' — dwumetylowe względnie dwumetoksyłowe pochodne tylko ok. 0,3 mola HCl. Dwualkilowe podstawne połączenia niezależnie od miejsca podstawienia wywiązują znacznie mniej HCl. Porównując zdolność odszczepienia HCl z insektycydalnym działaniem wynika, że dwumetylozwiązki, które w ogóle nie odszczepiają HCl również nie działają na muchy.

„Dwu (3,4-dwumetylofenylo)- trójchloroetan natomiast, który wydziela tylko 0,16 mola HCl, działa dobrane przeciwko muchom, podczas gdy odpowiada) ce mu (p-chloro- o — metylofenylo) — połączenia, które wydzielają mniej więcej tę samą ilość HCl są zupełnie nieczynne. Stąd wynika, że intensywność działania owadobójczego i możliwości odszczepiania HCl nie przebiegają między sobą równolegle. Odszczepienie HCl w szeregu DDT ma analogiczny przebieg. Wszystkie chlorowco- podstawne w położeniu p, p' odszczepiają okragło 1 mol HCl, podczas gdy metylowe i metoksyłowe pochodne tylko 0,2 mola HCl. Czteropodstawne pochodne nie wydzielają HCl lub też w bardzo małym stopniu. I w tym szeregu występują pewne anomalie, np. nie podstawiony dwufenylo-dwuchloroetan pomimo, że oddaje on stosunkowo dużo chlorowodoru jest absolutnie nieczynny, podczas gdy p,p' — dwumetylodwufenylodwuchloroetan oddając małe ilości HCl okazuje się dobrym insektycydem. Podobne stosunki obserwuje się w propenowej grupie związków, które odszczepiają podobne ilości HCl i powinnyby wykazywać równe działanie owadobójcze. Przewidywania te jednak nie sprawdzają się" (6).

Następny cytat podaje poglądy na rolę odszczepionego HCl z grupy trójchloroetylowej według Martina i Waina.

„Ponieważ pochodne etylenu praktycznie nie są owadobójcze, toksyczność DDT związana jest z wydzieleniem się HCl. Według ich teorii (Martin i Wain) działanie toksyczne nadaje reszta $\text{CH} - \text{C} \equiv \text{Cl}_3$, z której odszczepia się HCl, zaś grupa chlorofenyłowa daje wysoką rozpuszczalność w lipidach. Jako uzasadnienie swych hipotez podają oni, że pewne chlorowane cykliczne polimetyleny i niearomatyczne podstawne etanu zdolne do utraty HCl wykazywały własności owadobójcze, podczas gdy pokrewne związki, z których HCl nie mógł być odszczepiony były nieczynne. Niska owadobójcza aktywność dwufenylotrójchloroetanu, który traci również HCl była związana z niską jego rozpuszczalnością w lipidach. W wypadku DDT własność tę zwiększa atom chloru związany w rdzeniu benzołowym. Chlor ten zastąpiony grupą acetoksyłową lub hydroksyłową obniża

własność DDT rozpuszczania się w lipidach i związek taki jest mniej toksyczny. Według Martina zależność między chemiczną konstytucją a owadobójczą aktywnością opiera się na: 1) zdolności przenikania i koncentrowania się (kumulowania) wewnątrz organizmu, 2) dostatecznej trwałości po dotarciu do organizmu, 3) zdolności do wydzielania HCl po zaabsorbowaniu przez organizm. Mimo licznych prac na temat sposobu działania DDT (specjalnie pracowników szwajcarskich jak Luger, Wiesemann, Domenjoz, Emmel i in.) skomplikowany ten problem nie znalazł jeszcze całkowitego wyjaśnienia, zaś wydzielanie się HCl może być drugorzędnym następstwem towarzyszącym bardziej zasadniczym przemianom. Tłumaczeniem związanym z odszczepieniem HCl brak eksperymentalnego potwierdzenia, że HCl w tak minimalnych stężeniach, jakie mogą w organizmie owadów wystąpić, może być szkodliwy dla żywych komórek. Zbliżone podejście do toksykologii DDT mają szwajcarscy uczeni z P. Müllerem na czele. W pracy swej przedstawiają oni zestawienie, które ilustruje własności pewnych grup trucizn:

1. chlorobenzole — trucizny oddechowe,
2. dwuchlorodwufenylo — sulfon — trucizna żołądkowa,
3. dwuchlorodwufenylotrójchloroetan (DDT),
4. chloroform — środek narkotyczny.

Chlorobenzen jest dobrą trucizną oddechową, jeszcze lepiej działa o-dwuchlorobenzen i p-dwuchlorobenzen (obydwa są również trucizną kontaktową). 4,4-dwuchlorodwufenylo-sulfon jest doskonałą trucizną żołądkową. Dwuchlorodwufenylotrójchloroetan zawiera dwie jednakowo działające grupy chlorobenzenowe, związane z resztą chloroformu, chloroform zaś jest od dawna znany jako związek rozpuszczający się łatwo w lipidach tkanki nerwowej. Te rozważania doprowadzają do wniosku, że zarówno syntetyczne jak i naturalne kontaktowe insektycydy muszą posiadać poza grupą toksyczną również grupę, która powoduje rozpuszczalność danego związku w lipidach przesadzając w ten sposób decydująco o roli toksycznego składnika. Resorpcja trucizny kontaktowej następuje u arthropodów nie tylko poprzez peryferycznie położone tkanki nerwowe, lecz także przez substancje lipidalne zawarte w chitynowej okrywie owada, przy czym odgrywają tu rolę procesy adsorpcyjne i dyfuzyjne. Na ogół można stwierdzić, że grupa trójchlorometylowa jest składnikiem rozpuszczającym lipidy zawarte w tkance nerwowej, reszta zaś cząsteczki skondensowanej z chlorobenzolowym systemem działa jako trucizna powodująca paraliż systemu nerwowego, posiadając również pewne własności rozpuszczania lipidów" (6).

BADANIA WŁASNE

Jak wspomniano we wstępie, na nową własność DDT natknęto się przy badaniach różnych substancji chemicznych na przebieg fermentacji alkoholowej. Wychoząc z założenia, że DDT nie rozpuszcza się w pożywce, natomiast z łatwością rozpuszcza się w lipidach, autorka przypuszczała na podstawie znanej toksyczności tego związku, że przez przenikanie do lipidów komórek drożdżowych insektycyd ten powinien by również wykazać toksyczne działanie na drożdże. Jednak pierwsze próby przeprowadzone w listopadzie 1951 roku wykazały niezwykle frapujący efekt przeciwny, świadczący, że DDT nie tylko nie szkodzi drożdżom, ale pobudza je do żywszej fermentacji. Spostrzeżenie to miało miejsce w doświadczeniu przeprowadzonym na pożywce syntetycznej z 10-procentowym preparatem DDT. Skład pożywki według Orla-Jensena został nieco zmodyfikowany i był następujący:

NaCl	2 g
K ₂ HPO ₄	2 g
MgSO ₄	1 g
Sacharoza	20 g
Pepton	20 g
Woda wodociągowa do	1000 g

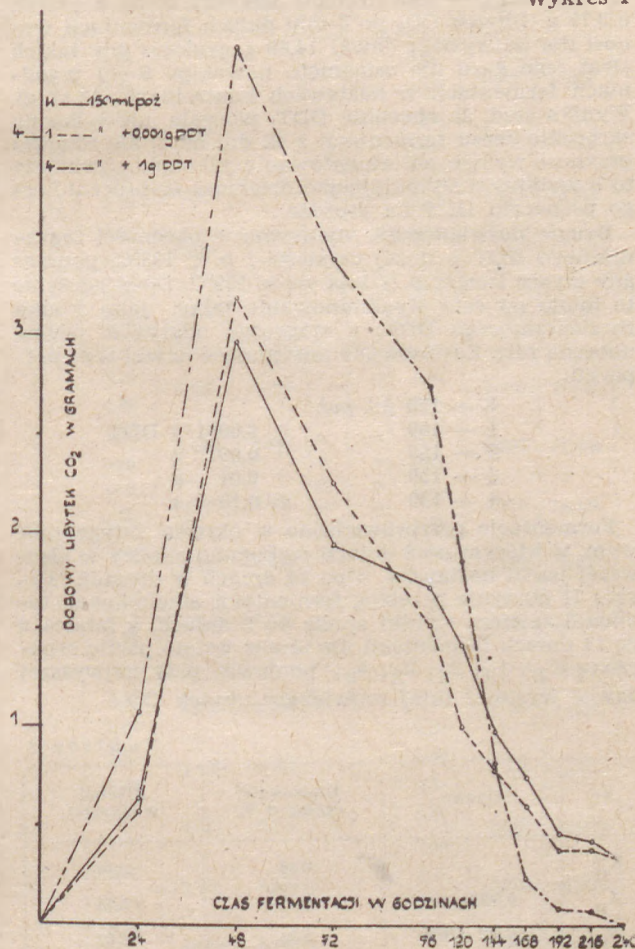
Pożywką tą posługiwano się również we wszystkich następnych doświadczeniach ze stałym dodatkiem sacharozy, wynoszącym 25 g/100 ml pożywki. Do nastawów w obecności DDT (10%) zastosowano 4 dawki i oznaczono je liczbami kolejno większymi w zależności od wzrostu dawki.

Stosowane dawki:

K	— 150 ml poż.
1	— 150 ml + 0,001 g DDT
2	— 150 ml + 0,01 g DDT
3	— 150 ml + 0,10 g DDT
4	— 150 ml + 1,00 g DDT

Dawka nr 4 odpowiada 0,1 g technicznego preparatu. Poza tym dawkę 0,001 g wprowadzono jako „triturtio“ z cukrem, który wobec tego dodano również do wszystkich kolbek tego nastawu. Fermentację przeprowadzono w okresie 6-ciu tygodni, przy czym pierw-

Wykres I



Tablica 1.

Nr	Dawka	Kwasowość ogólna w‰	Alkohol w ‰ objętości	Pozostały cukier w ‰
K _I	—	0,30	10,52	8,90
1 _I	0,001 g/150	0,31	10,79	7,51
2 _I	0,01 g/150	0,35	10,52	8,61
3 _I	0,10 g/150	0,45	12,69	5,62
4 _I	1,00 g/150	0,53	13,25	4,17

sze analizy na zawartość kwasów, alkoholu i pozostałego cukru po fermentacji, wykonano po 3-ech tygodniach w jednej równoległej partii nastawu, a po 6-ciu tygodniach w drugiej. Wykres I przedstawia dobowy ubytek CO₂ w gramach, tablica 1 zawiera wyniki analiz po 21 dniach, a tablica 2 po 42 dniach fermentacji.

Jak wynika z tablic, odfermentowanie alkoholu rośnie nadal z biegiem czasu w nastawach kontrolnych, a tylko nieznacznie w doświadczalnych.

Na podstawie ubytków CO_2 widocznych na wykresie I można powiedzieć, że po 5-ciu dniach fermentacji

Tablica 2

Nr	Dawka	Kwasowość ogólna w %	Alkohol w % objęt.	Pozostały cukier w %
K _{II}	—	0,43	11,77	7,23
1 _{II}	0,001g/150	0,41	10,09	8,29
2 _{II}	0,01 g/150	0,49	12,41	6,30
3 _{II}	0,10 g/150	0,66	12,78	5,31
4 _{II}	1,00 g/150	0,82	13,34	4,14

z dawką DDT nr 4 uzyskano ubytek CO_2 w stosunku do kontrolnej o 4,83 gramów większy, a po 8 dniach o 3,77 g. Ubytek CO_2 po 8-miu dniach fermentacji wynosi dla najwyższej dawki 14,69 g, podczas gdy takich strat tego gazu nie osiągnięto nawet po 6-ciu tygodniach fermentacji w nastawach kontrolnych (13,17 g). Wynika stąd, że obecność DDT pozwala nie tylko na skrócenie czasu fermentacji z 42 dni na 8, ale również przynosi wyższe odfermentowanie alkoholu. Świadczy to o wybitnym stymulującym działaniu 10-procentowego preparatu DDT na drożdże.

Drugie doświadczenie wykonano w obecności zagranicznego DDT o dużej czystości i p. t. 103°C , podczas gdy czysty izomer p, p' topi się w 109°C . Doświadczenie to miało na celu wyeliminowanie talku jako środka rozcieńczającego DDT, a mogącego odgrywać pewną uboczną rolę. Zastosowano następujące dawki tego preparatu:

- K — 150 ml poź
 1 — 150 „ „ + 0,0001 g DDT
 2 — 150 „ „ + 0,001 g „
 3 — 150 „ „ + 0,01 g „
 4 — 150 „ „ + 0,10 g „

Fermentację przeprowadzono w okresie 2-tygodniowym, w którym po 8 dniach wykonano analizy w pierwszej partii nastawów, a po 14 dniach w drugiej. Wykres II obrazuje przebieg fermentacji alkoholowej, tablica 3 zawiera wyniki analiz po 8 dniach, a tablica 4 po 14 dniach fermentacji. Do analiz wzięto partię oznaczoną K_{II}, 1_{II}, 2_{II}, 3_{II}, 4_{II}, ponieważ przy najwyższej dawce wystąpił tutaj największy ubytek CO_2 .

Tablica 3

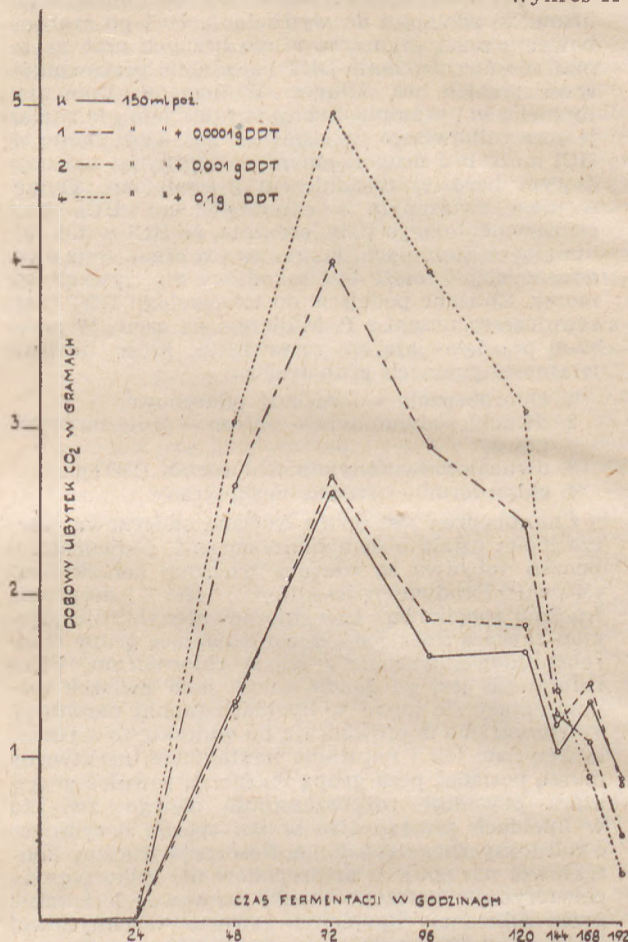
Nr	Dawka	Kwasowość ogólna w %	Alkohol w % objęt.
K _{II}	—	0,30	9,40
1 _{II}	0,0001g/150	0,42	8,73
2 _{II}	0,001 g/150	0,34	10,07
3 _{II}	0,01 g/150	0,46	12,15
4 _{II}	0,10 g/150	0,46	15,16

Z wykresu II wynika, że preparat ten wykazuje niezwykłą siłę aktywności, ponieważ już po trzech dobach fermentacji dawka 0,1 g/150 przynosi 100% więcej ubytku CO_2 w porównaniu z kontrolną i ten stan rzeczy utrzymuje się przez 3 następne dni. Drugie doświadczenie wykazało, że okres 6-ciu dni wystarcza na uzyskanie podwójnej zawartości alkoholu dzięki obecności DDT o p. t. 103° .

Na podstawie tablicy 4 można powiedzieć, że przyrost alkoholu w nastawach kontrolnych posuwa się systematycznie naprzód z biegiem czasu, natomiast w nastawach dawkowanych DDT już tylko w małym stopniu. Wyniki te pokrywają się z wynikami doświadczenia pierwszego i wobec tego można uważać, że DDT wywiera specyficzny silny wpływ pobudzający drożdże do żywszej fermentacji, domieszka zaś talku prawdopodobnie nie odgrywa roli w tym procesie.

Trzecie doświadczenie miało na celu przebadanie wpływu polskiego DDT pod nazwą „Azotoks” na drożdże i porównanie go z działaniem preparatów zagranicznych. W preparacie tym oznaczono p. t. $= 76^\circ$, który

Wykres II



świadczy o zawartości w nim jeszcze innych izomerów wpływających na obniżenie punktu topnienia w stosunku do czystego p, p' izomeru. Wstępne próby przeprowadzone tylko orientacyjnie wykazały, że niskie dawki azotksu wywierają bardzo słaby wpływ stymu-

Tablica 4

Nr	Dawka	Kwasowość ogólna w %	Alkohol w % objęt.	Średnia w %
K _I	—	0,42	10,61	11,14
K _{III}	—	0,35	11,68	
1 _I	0,0001g/150	0,47	12,15	12,28
1 _{III}	0,0001g/150	0,43	12,41	
2 _I	0,001 g/150	0,52	12,68	12,69
2 _{III}	0,001 g/150	0,54	12,69	
3 _I	0,01 g/150	0,60	13,94	13,62
3 _{III}	0,01 g/150	0,43	13,91	
4 _I	0,10 g/150	0,45	14,89	14,34
4 _{III}	0,10 g/150	0,37	14,29	

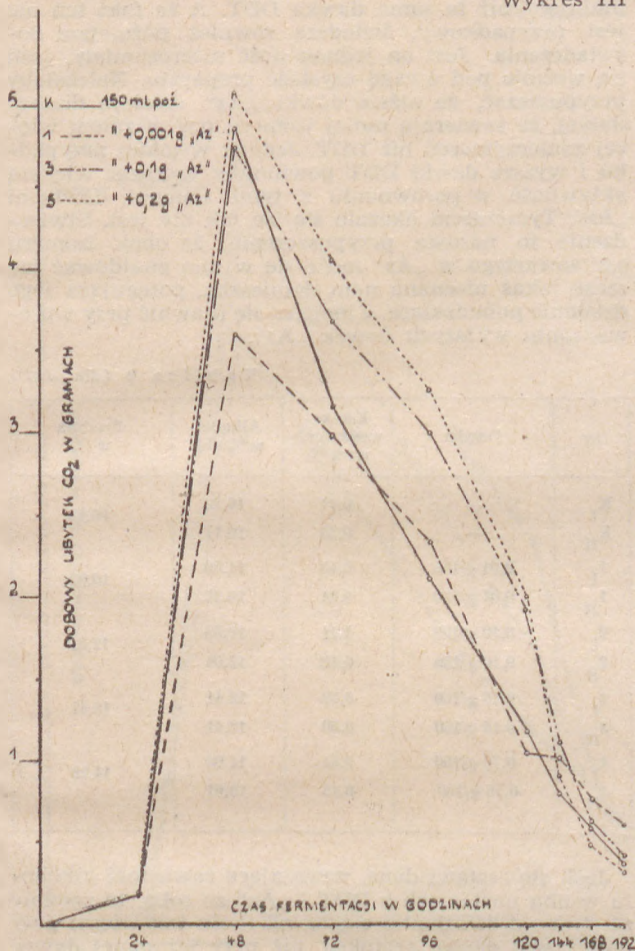
lujący, wobec czego wprowadzono nowe dawki tej substancji jak niżej:

- K — 150 ml poź.
 1 — 150 „ „ + 0,001 g „Az“
 2 — 150 „ „ + 0,01 g „
 3 — 150 „ „ + 0,10 g „
 4 — 150 „ „ + 0,15 g „
 5 — 150 „ „ + 0,20 g „

Ubytek CO_2 dla fermentacji z azotoksem umieszczono na wykresie III, a wyniki analiz na tablicy 5.

Jak wynika z wykresu III, ubytek CO₂ z nastawów w obecności „Az” jest dużo mniejszy w porównaniu ze stratą dwutlenku węgla w toku fermentacji z DDT o p. t. 103°. Po 6 dniach fermentacji uzyskano przy

Wykres III



dawce „Az” 0,1 g/150 ml tylko o 2,17 g więcej, a przy dawce 0,2 g/150 ml o 2,93 g, podczas gdy w tym samym czasie DDT dodany w ilości 0,1 g/150 spowodował 100-procentową wyższą stratę CO₂ w stosunku do nastawów kontrolnych.

Tablica 5

Nr	Dawka	Kwasowość ogólna w %	Alkohol w % objętości	Średnia w %
K _I	—	0,32	11,05	10,83
K _{II}	—	0,36	10,01	
1 _I	0,001g/150	0,50	9,74	10,17
1 _{II}	0,001g/150	0,45	10,61	
2 _I	0,01 g/150	0,57	11,08	11,32
2 _{II}	0,01 g/150	0,55	10,90	
3 _I	0,10 g/150	0,63	13,06	13,11
3 _{II}	0,10 g/150	0,61	13,16	
4 _I	0,15 g/150	0,58	13,72	13,53
4 _{II}	0,15 g/150	0,40	13,34	
5 _I	0,20 g/150	0,47	13,53	13,67
5 _{II}	0,20 g/150	0,61	13,82	

Zawartość alkoholu po 8 dniach fermentacji z „Az” wyraża również słabsze jego działanie pobudzające fermentację od poprzednio stosowanego preparatu.

Z powyższego faktu wynika konieczność zaobserwowania wpływu wyższych dawek obu tych związków na proces fermentacyjny.

Czwarte doświadczenie przeprowadzono w celu ścisłego porównania działania obu preparatów krajowe-

go i zagranicznego w dwóch równoległych próbach, w tych samych warunkach i w tym samym czasie. Dawkę najniższą w poprzednim doświadczeniu tutaj wyeliminowano jak również dawkę 0,2 g, natomiast wprowadzono nową najwyższą dawkę wynoszącą 0,5%. A zatem dawki DDT (p. t. = 80°) i „Az” były następujące:

K — 150 ml pożywy.

1 — 150 „ „ + 0,01 g DDT i „Az”

2 — 150 „ „ + 0,10 g „ „

3 — 150 „ „ + 0,15 g „ „

4 — 150 „ „ + 0,75 g „ „

Tablica 6 obrazuje codzienne straty CO₂ tych nastawów.

Tablica 6

Doby	Nr	Ubytek CO ₂ w g	Średnia ubytków CO ₂	Suma śr. ubytków CO ₂	Doby	Nr	Ubytek CO ₂ w g	Średnia ubytków CO ₂	Suma śr. ubytków CO ₂	
1	K _I	0,30	0,280		5		1,61	1,405	10,265	
	K _{II}	0,26					1,20			
	1 _I	0,30	0,325				1,54	1,555	12,110	
	1 _{II}	0,35					1,57			
	2 _I	0,28	0,290				1,85	1,835	13,480	
	2 _{II}	0,30					1,82			
	3 _I	0,35	0,370				2,02	1,860	12,845	
	3 _{II}	0,39					1,70			
	4 _I	0,46	0,430				1,76	1,850	13,980	
	4 _{II}	0,40					1,94			
2		3,58	3,835	4,115	6		1,15	0,975	11,240	
		4,09					0,80			
		4,43	4,555			4,880		0,97	0,970	13,080
		4,68						0,97		
		4,74	4,615			4,905		0,90	0,970	14,450
		4,49						1,04		
		4,41	4,540			4,910		1,23	1,085	13,930
		4,67						0,94		
		4,72	4,805			5,235		0,87	0,915	14,895
		4,89						0,96		
3		3,14	2,870	6,985	7		0,77	0,730	11,970	
		2,60					0,69			
		3,09	3,465			8,345		0,69	0,655	13,735
		3,84						0,62		
		3,97	4,000			8,905		0,48	0,530	14,980
		4,03						0,58		
		3,85	3,565			8,475		0,77	0,685	14,615
		3,78						0,60		
		3,98	4,065			9,300		0,42	0,500	15,395
		4,15						0,58		
4		2,18	1,875	8,860	8		0,58	0,515	12,485	
		1,59					0,45			
		2,00	2,210			10,555		0,50	0,490	14,225
		2,42						0,48		
		2,74	2,740			11,645		0,35	0,365	15,945
		2,74						0,38		
		2,43	2,510			10,985		0,48	0,450	15,085
		2,59						0,42		
		2,68	2,830			12,130		0,24	0,295	15,690
		2,98						0,35		

W doświadczeniu tym był stosowany inny preparat DDT o niższym p. t. = 80° niż poprzedni i stwierdzono na nim o wiele słabsze działanie. Można by stąd wnioskować, że w miarę czystości preparatów może wzrastać jego charakter pobudzający.

Tablica 7 (dla DDT)

Nr	Dawka	Kwasowość ogólna w %	Alkohol w % obj.	Średnia w %
K _I	—	0,41	10,06	10,39
K _{II}	—	0,44	0,83	
1 _I	0,01 g/150	0,41	10,06	11,90
1 _{II}	0,01 g/150	0,42	12,04	
2 _I	0,10 g/150	0,45	11,86	12,18
2 _{II}	0,10 g/150	0,48	12,50	
3 _I	0,15 g/150	0,51	11,95	12,05
3 _{II}	0,15 g/150	0,49	12,15	
4 _I	0,75 g/150	0,59	12,59	12,68
4 _{II}	0,75 g/150	0,54	12,78	

Tablica 7 wyraża słabszy wpływ preparatu o p. t. 80° na drożdże w porównaniu ze związkiem o p. t. 103°C. Podwyższenie dawki ostatniej na 0,5% przynosi nie-

Tablica 8

Doby	Nr	Ubytek CO ₂ w g	Średnie ubytków CO ₂	Suma śr. ubytków CO ₂	Doby	Nr	Ubytek CO ₂ w g	Średnia ubytków CO ₂	Suma śr. ubytków CO ₂
1	K _I	0,17	0,160	5		1,35	1,440	9,425	
	K _{II}	0,15				1,53			
	1 _I	0,25	0,200			1,80			
	1 _{II}	0,15				1,35			
	2 _I	0,22	0,205			1,89			
	2 _{II}	0,19				0,53			
	3 _I	0,24	0,215			1,82			
	3 _{II}	0,19				1,85			
	4 _I	0,26	0,215			2,14			
	4 _{II}	0,17				2,31			
2		4,25	3,335	6		0,85	1,070	10,495	
		2,42				1,29			
		4,43				1,10			
		4,13	4,480			0,81	0,985		
		4,56	4,640			1,21	0,970		
		4,72				0,73			
		4,55	4,495			1,01	1,350		
		4,44				1,06			
		4,62	4,685			1,25	1,255		
		4,75				1,26			
3		2,99	2,660	7		0,60	0,790	11,285	
		2,33				0,98			
		3,35				0,81			
		3,26	3,305			0,64	0,725		
		3,45	3,825			0,76	0,575		
		4,20				0,30			
		3,72	3,890			0,60	0,635		
		4,06				0,67			
		4,01	4,245			0,62	0,635		
		4,48				0,65			
4		1,82	1,830	8		0,45	0,635	11,920	
		1,84				0,82			
		2,21				0,57			
		2,08	2,145			0,45	0,510		
		2,36	2,970			0,53	0,390		
		3,58				0,25			
		2,53	2,610			0,38	0,375		
		2,69				0,37			
		2,75	2,920			0,28	0,295		
		3,09				0,31			

wielką tylko korzyść w otrzymywaniu wyższego odfermentowania alkoholu. „Az” posiada p. t. = 76°C, czyli o 4 stopnie niższy od p. topliwości DDT.

W porównaniu tablicy 6 z tablicą 8 można zauważyć, że dawka „Az” 0,75/150 wywiera silniejszy wpływ stymulujący niż ta sama dawka DDT. A że fakt ten nie jest przypadkowy, świadczą również późniejsze doświadczenia. Jest on jednak dość niezrozumiały, jeśli się weźmie pod uwagę czystość preparatu. Należałoby przypuszczać, że niższe dawki „Az” działają dlatego słabiej, że zawierają mniej izomeru p,p', a zatem więcej zanieczyszczeń niż DDT. Jednak w takim przypadku i wyższe dawki DDT powinny wykazać większą aktywność w porównaniu z tymi samymi dawkami „Az”. Tymczasem okazało się, że tak nie jest. Stwierdzenie to nasuwa przypuszczenie, że obok izomeru p,p' zawartego w „Az” może się w nim znajdować jeszcze jakaś nieznana nam domieszka, potęgująca jego działanie pobudzające, a mogąca się ujawnić przy wprowadzaniu wyższych dawek „Az”.

Tablica 9 (dla „Az”)

Nr	Dawka	Kwasowość ogólna w %	Alkohol w % obj.	Średnia w %
K _I	—	0,44	10,70	10,43
K _{II}	—	0,45	10,17	
1 _I	0,01 g/150	0,43	11,50	10,92
1 _{II}	0,01 g/150	0,44	10,35	
2 _I	0,10 g/150	0,41	12,59	12,31
2 _{II}	0,10 g/150	0,43	12,04	
3 _I	0,15 g/150	0,52	12,41	12,41
3 _{II}	0,15 g/150	0,50	12,41	
4 _I	0,75 g/150	0,44	14,08	14,29
4 _{II}	0,75 g/150	0,45	13,91	

Jeśli się zestawia dane, wyrażające zawartość alkoholu w obu nastawach z DDT i „Az” ze sobą, to zgodnie ze stratami dwutlenku węgla, alkoholu jest więcej przy najwyższej dawce azotoksu, niż przy tej samej dawce DDT, natomiast mniej przy niższych dawkach „Az”.

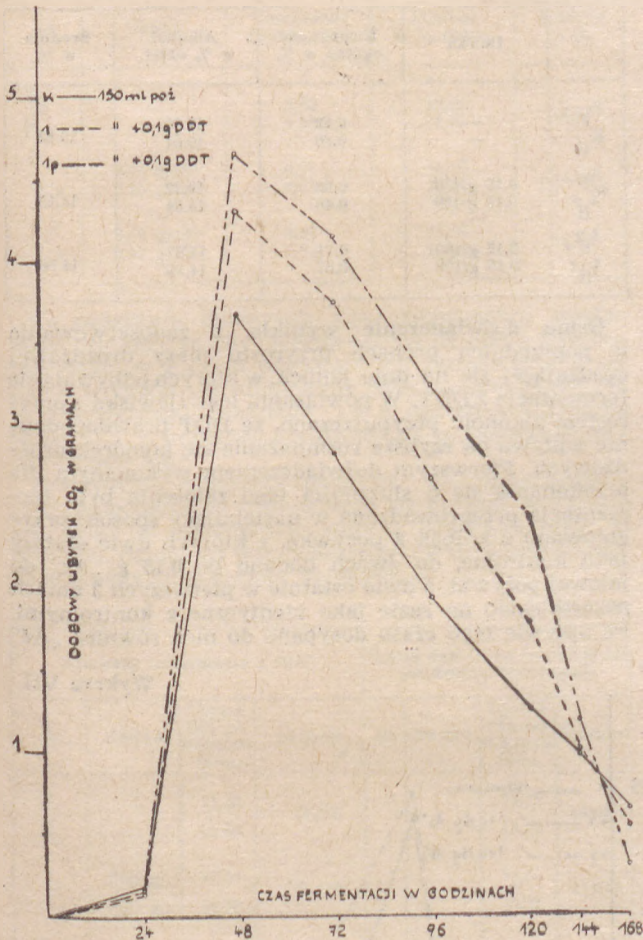
Pięte doświadczenie wynikało z poprzednich stwierdzając konieczność stwierdzenia, jak działa preparat pozbawiony domieszek, którym jest czysty izomer p,p'. Otrzymano go laboratoryjnie z technicznego preparatu o p. t. 80°C przez 3-krotną krystalizację z 96-procentowego alkoholu, uzyskując krystaliczny związek o p. t. 110°C. Porównawcza tutaj seria kolbek fermentacyjnych zawierała 2 kontrolne, 2 z preparatem o p. t. 96°C i 2 z czystym izomerem. Przyjęto tutaj jedną dawkę wynoszącą 0,1 g DDT na 100 ml pożywki.

Wykres IV obrazuje codzienny ubytek CO₂, przy czym na tablicy oznaczono dawkę Nr 1_I i 1_{II} dla związku o p. t. 96°C, a dla DDT o p. t. 110°C Nr 1_{III} i 1_{IV}. Na wykresie, dla którego przyjęto średnią z dwu nastawów zaznaczono tę samą dawkę Nr 1p dla DDT otrzymanego przez krystalizację. Wyniki analiz wykonanych po 7 dniach fermentacji zawiera tablica 10, a po 8 dniach tablica 11.

Na podstawie wykresu IV można powiedzieć, że DDT o p. t. 110° wykazał większą aktywność niż preparat topiący się w 96°C. Czy jednak można przypisywać specyficzną bodźcową wyłączenie czystemu izomerowi, nie udało się w doświadczeniach stwierdzić, gdyż insektycyd o p. t. 103°C górował swym efektem stymulującym ponad wszystkimi stosowanymi preparatami (doświadczenie drugie). Tylko on jeden spośród preparatów o różnych stopniach czystości wykazał największą siłę działania, przynoszącą jako konsekwencję swej obecności w nastawach aż 100% alkoholu więcej niż w kontrolnych. Poza tym ciągle nurtującym pozostaje fakt silniejszego wpływu wyższych dawek „Az”. Wynika stąd, że pewne domieszki w preparatach nie oczyszczonych odgrywają również jakąś rolę pobudzającą, którą posiada czysty krystaliczny izomer p,p'.

W ciągu jednej doby najwięcej alkoholu przybyło w obu nastawach kontrolnych, a natomiast nie wiele z preparatami, co potwierdza wyniki poprzednich doświadczeń. Wynikałoby z tego, że DDT wywiera swe działanie pobudzające fermentację w pierwszych jej

Wykres IV



Tablica 10

Nr	Dawka	Kwasowość ogólna w %	Alkohol w % objęt.	Średnia w %
K _I	—	0,30	10,43	10,30
K _{II}	—	0,43	10,17	
1 _I	0,1 g/100	0,51	12,88	12,41
1 _{II}	0,1 g/100	0,55	11,95	
1 _{III}	0,1 g/100	0,58	14,20	14,10
1 _{IV}	0,1 g/100	0,55	10,01	

Tablica 11

Nr	Dawka	Kwasowość ogólna w %	Alkohol w % objęt.	Średnia w %
K _I	—	0,40	11,14	10,87
K _{II}	—	0,43	10,61	
1 _I	0,1 g/100	0,53	12,97	12,56
1 _{II}	0,1 g/100	0,56	12,15	
1 _{III}	0,1 g/100	0,59	14,39	14,48
1 _{IV}	0,1 g/100	0,56	14,58	

dniach, a w następnych przynosi już nieznaczny przyrost alkoholu.

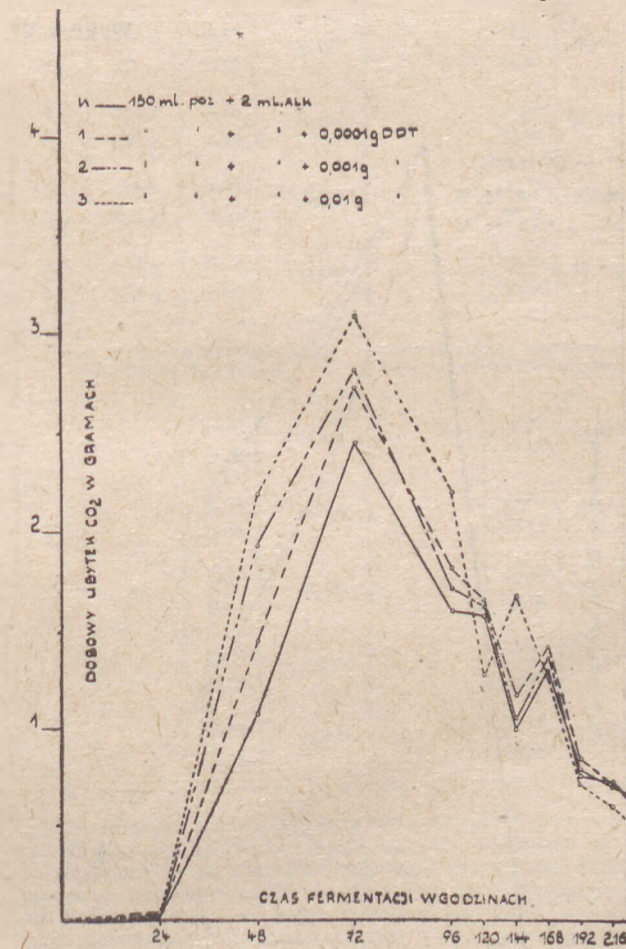
Szóstę doświadczenie przeprowadzono z preparatem o p. t. 103°. Na podstawie relacji literatury fachowej należy przyjąć, że DDT doprowadzony w rozpuszczalniku działa o wiele intensywniej niż w postaci krystalicznej.

Szczególnie odnosi się to do roztworów w oleju, nafcie, chloroformie itp. Celem tego doświadczenia było stwierdzenie, czy DDT doprowadzony do pożywki w postaci rozpuszczonej zdoła wywrzeć silniejsze działanie na drożdże od substancji w proszku. Mimo niewielkiej rozpuszczalności tego środka w alkoholu przyjęto alkoholowy roztwór DDT jako dodatek do pożywki, ze względu na postać możliwą do zastosowania jej dla celów praktycznych. Przygotowano roztwór DDT w alkoholu i dodano go do nastawów w niżej podanych dawkach. Obok próbek kontrolnych, zawierających również alkohol w dawce potrzebnej do wprowadzenia DDT, przygotowano próby kontrolne bez alkoholu, aby równocześnie obserwować wpływ samego etanolu na przebieg fermentacji. Dawki:

- K_I i K_{II} — 150 ml poż. + 2 ml alkoholu (96%)
- K_{III} i K_{IV} — 150 ml poż. bez alkoholu
- 1_I i 1_{II} — 150 ml poż. + 2 ml alkoholu + 0,0001 g DDT
- 2_I i 2_{II} — 150 ml poż. + 2 ml alkoholu + 0,001 g DDT
- 3_I i 3_{II} — 150 ml poż. + 2 ml alkoholu + 0,01 g DDT

Przebieg tego doświadczenia obrazuje wykres V. Okazało się, że dawka 0,01 g tego samego związku w proszku, który wykazał poprzednio najwyższą aktywność ze wszystkich preparatów, wprowadzona z alkoholem nie tylko nie podniosła siły jego działania, lecz ją obniżyła. Wprawdzie i tak wprowadzona dawka wykazała pobudzający wpływ, lecz był on znacznie słabszy

Wykres V



szy od działania preparatu krystalicznego. Analogiczne spostrzeżenia o przeciwnym charakterze DDT w odniesieniu do zwierząt przytacza J. Starzyk:

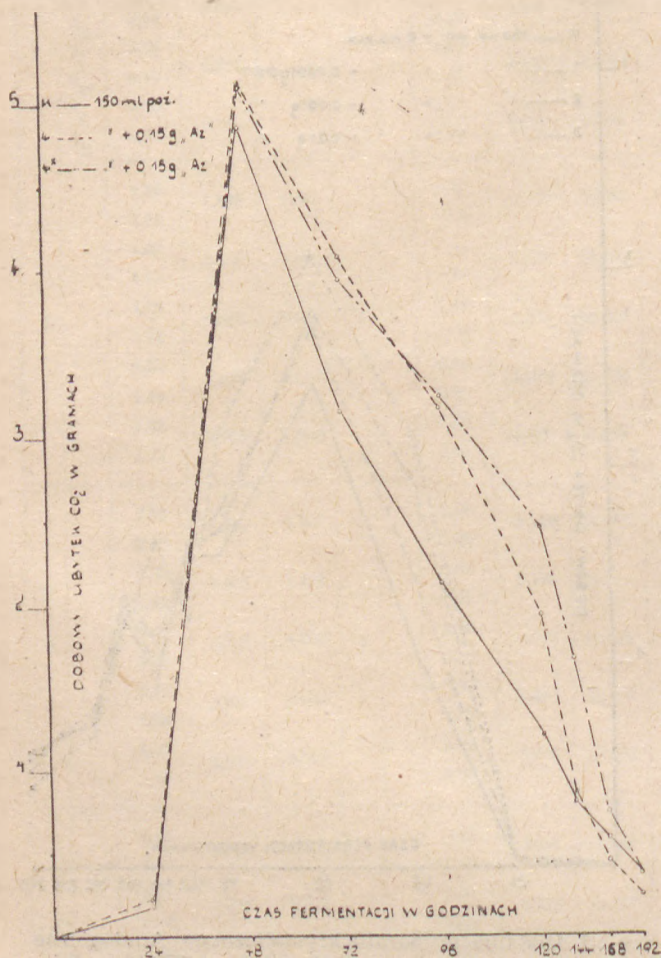
„Zwierzęta opryskiwane roztworem alkoholowym zawierającym 0,5% DDT codziennie przez okres 7 dni nie wykazały objawów zatrucia DDT, występowało jednak typowe zatrucie alkoholem“ (6).

Nawiązując do powyższego stwierdzono również w niniejszych doświadczeniach, że obecność 2 ml 96-procentowego alkoholu na 150 ml pożywki wpłynęła ujemnie na same drożdże, wykazując w toku fermentacji mniejszy ubytek CO_2 w kontrolnych zawierających etanol. Różnice na stratach CO_2 były wybitne po 2 dobach fermentacji i wynosiły 100% mniej w porównaniu z ubytkami tego gazu z nastawów porównawczych nie zawierających alkoholu. Mały one dopiero z biegiem czasu trwania fermentacji, na skutek prawdopodobnie przyzwyczajania się drożdży do środowiska.

Stwierdzono zatem, że zmiana postaci DDT przez wprowadzenie go w rozpuszczalnik takim jak alkohol nie jest właściwa dla osiągnięcia wyższej stymulacji.

Siódme doświadczenie miało na celu ustalenie wpływu sterylizacji na „Az” w pożywce. Preparat ten można suszyć w temperaturze 80° , którą uważa się za dopuszczalną i praktycznie nie powodującą rozkładu tego środka. Temperatura sterylizacji wynosi 120°C , a temperatura rozkładu DDT 195°C . Jednak powyżej 80°C należy się już spodziewać pewnych zmian w preparacie pod wpływem wysokiej ciepłoty. Aby ustalić w jakim stopniu wpływa temperatura 120°C na ten związek, sterylizowany z podłożem, przygotowano 6 kolbek fermentacyjnych, z których dwie przeznaczono na kontrolne, do dwóch dodano 0,15 g „Az”/150 ml i wysterylizowano, a do dwóch ostatnich dosypano „Az” w tej samej dawce do jałowej pożywki. Po 8 dniach fermentacji oznaczono analitycznie kwasowość ogólną i zawartość alkoholu. Kolbki doświadczalne oznaczono zgodnie z dawką (w doświadczeniu trzecim) 0,15/150 Nr 4_I i 4_{II} , dwie ostatnie Nr $4_I \times$ i $4_{II} \times$. Wykres VI przedstawia dobowy ubytek CO_2 , wyniki analiz zawiera tablica 12.

Wykres VI



Dawki nr 4 i $4 \times$ po 2 dobach fermentacji prawie nie wpływają na jej proces, po 3 dobach uwydatnia się ich charakter pobudzający, po 4 dobach występuje on bardzo wyraźnie, a po 5 dobach jeszcze wyraźniej, przy czym począwszy od 5 dnia fermentacji dawka nr $4 \times$

wyprzedza dawkę nr 4 i ten stan rzeczy utrzymuje się do końca doświadczenia.

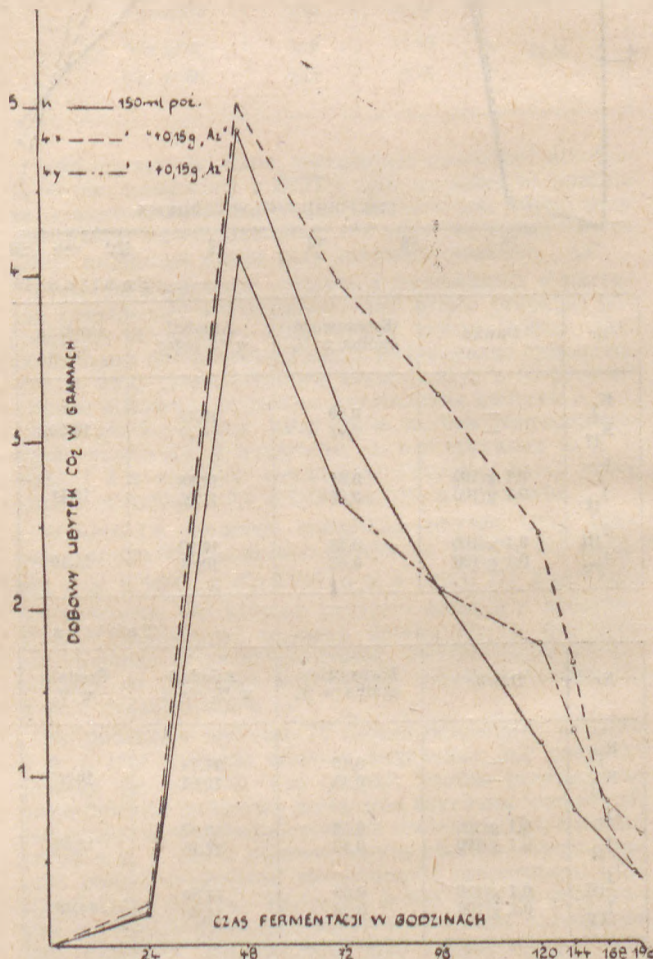
Jak wskazują wyniki analiz, sterylizacja nie pozostaje bez wpływu na „Az” w pożywce i częściowy jego rozkład wyraża się w niższym odfermentowaniu alkoholu.

Tablica 12

Nr	Dawka	Kwasowość ogólna w %	Alkohol w % objęt.	Średnia w %
K_I	—	0,82	11,05	10,88
K_{II}	—	0,80	10,61	
4_I	0,15 g/150	0,59	13,72	18,53
4_{II}	0,15 g/150	0,46	19,34	
$4_I \times$	0,15 g/150	0,71	14,97	14,68
$4_{II} \times$	0,15 g/150	0,67	14,89	

Ośme doświadczenie wynikało z zaobserwowania w poprzednich próbach przyrostu masy drożdżowej osadzającej się na dnie kolbek, w których odbywała się fermentacja z DDT. W powiązaniu tego zjawiska z przyrostem alkoholu przypuszczano, że DDT prawdopodobnie wpływa na szybsze rozmnażanie się komórek drożdżowych. Pierwszym doświadczeniem wykonanym dla przekonania się o słuszności tego założenia była fermentacja przeprowadzona w następujący sposób: przygotowano 6 kolbek z pożywką, z których dwie służyły jako kontrolne, do dwóch dodano po 0,15 g „Az” do jałowej pożywki, a dwie ostatnie w pierwszych 3 dniach pozostawiono na razie jako identyczne z kontrolnymi. Po upływie tego czasu dosypano do nich również „Az”

Wykres VII



w tej samej dawce i obserwowano jego wpływ na drożdże w środowisku zawierającym już rozmnożone komórki i około 7% alkoholu. Chodziło tutaj o ustalenie, w jakim okresie fermentacji związek ten jest aktywny.

Wykres VII przedstawia dobowy ubytek CO₂. Dawkę 0,15 „Az” wprowadzoną od razu do pożywki oznaczono znakiem 4x, a dawkę wprowadzoną po 3 dniach fermentacji — znakiem 4y. Tablica 13 zawiera wyniki analiz wykonanych po 8 dniach.

Tablica 13

Nr	Dawka	Kwasowość ogólna w %	Alkohol w % objęt.	Średnia w %
K _I	—	0,82	10,61	10,88
K _{II}	—	0,86	11,05	
4I x	0,15 g/150	0,71	14,97	14,68
4 x	0,15 g/150	0,67	14,89	
4I y	0,15 g/150	0,66	11,23	11,45
4II y	0,15 g/150	0,68	11,68	

Na podstawie dobowych strat bezwodnika węglowego ustalono, że „Az” wprowadzony do płynu fermentacyjnego, w którym odbywała się fermentacja przez 3 dni, wpływał tak minimalnie pobudzająco, że nie ma to praktycznego znaczenia. Po 8 dniach sumaryczne straty CO₂ w kolbkach kontrolnych i w nastawach nr 4 wyrównały się.

Zestawienie powyższe dowodzi, że wprowadzenie „Az” do podłoża po rozmnożeniu się drożdży w ciągu 3 dni, tylko w minimalnym stopniu powoduje przyrost alkoholu, natomiast wprowadzenie równocześnie z drożdżami wpływa wybitnie stymulująco.

Tablica 14

Pierwsza fermentacja z DDT				Trzeci nastaw na pozostałości po drugiej fermentacji			
Nr	Dawka	Ubytek CO ₂ po 8 dniach ferm.	Średnia	Nr	Dawka	Ubytek CO ₂ po 8 dniach ferm.	Średnia
K _I	—	18,29	12,485			14,18	14,010
K _{II}	—	11,68				18,89	
1 _I	0,01 g	18,52	14,225			14,62	14,885
1 _{II}	0,01 g	14,93				15,15	
2 _I	0,10 g	15,81	15,345			15,24	15,435
2 _{II}	0,10 g	15,88				15,63	
3 _I	0,15 g	15,04	15,065			15,23	15,500
3 _{II}	0,15 g	15,09				15,77	
4 _I	0,75 g	15,13	15,690			15,86	16,265
4 _{II}	0,75 g	16,25				16,67	
Drugi nastaw na pozostałości po pierwszej fermentacji				Czwarty nastaw na pozostałości po trzeciej fermentacji			
		14,47	14,365			18,38	18,100
		14,26				12,87	
		18,97	17,400			14,48	15,890
		15,83				16,80	
		16,28	16,825			16,52	16,725
		16,87				16,93	
		16,52	16,590			16,19	16,870
		16,54				16,55	
		16,51	16,450			16,72	17,305
		16,39				17,89	

Wynika z tego, że „Az” bierze udział w procesie rozmnażania się drożdży. Na potwierdzenie tego wniosku przeliczono w późniejszym doświadczeniu komórki drożdżowe w komorze Thoma.

Dziewiąte doświadczenie. Próba ta była przeprowadzona w celu przekonania się, czy ta sama dawka DDT

wprowadzona jednorazowo potrafi powtórnie wywrzeć to samo działanie. Zauważono, że osad DDT znajdujący się na dnie kolbki pozostawał tam nadal w każdej dawce po fermentacji. W tym celu przygotowano 2 równoległe nastawy, jeden z DDT o p. t. 80°, drugi z „Az”. Zastosowano następujące dawki:

K — 150 ml poź.

1 — 150 „ „ + 0,01 g DDT i „Az”

2 — 150 „ „ + 0,10 g „ „

3 — 150 „ „ + 0,15 g „ „

4 — 150 „ „ + 0,75 g „ „

Po 8 dniach fermentacji po odstawieniu osadu zdekantowano przefermentowany płyn i na pozostały osad drożdżowy w kolbkach kontrolnych, jak również na osad z 4 dawkami preparatów dolano jałową pożywkę w ilości 150 ml, po czym nadal prowadzono fermentację. Opisaną czynność powtarzano 4 razy tak, że przeprowadzono 4 fermentacje na tym samym osadzie drożdżowym i na tych samych dawkach preparatów. W czasie dekantacji i dolewania pożywki żadna z prób nie uległa zakażeniu. Tablice 14, 15, 16 zawierają sumaryczne straty CO₂ po 8 dniach.

Tablica 15

Pierwsza fermentacja z „Az”				Trzeci nastaw na pozostałości po drugiej fermentacji			
Nr	Dawka	Ubytek CO ₂ po 8 dniach ferm.	Średnia	Nr	Dawka	Ubytek CO ₂ po 8 dniach ferm.	Średnia
K _I	—	12,48	11,920			18,95	12,470
K _{II}	—	11,86				10,99	
1 _I	0,01 g	14,58	13,725			12,94	18,970
1 _{II}	0,01 g	12,87				15,00	
2 _I	0,10 g	14,98	14,785			15,55	18,100
2 _{II}	0,10 g	14,59				16,85	
3 _I	0,15 g	14,85	15,090			16,68	16,835
3 _{II}	0,15 g	15,93				16,59	
4 _I	0,75 g	15,63	16,475			18,25	17,595
4 _{II}	0,75 g	17,02				16,94	
Drugi nastaw na pozostałości po pierwszej fermentacji				Czwarty nastaw na pozostałości po czwartej fermentacji			
		14,36	13,635			13,11	12,845
		12,91				12,58	
		16,08	15,915			14,87	15,505
		15,75				16,14	
		16,70	16,455			15,96	16,275
		16,21				16,59	
		16,95	16,715			17,39	17,100
		16,48				16,81	
		18,89	18,300			18,03	17,925
		17,71				17,82	

Uderzającym znowu zjawiskiem jest najwyższy ubytek CO₂ z nastawów w obecności „Az” w dawce nr 4, co przypomina wynik doświadczenia czwartego. Mimo pewnych niedokładności nie dających się uniknąć przy dekantowaniu wyniki były zgodne z wynikami czwartego doświadczenia, gdzie dawka 0,5% „Az” działała silniej pobudzająco niż ta sama dawka DDT. Na podstawie tej próby można przypuszczać, że dodatek „Az” po 3 dobach fermentacji nie wywiera dlatego silnego wpływu na drożdże, że przeszkadza temu obecność alkoholu. Doprowadzenie nowej pożywki stwarza dla drożdży warunki sprzyjające do swobodnego rozmnażania.

Równocześnie ważnym jest stwierdzony fakt, że fermentację alkoholową można prowadzić na tych samych

dawkach DDT osiągając powtarzający się efekt stymulujący. Stwarza to do pewnego stopnia możliwość ekonomicznego wykorzystania DDT dla ewentualnych celów praktycznych.

Tablica 16

Pierwsza fermentacja				Trzecia fermentacja			
Nr	Dawka	Średni ubytek CO ₂ dla DDT	Średni ubytek CO ₂ dla „Az”	Nr	Dawka	Średni ubytek CO ₂ dla DDT	Średni ubytek CO ₂ dla „Az”
K	—	12,485	11,920			14,010	12,470
1	0,01 g	14,225	13,725			14,885	13,970
2	0,10 g	15,345	14,785			15,435	16,100
3	0,15 g	15,065	15,090			15,500	16,635
4	0,75 g	15,690	16,475			16,265	17,595
Druga fermentacja				Czwarta fermentacja			
		14,365	13,635			13,100	12,845
		17,400	15,915			15,390	15,505
		16,325	16,455			16,725	16,275
		16,530	16,715			16,370	17,100
		16,450	18,300			17,305	17,925

Dziesiąte doświadczenie. Dotychczas operowano małymi dawkami DDT, przy czym najwyższa wynosiła 0,5%. W tej próbie usiłowano uchwycić dawkę toksyczną dla drożdży. W tym celu przygotowano nastaw w obecności następujących ilości DDT o p. t. 96°C.

- K — 100 ml poź.
 1 — 100 „ „ + 0,01 g
 2 — 100 „ „ + 0,10 g
 3 — 100 „ „ + 0,50 g
 4 — 100 „ „ + 1,00 g
 5 — 100 „ „ + 2,00 g
 6 — 100 „ „ + 3,00 g
 7 — 100 „ „ + 4,00 g
 8 — 100 „ „ + 5,00 g
 9 — 100 „ „ + 6,00 g

Przebieg procesu fermentacyjnego z tymi dawkami obrazuje tablica 17.

Tablica 17

Nr	Dawka	Ubytek CO ₂ w g	Średnia
K _I	100 ml poź.	8,98	9,115
K _{II}	100 „ „	9,25	
1 _I	100 „ „ + 0,01 g	10,59	10,175
1 _{II}	100 „ „ + 0,01 g	9,76	
2 _I	100 „ „ + 0,10 g	10,49	10,360
2 _{II}	100 „ „ + 0,10 g	10,23	
3 _I	100 „ „ + 0,50 g	9,92	10,145
3 _{II}	100 „ „ + 0,50 g	10,37	
4 _I	100 „ „ + 1,00 g	11,03	11,090
4 _{II}	100 „ „ + 1,00 g	11,15	
5 _I	100 „ „ + 2,00 g	11,51	11,320
5 _{II}	100 „ „ + 2,00 g	11,13	
6 _I	100 „ „ + 3,00 g	11,21	11,495
6 _{II}	100 „ „ + 3,00 g	11,78	
7 _I	100 „ „ + 4,00 g	11,91	11,960
7 _{II}	100 „ „ + 4,00 g	12,01	
8 _I	100 „ „ + 5,00 g	12,16	11,905
8 _{II}	100 „ „ + 5,00 g	11,65	
9 _I	100 „ „ + 6,00 g	12,86	12,125
9 _{II}	100 „ „ + 6,00 g	11,89	

Jak wskazują sumaryczne ubytki CO₂ po 8 dniach fermentacji wszystkie dawki DDT wywołały pobudzenie drożdży do żywszej fermentacji, w efekcie czego

w miarę wzrostu dawki rosły również straty dwutlenku węgla. Ciekawe to doświadczenie wykazało, iż dawka 6 g/100 ml nie była w ogóle szkodliwa dla drożdży, mimo że jest to ogromna porcja tego insektycydu w stosunku do podłoża. Można by wobec tego zaryzykować twierdzenie, że DDT nie jest w ogóle dla drożdży toksyczny i wykazuje względem nich tylko działanie bodźcowe. Zjawisko to jest niezwykle ciekawe, ponieważ dawka 6 g/100 ml przeliczona np. na człowieka ważącego 70 kg wynosi 4,2 kg.

Z doświadczenia tego zdaje się wynikać, że drożdżom jest potrzebna w zasadzie bardzo mała ilość tego związku, którą odpowiednio potrafią wykorzystać, a duży nadmiar tej substancji pozostaje bez ujemnego na nie wpływu. Ta mała przypuszczalna dawka jest prawdopodobnie tą, która jest w stanie rozpuszczać się w lipidach drożdżowych.

Interesującym byłoby wykazanie obecności DDT w komórkach drożdżowej. Wykazanie jego obecności w masie drożdżowej pozostałej po fermentacji nastęrcza wiele trudności, gdyż oddzielenie jej od preparatu jest praktycznie prawie niemożliwe. Wyciąganie go natomiast rozpuszczalnikiem z mieszaniny masy drożdżowej i DDT nie mogłoby dać zadowalających wyników, gdyż ten sam rozpuszczalnik mógłby wyekstrahować DDT z komórek. Przemywanie zaś osadu drożdżowego nie jest również pewne, ponieważ zawsze mogą pozostać w nim nawet mikrokryształy i wobec tego jego analiza na obecność tego związku nie byłaby ścisła. Wydaje się, że jedynie możliwym byłoby wykazanie go metodą histochemiczną, może nawet barwną i obserwacją mikroskopową takiej komórki.

Rozważania te wchodzą w zakres mechanizmu działania DDT. Być może bierze on również pewien udział w zaczynie enzymatycznym wytworzonym przez te drobnoustroje.

Jedenaste doświadczenie. Na podstawie sprawozdań literatury fachowej wzmoczenie intensywności działania owadobójczego DDT przypisuje się stanowi jego wysokiego rozdrobnienia. Przypuszczano tutaj wobec tego, że związek ten doprowadzony do nastawów fermentacyjnych w formie precypitatu, wskutek subtelnego rozproszenia preparatu i większej powierzchni zetknięcia z drożdżami, przyniesie w rezultacie silniejszy wpływ pobudzający. W tym celu odważono 3 dawki DDT o p. t. 80° i rozpuszczono je w 96-procentowym alkoholu na ciepło, po czym po ostudzeniu wytrącono go wodą destylowaną. Po odparowaniu cieczy znad osadu, wytrącony DDT zajmował w próbkach wielokrotnie większą objętość aniżeli w postaci proszku. Zastosowano następujące dawki:

- K — 150 ml poź.
 1 — 150 „ „ + 0,01 g
 2 — 150 „ „ + 0,10 g
 3 — 150 „ „ + 0,15 g

Przebieg fermentacji dla tej postaci DDT obrazuje tablica 18.

Tablica 18

Nr	Dawka	Sumaryczny ubytek CO ₂ po 8 dniach ferm.	Średnia ubytków CO ₂
K _I	150 ml poź.	12,95	12,630
K _{II}	150 „ „	12,31	
K _{III}	150 „ „ + 2 ml alk.	11,95	12,205
K _{IV}	150 „ „ + „ „ „	12,46	
1 _I	150 „ „ + „ „ „ + 0,01 g	13,37	13,115
1 _{II}	150 „ „ + „ „ „ + 0,01 g	12,86	
2 _I	150 „ „ + „ „ „ + 0,10 g	14,15	14,400
2 _{II}	150 „ „ + „ „ „ + 0,10 g	14,65	
3 _I	150 „ „ + „ „ „ + 0,15 g	13,74	14,015
3 _{II}	150 „ „ + „ „ „ - 0,15 g	14,29	

Jak wskazują wyniki, spodziewany efekt przez wprowadzenie DDT w postaci precypitatu nie został w tym doświadczeniu osiągnięty.

Dwunaste doświadczenie było uzupełnieniem poprzednich, w których przebadano działanie małych i dużych dawek DDT. Usiłowano tutaj z jednej strony zaobserwować reakcję drożdży na ślady DDT jak również wykazać, czy istnieje możliwość biologicznego stwierdzenia praktycznej rozpuszczalności tego związku w pożywce. Rozpuszczalność DDT bywa określana stosunkiem 1 : milion. Aby przekonać się jak wygląda ta sprawa w stosowanym podłożu, przygotowano nastawy w następujący sposób: do pożywki wprowadzono 4 dawki (0,01 — 0,1 — 0,15 — 0,75 g/150 ml) następnie ogrzewano ją wraz z DDT w temperaturze 80—85°C kilkakrotnie, po czym odstawiono do drugiego dnia. Po 24 godzinach zabieg ten powtórzono. Po odstaniu i ostudzeniu odsączono pożywkę od wszystkich dawek DDT, które pozostały na sączku. Przesącz przepasteryzowano w temperaturze 80°C i zaszczepiono drożdżami. Nastaw oznaczono liczbami odpowiadającymi dawkom, a więc 1_I i 1_{II} dla przesączu pochodzącego od dawki nr 1 itd. Tablica 19 zawiera straty bezwodnika węglowego po 8 dniach.

Tablica 19

Nr	Dawka pozostała na sączku	Sumaryczny ubytek CO ₂ po 8 dniach ferm.	Średnia ubytków CO ₂
K_I	—	11,40	11,410
K_{II}	—	11,33	
1_I	0,01 g	11,09	11,685
1_{II}	0,01 g	11,38	
2_I	0,10 g	10,15	10,500
2_{II}	0,10 g	10,85	
3_I	0,15 g	10,65	10,800
3_{II}	0,15 g	10,95	
4_I	0,75 g	10,94	10,815
4_{II}	0,75 g	10,60	

Na tablicy 19 uwydatnia się nieznaczne zahamowanie fermentacji prowadzonej na przesączach z dawek nr 2, nr 3 i nr 4. Jeśli się przyjmie z nich średnią ubytku CO₂ i odniesie do średniej z kontrolnych, to można zauważyć, że ubyło w nich o 0,7 g CO₂ mniej. Różnica ta jest jednak za mała, aby można było wyciągać wnioski. Można natomiast stwierdzić, że skoroby istniała praktyczna minimalna rozpuszczalność DDT w pożywce, to w każdym razie leżałaby ona poniżej progu jego aktywności pobudzającej fermentację, gdyż efekt ten staje się wyraźnie widoczny przy dawce 1 mg/150 ml (doświad. drugie).

Trzynaste doświadczenie. W związku z zagadnieniem obecności DDT w pożywce wynikł problem, czy np. wino zawierające ok. 15% alkoholu po fermentacji z dodatkiem tego insektycydu może stwarzać warunki sprzyjające jego rozpuszczalności. DDT rozpuszcza się w 70—96-procentowym alkoholu w zależności od temperatury. W 96-procentowym etanolu przy temperaturze 0° rozpuszcza się 0,8% DDT, przy temp. 70°C — 1%, przy temp. 24° — 2,2%, a przy temp. 48°C — 3,9%. Jak z tego wynika, rozpuszczalność nie jest duża.

Metoda zmydlania do oznaczania zawartości DDT nie nadaje się w naszym przypadku, gdyż można nią wykrywać obecność ok. 3% DDT, natomiast metoda Illinga i Stephensona jak również Alessandrini, dzięki której można wykrywać bardzo małe ilości tego związku, nie jest dostosowana do wina i należałoby ją odpowiednio zmodyfikować. Natomiast obie te metody nadają się do wykrywania DDT w roztworze alkoholowym. Przystąpiono zatem do przeprowadzenia analiz powyższymi metodami w destylacie z wina, w rektyfikacie i w pozostałości po rektyfikacji. Licząc się z tym, że jeśliby DDT miał się w wymienionych płynach znajdować, to w minimalnych ilościach, pobrano z nich próbki po 100 ml, odparowano do objętości 1 ml i przeprowadzono wtedy nitrowanie według Illinga i Stephensona. Próby te wypadły negatywnie już pod względem jakościowym, z czego można sądzić, że DDT nie znajdował się tam wcale, a w każdym razie poniżej 0,0005 g, którą to ilość

można powyższą metodą jakościowo wykrywać. Metoda barwna Alessandrini dała również wyniki ujemne.

Czternaste doświadczenie. W doświadczeniu tym próbowano wykazać, z jakiej koncentracji alkoholu następuje wytrącanie się DDT w określonym środowisku. W tym celu przeprowadzono trzy równoległe próby. Do 6 kolbek o pojemności 50 ml odważono na wadze technicznej po 0,01 g p.p' izomeru o p. t. 110°C, następnie do każdej dodano po 10 ml 96-procentowego alkoholu i po rozpuszczeniu się tego związku podzielono kolbki na trzy serie. Zawartość dwóch pierwszych kolbek miareczkowano wodą destylowaną (A_I i A_{II}) aż do momentu pojawienia się białego zmętnienia. Dwie następne (B_I i B_{II}) miareczkowano pożywką stosowaną do wszystkich doświadczeń, a dwie ostatnie (C_I i C_{II}) winem otrzymanym przez fermentację również na tej samej pożywce, o zawartości 12% alkoholu.

A_I — zużyto — 9,8 ml H₂O

A_{II} — zużyto — 8,3 ml H₂O średnio — 9 ml

Po obliczeniu zawartości alkoholu w płynie wyjściowym, do którego dolano z biurety średnio 9 ml wody (czyli w 19 ml), wynosiła ona 50,53%. Przy takiej koncentracji etanolu nastąpiło wyraźne białe zmętnienie świadczące o zapoczątkowaniu wytrącania się DDT z alkoholowego roztworu wodą.

B_I — zużyto 0,4 ml pożywki

średnio 0,35 ml

B_{II} — zużyto 0,3 ml pożywki

Pierwsze zmętnienie przy miareczkowaniu roztworu DDT pożywką wystąpiło bardzo szybko, bo w obecności 92,75% alkoholu, które utrzymywało się jeszcze w miarę dodawania pożywki, lecz potem nagle płyn zaczął się klarować aż do osiągnięcia dla B_I — 6 ml, a dla B_{II} — 5,6 ml. Przyjmując z nich średnią 5,8 ml klarowanie odbyło się więc w 60,76% alkoholu. Począwszy natomiast od średniej 7 ml pożywki wystąpiło ponowne zmętnienie, a potem wytrącanie się DDT przy koncentracji 56,47%.

C_I — zużyto 0,3 ml wina

średnio 0,35 ml

C_{II} — zużyto 0,4 ml wina

Podobnie jak przy miareczkowaniu pożywką po dodaniu średnio 0,35 ml wina o zawartości 12% alkoholu i po jej uwzględnieniu obliczono 93,15% jako koncentrację alkoholu, w którym wystąpiło pierwsze zmętnienie. Dalsze dodawanie wina nie powodowało z początku — jak poprzednio — klarowania się, lecz klarowanie się wystąpiło i tutaj wyraźnie po dodaniu dla C_I — 10 ml wina, a dla C_{II} — 9 ml, czyli w obecności 54,87% alkoholu. Począwszy od średniej z dwu prób, wynoszącej 10,5 ml, pojawiło się powtórnie białe zmętnienie (52,97% alkoholu), które potęgowało się nadal przy dalszym dolewaniu wina z biurety aż do wytrącenia DDT w postaci białego osadu.

Ogólnie sprawę ujmując można by przyjąć w przybliżeniu, że dawka 0,01 g DDT rozpuszczona w 10 ml 96-procentowego alkoholu, po dodaniu do tego roztworu wody, pożywki i wina ulega wytrącaniu w postaci najpierw zmętnienia a potem osadu, gdy w opisanym podłożu koncentracja alkoholu wynosi ok. 50%.

Wydaje się mało prawdopodobne, aby 15% etanolu znajdującego się w winie wpływało dodatnio na rozpuszczalność preparatu, który wprowadza się do nastawów fermentacyjnych.

Piętnaste doświadczenie. Przystąpiono w tej próbie do statystycznego udowodnienia, że DDT odgrywa rolę czynnika wzrostowego dla drożdży. Przygotowano nastaw identycznie jak w doświadczeniu piątym, w którym obok kontrolnych przygotowano nastawy doświadczalne dodając do dwóch pierwszych kolbek po 0,1 g DDT o p. t. 96°C (1_I i 1_{II}), a do drugiej po 0,1 g p.p' izomeru o p. t. 110°, na 100 ml pożywki (1_{III} i 1_{IV}).

Przebieg fermentacji był prawie identyczny jak w piątej próbie. Po fermentacji i odstaniu, jak zawsze we wszystkich doświadczeniach, osad drożdżowy na dnie kolbek z dodatkiem DDT był większej objętości dostrzegalnej wyraźnie gołym okiem.

Po 20 dniach wyżej opisaną fermentację przystąpiono do przeliczenia komórek drożdżowych we wszyst-

kich próbach za pomocą komory Thoma. Dla większej dokładności zamiast ogólnie przyjętej metody liczenia w pięciu dużych kwadratach, liczono komórki we wszystkich 16 kwadratach, pobierając z każdej kolbki po dwie próbki. A zatem z dwóch identycznych nastawów przeliczono 4 próbki i przyjęto z nich średnią. Próbkę rozcieńczono w stosunku 1:100 w mieszalnikach służących do liczenia czerwonych ciałek krwi. Tablica 20 zawiera wyniki obliczeń.

Tablica 20

Nr	Ilość komórek w 16 kwadratach	Średnia	Ilość komórek w 1 ml nastawu	Średnia z 4 próbek w 1 ml nastawu
K _I	84	79,5	124,210.000	114,445.000
K _I	65			
K _{II}	66	67	104,680.000	
K _{II}	68			
I _I	93	99	154,680.000	156,240.000
I _I	105			
I _{II}	90	101	157,800.000	
I _{II}	112			
I _{III}	101	110,5	172,800.000	179,250.000
I _{III}	120			
I _{IV}	121	119	185,800.000	
I _{IV}	117			

Z powyższego zestawienia wynika, że oba preparaty wywarły wyraźny wpływ pobudzający na rozmnażanie się drożdży, przy czym intensywność działania dla preparatu o p. t. 110°C — była większa, a dla drugiego o p. t. 96°C — mniejsza. Nastawy nr I_I i I_{II} wykazały średni przyrost komórek o 36,5% większy od kontrolnych, nastawy zaś nr I_{III} i I_{IV} o 56,6%. W doświadczeniu powyższym wykazano zawartość komórek drożdżowych we wszystkich nastawach po 20 dniach fermentacji. Należy tu zaznaczyć, że po 6 dniach różnica ta wystąpiła jeszcze wyraźniej, co można było stwierdzić nefelometrycznie, podczas gdy począwszy od 6 dnia przybywa komórek drożdżowych stale w kontrolnych, a już nieznacznie w nastawach doświadczalnych.

Szesnaste doświadczenie. Przystąpiono do prób umożliwiających wnikięcie w zależność, jaka zachodzi między działaniem DDT owadobójczym i wzrostowym dla drożdży, a budową chemiczną tego związku. Martin i Wain przypisują działanie toksyczne DDT obecności w nim grupy tróchloroetylowej, z której odszczepia się HCl.

Aby uzyskać obraz działania na drożdże poszczególnych grup występujących w dwuchlorodwufenylotróchloroetanie, przeprowadzono najpierw fermentację z jednym z produktów wyjściowych do syntezy DDT, którym jest chloral. Próby wykonano orientacyjnie w małych kolbkach o pojemności 100 ml, do których dolano po 50 ml pożywki. W miejsce rurek fermentacyjnych stosowano tylko korki z waty. Do prób przyjęto jedną dawkę wodnika chloralu wynoszącą 0,05 g/50 ml. Wodnik chloralu posiada w swej strukturze grupę tróchlorometylową, podobnie jak DDT.

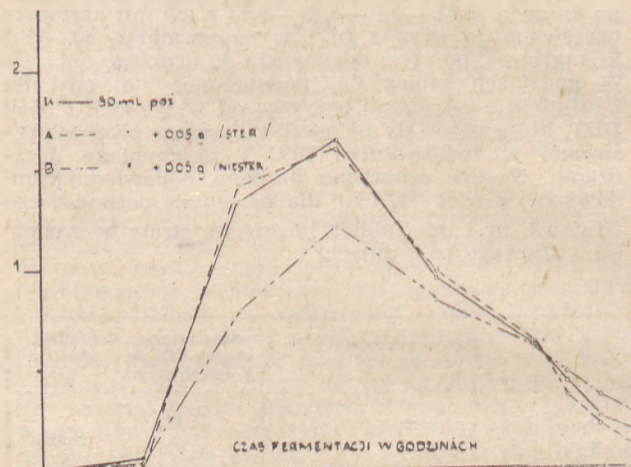
Przygotowano 6 nastawów, z których dwa przeznaczono na kontrolne, do dwóch dodano po 0,05 g wodnika chloralu i wraz z nim wysterylizowano, do dwóch ostatnich zaś dodano ten związek w tej samej ilości do jałowej pożywki. Kolbki kontrolne oznaczono K_I i K_{II}, doświadczalne wysterylizowane A_I i A_{II}, a ostatnie bez sterylizacji B_I i B_{II}.

Przebieg fermentacji ilustruje wykres VIII.

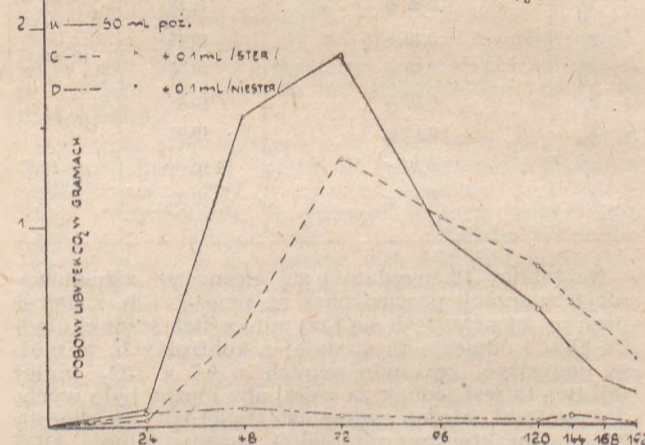
Jak wskazują powyższe dane, wodnik chloralu, który w czasie sterylizacji zapewne mógł ulegać rozkładowi, nie wywarł żadnego wpływu na drożdże. Natomiast ten sam związek, dla którego pominięcie sterylizacji stanowiło ochronę przed rozkładem, wykazał hamujący wpływ na rozwój drożdży, wyrażający się w mniejszych stratach bezwodnika węglowego. Gdyby zatem można było przypisywać działanie toksyczne na owady

odszczepionemu chlorowodorowi z DDT, nastawy A_I i A_{II} powinnyby wykazać również pewną reakcję drożdży na jego obecność. Nastawy zaś B_I i B_{II}, mimo że w nich prawdopodobieństwo rozkładu wodnika chloralu było bardzo małe, wykazały ujemny wpływ tego związku na funkcję drożdży.

Wykres VIII



Wykres IX



Siedemnaste doświadczenie. Do tej próby zastosowano drugi produkt wyjściowy do syntezy DDT, którym jest chlorobenzen. I tutaj jak poprzednio podzielono 6 nastawów na dwa kontrolne, dwa z dodatkiem 0,1 ml chlorobenzenu na 50 ml pożywki, które poddano sterylizacji (C_I i C_{II}), w dwóch ostatnich zaś z taką samą dawką tego związku pominięto sterylizację (D_I i D_{II}). Dobowy ubytek CO₂ przedstawiono na wykresie IX.

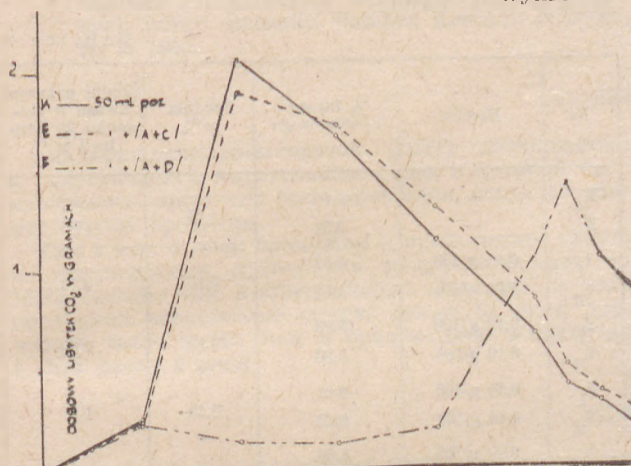
Powyższe wyniki świadczą o tym, że chlorobenzen mógł również ulec rozkładowi w czasie sterylizacji, lecz mimo to zahamował fermentację o wiele słabiej aniżeli w próbie D, gdzie prawdopodobieństwo jego rozkładu było minimalne lub żadne. W próbie D wywarł ogromnie silny wpływ toksyczny na drożdże. Przypuszczalny zatem rozkład chlorobenzenu pod wpływem temperatury 120°C (sterylizacja) wpłynął wybitnie obniżając na jego toksyczność względem drożdży.

Doświadczenie powyższe zdaje się wskazywać na właściwości toksyczne grupy chlorofenyłowej u DDT, obok właściwości rozpuszczania się w lipidach, jak to podaje literatura.

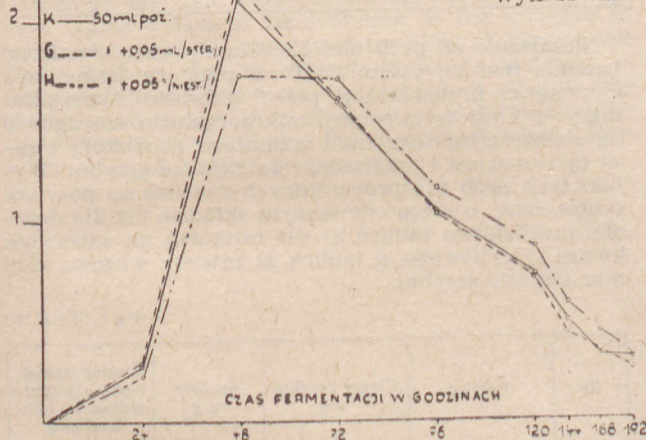
Osiemnaste doświadczenie. Celem tego doświadczenia była obserwacja, jak zareagują drożdże na obecność obu powyższych związków dodanych razem do podłoża. Poza kontrolnymi przygotowano dwa nastawy z wodnikiem chloralu w ilości 0,05 g i z chlorobenzenem 0,1 ml na 50 ml pożywki. Jak poprzednio pierwszą partię wysterylizowano (E_I i E_{II}), w drugiej zaś pominięto sterylizację (F_I i F_{II}). Efekt doświadczenia, niezwykle ciekawy, można obserwować na wykresie X.

Straty bezwodnika węglowego z nastawu E nie różnią się w zasadzie od strat tego gazu z kolbek kontrolnych. Ubytek CO_2 natomiast z nastawu F w pierwszych 4 dniach jest tak mały, że praktycznie pozostaje bez znaczenia i świadczy on o zahamowaniu fermentacji. Jednak 5 dnia następuje gwałtowny skok w górę, po-
tęgujący się jeszcze w 6 dniu fermentacji. To bardzo

Wykres X



Wykres XI



ciekawe zjawisko dowodzi, że drożdże potrafią po pewnym czasie przewyciężyć hamujące działanie obu związków wprowadzonych razem, czego nie potrafiły wykazać w stosunku do nich, dodanych do nastawów oddzielnie.

Dziewiętnaste doświadczenie. Dotychczas przebadano dwa związki posiadające w swej strukturze chemicznej grupę tróchlorometylową (DDT i chloral). Pierwszy z nich wykazał własności pobudzające fermentację, drugi zaś jej zahamowanie. W niniejszej próbie użyto do fermentacji trzeci związek również posiadający wymienioną grupę, którym jest chloroform. Dawka chloroformu wynosiła 0,05 ml/50 ml, którą wysterylizowano z podłożem (G_I i G_{II}) a w nastawie (H_I i H_{II}) pominięto sterylizację. Przebieg fermentacji z chloroformem przedstawia wykres XI.

Strata CO_2 z nastawu H jest najmniejsza w drugim dniu fermentacji, jednak po 8 dniach wyrównuje się z ubytkiem tego gazu z kontrolnych i nastawów G, z czego można przypuszczać, że jakkolwiek chloroform nie jest obojętny dla drożdży, to zastosowanie go w wymienionej dawce nie wywiera wpływu na odfermentowanie. Należy tu podkreślić, iż chloroform jest związkiem chemicznym łatwo odszczepiającym HCl bez zastosowania wysokiej temperatury. W doświadczeniu tym wykazano, że trzeci związek (chloroform) posiadający grupę tróchlorometylową nie wykazał ani ujemnego ani dodatniego wpływu na fermentację, w warunkach sprzyjających odszczepianiu się HCl .

Dwudzieste doświadczenie. Do ostatniej próby, zamykającej serię doświadczeń nad stymulującym działaniem DDT, zastosowano gameksan ($\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$), czyli sze-

ściochlorocykloheksan znany również pod nazwami: preparat „666”, bentoks, heksachloran i in.

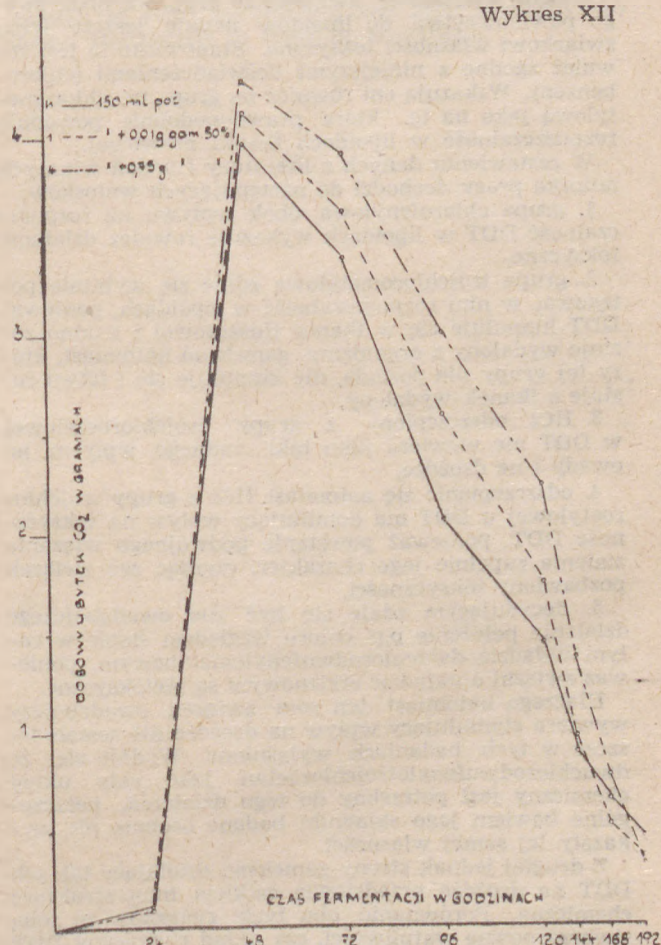
Związek ten został otrzymany przez Faraday’a w 1825 r. Dużo później, gdy już zwrócono uwagę na jego własności owadobójcze, które okazały się jako specyficzne dla γ -izomeru — sześciochlorocykloheksanu, syntezę tego izomeru przeprowadził R. E. Slade w 1944 roku. Między innymi badaczami tej substancji otrzymał i zbadał jej własności toksykologiczne uczoney radziecki Trowkin w 1941 roku.

Gameksan otrzymuje się przez chlorowanie benzenu w temperaturze 50–60°C w obecności 1-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego. Światło słoneczne, promienie lampy kwarcowej i zwyczajne światło elektryczne wpływają bardzo korzystnie na przebieg tej reakcji. Jest on związkiem dość odpornym na wysoką temperaturę, jednak czułym na światło słoneczne. Okazało się, że z 4 izomerów α , β , γ , δ , izomer γ wykazuje silne własności owadobójcze. Związek ten posiada p. t. 112,5°C.

Gameksan przedstawia w pewnym stopniu konkurencję dla DDT, gdyż uważa się go obecnie za bardziej od niego toksyczny środek, jednak w porównaniu z DDT wykazuje on krótkotrwałe działanie, ponieważ nie posiada zdolności do kumulowania się. Poza tym wadą jego jest silny zapach pleśniowy utrudniający praktyczne zastosowanie. W odróżnieniu od DDT gameksan znajdowano w tkance mózgowej zwierząt doświadczalnych.

W niniejszym doświadczeniu zastosowano ten preparat z dwóch przyczyn. Z jednej strony chodziło o zbada-
nie jego wpływu na drożdże, a z drugiej o stwierdzenie działania na drożdże związku nie posiadającego

Wykres XII



grupy tróchlorometylowej. Zastosowano tutaj 50-procentowy preparat w następujących dawkach:

- | | | | |
|---|---|--------|------------------------|
| K | — | 150 ml | pożywy |
| 1 | — | 150 „ | „ + 0,01 g „666“ (50%) |
| 2 | — | 150 „ | „ + 0,10 g „666“ (50%) |
| 3 | — | 150 „ | „ + 0,15 g „666“ (50%) |
| 4 | — | 150 „ | „ + 0,75 g „666“ (50%) |

Fermentację obserwowano jak poprzednio, a straty CO₂ z tego nastawu umieszczono na wykresie XII.

Wykres XII wskazuje, że w czwartym dniu fermentacji zaznacza się już działanie pobudzające fermentację przez gameksan, wyrażające się w ubytkach CO₂, które wynoszą o 0,86 g więcej dla dawki nr 4 w porównaniu z kontrolną, a po 8 dniach już o 1,97 g. Doświadczenie powyższe, dające tylko rzutowy sąd o działaniu gameksanu na drożdże, wskazuje na wspólną cechę stymulującą z DDT. Wynik tego doświadczenia jest o tyle ciekawy, iż DDT i gameksan posiadające wybitne cechy owadobójcze są równocześnie czynnikami pobudzającymi fermentację. Co więcej, pierwszy z nich posiada w swej strukturze grupę tróchloroetylową, drugi zaś jej nie posiada. W porównaniu działania obu tych preparatów gameksan zdaje się wpływać słabiej od DDT na drożdże.

Zestawiając wyniki ostatnich pięciu prób (chloral, chlorobenzen, chloral + chlorobenzen, chloroform i gameksan) stwierdzono, że są one sprzeczne z hipotezą Martina i Waina odnośnie grupy tróchloroetylowej, której przypisano działanie toksyczne na owady na skutek odszczepiania się chlorowodoru.

Już wcześniej S. Krauze udowodnił, że działanie owadobójcze DDT nie polega na odszczepianiu się HCl, co również odniósł do gameksanu. Analogiczne wnioski przytacza J. Starzyk, którego badania wykazały również niezgodność z założeniami wymienionych autorów. Niniejsze doświadczenia są potwierdzeniem wniosków S. Krauze i J. Starzyka.

Martin i Wain przypisują grupie chlorofenyłowej zdolność do wysokiej rozpuszczalności w lipidach i założenie to jest zgodne z wynikami tej pracy jak również innych autorów.

Uczeni szwajcarscy uważają, że grupa ta obok swego powinowactwa do lipidów nadaje jeszcze temu związkowi własności toksyczne. Stanowisko to jest również zgodne z niniejszymi doświadczeniami (chlorobenzen). Wskazują oni również na grupę tróchloroetylową jako na tę, która prawdopodobnie powoduje rozpuszczalność w lipidach tkanki nerwowej.

W zestawieniu danych z literatury i badań własnych autorka pracy dochodzi do następujących wniosków:

1. grupa chlorofenyłowa obok wpływu na rozpuszczalność DDT w lipidach wykazuje również działanie toksyczne,

2. grupa tróchloroetylowa zdaje się wybitnie potęgować w nim rozpuszczalność w lipidach, ponieważ DDT kumuluje się w tkance tłuszczowej i trudno zostaje wydany z organizmu, gameksan natomiast, który tej grupy nie posiada, nie kumuluje się i łatwo zostaje z tkanek wydany,

3. HCl odszczepiony z grupy tróchloroetylowej w DDT nie wywiera jako taki żadnego wpływu na owady i na drożdże,

4. odszczepianie się natomiast HCl z grupy tróchloroetylowej u DDT ma dominujący wpływ na toksyczność DDT, ponieważ powstanie podwójnego wiązania zmienia zupełnie jego charakter, czyniąc zeń związek pozbawiony toksyczności,

5. decydującym zdaje się być dla owadobójczego działania położenie p,p' chloru względem siebie w całym układzie dwuchlorodwufenylometanowym, ponieważ związki o układzie etylenowym są nietoksyczne.

Dlaczego natomiast ten sam związek owadobójczy wywiera stymulujący wpływ na drożdże nie zostało jeszcze w tych badaniach wyjaśnione. Wydaje się, że dwuchlorodwufenylotróchloroetan jako cały układ chemiczny jest potrzebny do tego działania, poszczególne bowiem jego składniki badane osobno, nie wykazały tej samej własności.

Z drugiej jednak strony gameksan działający tak jak DDT na drożdże przedstawia całkiem inną strukturę chemiczną. Porównanie obu tych związków ze sobą stwarza pewne wątpliwości, czy układ chemiczny DDT jako taki jest konieczny do wywierania stymulującego działania. Natomiast wspólną cechą tych substancji jest występowanie kilku atomów chloru w cząsteczce, co przypomina do pewnego stopnia substancje wzrostowe roślin, posiadające w swej cząsteczce chlor i jod, które podaje A. Ber. (1). Do takich związków należą:

1. kwas 2, 4, 5-tróchlorofenoksyoctowy (TCP), który bywa stosowany w mieszaninie z talkiem (w stos. 0,05

— 1 mg/1 g) do opryskiwania dolnych części sadzonki, aby uzyskać wytwarzanie się korzeni przybyszowych.

2. kwas 2, 3, 5-trójodobenzoesowy, który powoduje np. u pomidorów silny rozwój kwiatów na bocznych gałązkach, niezależnie od głównego pnia.

Zagadnienie mechanizmu działania DDT na drożdże mogłoby się również wiązać z ich metabolizmem komórkowym, stwarzającym możliwość biologicznej przeróbki tego związku i wykorzystania go być może jeszcze w innej formie.

Tablica 21

Nr	Dawka	% kwasu cytrynowego	Średnia w %	Średni przyrost kwasu w stosunku do kontroli w %
K _I	—	4,66	—	—
K _{II}	—	5,51	5,08	—
1 _I	0,01 g/100	5,57	—	—
1 _{II}	1,01 g/100	4,83	5,20	0,12
2 _I	0,10 g/100	5,96	—	—
2 _{II}	0,10 g/100	5,80	5,88	0,80
3 _I	0,15 g/100	6,61	—	—
3 _{II}	0,15 g/100	6,25	6,43	1,35
4 _I	0,20 g/100	5,83	—	—
4 _{II}	0,20 g/100	6,57	6,20	1,12

Niezależnie od prób nad drożdżami, przeprowadzono badania nad wpływem DDT na przebieg fermentacji cytrynowej prowadzonej przez grzybek *Aspergillus niger*. I tutaj wymieniony mikroorganizm zareagował na obecność tej substancji wzmoczoną produkcją kwasu cytrynowego i przyrostem na ciężarze grzybni. Wyniki tych prób przeprowadzonych również na pożywce syntetycznej o nieco odmiennym składzie niż dla drożdży przedstawia tablica 21 dla oznaczeń na zawartość kwasu cytrynowego, a tablica 22 zawiera wagowe różnice ciężaru grzybni.

Tablica 22

Nr	Dawka	Ciężar grzybni w g	Średnia w g	Średni wzrost ciężaru grzybni w stos. do kontroli w g
K _I	—	7,27	—	—
K _{II}	—	7,41	7,34	—
1 _I	0,01 g/100	7,32	—	—
1 _{II}	0,01 g/100	7,55	7,44	0,10
2 _I	0,10 g/100	7,73	—	—
2 _{II}	0,10 g/100	7,68	7,68	0,34
3 _I	0,15 g/100	7,97	—	—
3 _{II}	0,15 g/100	8,13	8,05	0,71
4 _I	0,20 g/100	8,72	—	—
4 _{II}	0,20 g/100	8,11	8,42	1,08

Doświadczenia z drożdżami i grzybką *Aspergillus niger* dowodzą, że DDT odgrywa wobec nich rolę czynnika wzrostowego, co wykazano statystycznie na drożdżach a wagowo na *Aspergillus niger*.

Podobne wyniki otrzymywano z innymi drobnoustrojami prowadzącymi różne fermentacje, pozostają one jednak na razie w toku dalszych badań i wymagają potwierdzenia eksperymentalnego.

Wyniki powyższych badań mogą otworzyć dwa aspekty na przyszłość:

1. praktyczny — do osiągania lepszych wydajności różnych fermentacji, w których przepisy sanitarne dopuszczają zastosowanie tego środka jako stymulatora,

2. teoretyczno-naukowy — z punktu widzenia biologicznego, przez zwrócenie uwagi na układ chemiczny DDT, który wykazuje własności czynnika wzrostowego.

LITERATURA

1. Ber A.: Hormony wzrostu roślin zielonych, grzybów i bakterii. Książka i Wiedza. Warszawa 1950.
2. Krauze S., Przybylski E., Tworek R.: Badania nad sześciochlorocykloheksanem (Gammexanem) Roczники Państw. Zakładu Higieny. Nr 1, 1950.
3. Krauze S., Rzymowska C. J.: DDT cz. I: „O własnościach chemicznych, fizycznych i fizjologicznych DDT”. Roczники Państw. Zakładu Higieny. Nr 2, 1950.
4. Krauze S., Rzymowska C. J.: DDT cz. II. „Metody wykrywania i ilościowego oznaczania”. Roczники Państw. Zakładu Higieny. Nr 3—4, 1950.
5. Starzyk J.: Przegląd Epidemiologiczny, tom II, Nr 1, 2, 1948.
6. Starzyk J., Szymański A., Zając S.: DDT — Azotoks. Praca zbiorowa oddana do druku — 1952.
7. Starzyk J.: Zwalczanie wszawicy azotoksem w impregnowanej bieliźnie, część I. Przegląd Lekarski, 1952.

СОДЕРЖАНИЕ

Дихлордифенилтрихлорэтан (DDT) добавленный к синтетической питательной среде, в которой производилось спиртовое брожение вина, вызывает более бурное брожение.

Уже после 6 дней брожения в присутствии одного из примененных препаратов получено спирта на 100% больше чем в контрольных образцах. В этих последних содержание спирта после 42 дней брожения было ниже чем в бродильных жидкостях с DDT после 6 дней.

DDT польской продукции под наименованием „Azotox” проявляет схожие свойства. Хлораль и хлороформ не стимулируют брожения.

Исходные продукты синтеза DDT хлораль и хлорбензол, задерживают брожение.

Шестихлороциклогексан (гексахлоран, гаммексан, „666”) также стимулирует брожение. Реакция DDT состоит в том, что стимулирует дрожжи к более быстрому размножению, что статически подтверждено.

SUMMARY

Dichlorodiphenyltrichlorethane (DDT) accelerated the fermentation when added to a synthetic medium in which an alcoholic fermentation for wine was conducted. After 6 days of fermentation in the presence of one of the products being used the yield of ethanol was 100% higher than in control fermentation-tests. In control fermentation-tests the content of ethanol was lower after 42 days than after 6 days in fermenting liquids containing DDT. The Polish product called „Azotoks” showed similar properties.

Chloral and chloroform did not stimulate fermentation. Chloral and chlorobenzene, raw materials of which DDT is synthesised, inhibited fermentation.

Hexachlorocyclohexane (Hexachlorane, Gammexane, „666”) stimulated the fermentation.

The action of DDT consists in stimulating the acceleration of yeast multiplying and growth which was shown statistically in these investigations.

Z. PASKOWA

Badania nad lepszym wykorzystaniem chmielu w browarnictwie

STRESZCZENIE

W przeprowadzonych badaniach nad lepszym wykorzystaniem chmielu przy gotowaniu go z brzezką stosowano ekstrakcję chmielu wodą. Otrzymane wodne wyciągi chmielowe, z normalnej i zmniejszonej o 10% dawki chmielu, doprowadzano do pH = 6,80 przez dodatek Na_2CO_3 . Wyciągi te dodawano następnie do gotującej się brzezki na krótki czas przed zakończeniem jej gotowania wraz z ilością chmielu świeżego, dodawanego w celu uzyskania aromatu chmielowego.

Używanie chmielu do wyrobu piwa na większą skalę datuje się od połowy XVI wieku, w którym to okresie rozpoczęto jego systematyczną uprawę. Zastosowanie chmielu rozpoczęte w Niemczech i Holandii rozprzestrzeniło się wkrótce na całą Europę. Zapoczątkowany sposób stosowania chmielu, tj. gotowanie go z brzezką, przetrwał do czasów dzisiejszych z małymi zmianami, dotyczącymi czasu gotowania i sposobu dawkowania, które mają na celu polepszanie jakości produkowanego napoju. W ostatnim stuleciu zwrócono baczniejszą uwagę na hodowlę chmielu w celu podniesienia jego jakości, co wyraziło się np. w nastawieniu hodowli na produkcję wyłącznie kwiatostanu żeńskiego. Systematyczna hodowla chmielu i zwiększające się jego zapotrzebowanie doprowadziły do masowej hodowli chmielu w szeregu okręgów Europy, odpowiadających tak pod względem gleby jak i klimatu.

Przy obecnie ustalonych typach piwa chmiel jest ważnym surowcem i jako taki musi być dobrego gatunku, gdyż ze złego surowca trudno jest otrzymać dobry produkt. Wzrost zużycia chmielu w ostatnich kilkudziesięciu latach, przy dość ograniczonych obszarach jego uprawy oraz jego wysoka cena były bodźcem do bliższego zainteresowania się chmielom jako surowcem, a empiryczna do tego czasu wiedza browarnicza, wchodząca na drogę badań naukowych, objęła także i chmiel. Badania te, trwające już od kilkudziesięciu lat, są jeszcze dalekie od zakończenia i wykazują, że wykorzystanie chmielu jako surowca jest słabe i dlatego notowane są często w literaturze prace nad lepszym wykorzystaniem wartościowych dla piwowarstwa składników chmielu.

Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości lepszego wykorzystania chmielu w procesie gotowania go z brzezką piwną.

Chmiel gotowany z brzezką ulega wylugowaniu, przy czym do brzezki przechodzą jego składniki, nadające piwu właściwe mu cechy, a więc smak i aromat. Zwiększenie się ekstraktywności brzezki na skutek gotowania jej z chmielom jest b. małe. Przy normalnych dawkach chmielu wynosi ono około 0,1% Błg ekstraktu brzezki i nie ma zasadniczego znaczenia.

Przeciętny skład chmielu (1):

Woda	12,5%	Olejki eteryczne	0,4%
Popiół	7,5%	Ekstrakt eterowy	18,3%
Włókno	13,3%	Garbniki	3,0%
Substancje azotowe (jako białko)	17,5%	Związki bezazotowe	27,5%

Z wyżej wymienionych składników najważniejszymi dla wyrobu piwa są: żywice i olejki eteryczne wchodzące w skład ekstraktu eterowego oraz garbniki.

Ogólna zawartość żywic w suszonym chmielu (ekstrakt eterowy) waha się w dość szerokich granicach, bo od 12 do 21%, przy czym zawartość kwasów goryczkowych i miękkich żywic wynosi 9 do 18,5%, a żywic twardych — 2 do 3% (1).

W ogólnej ilości ciał goryczkowych, znajdujących się w chmielu (100%), wg licznych autorów przechodzi do brzezki od 30 do 52%; w wygotowanym chmielu pozostaje od 10 do 20%, a do osadu wydzielonego z brzezki przechodzi 20 do 30% (2, 3).

Nieuchwycone analitycznie są straty ciał goryczkowych występujące podczas gotowania chmielu z brzezką. Straty te powstają prawdopodobnie przez przemianę pewnej części ciał goryczkowych podczas gotowania w związki o odrębnych własnościach, nie dające się oznaczyć analitycznie metodą stosowaną do oznaczania ciał goryczkowych.

Średnio — ogólna ilość ciał goryczkowych w chmielu rozdziela się w procesie gotowania piwa następująco:

Brzezka zimna	26,2%
Wygotowany chmiel	10,8%
Osad z brzezki	31,0%
Straty podczas gotowania	32,0%
100 % (4)	

Stwierdzono, że z ogólnej ilości ciał goryczkowych, pozostałych w wygotowanym chmielu i w osadzie wydzielonym z brzezki, około 80% jest rozpuszczalnych w heksanie, a więc są to prawdopodobnie w większości niezmienione żywice gorzkie, które przy odpowiednich warunkach ekstrakcji winny były znaleźć się trwale rozpuszczone w brzezce (3).

Z pozostałych w zimnej brzeczce ok. 30% ciał goryczkowych (w odniesieniu do ogólnej ilości ciał goryczkowych w dodanym chmielu) zostają wydzielone przy fermentacji głównej i wtórnej jeszcze dalsze ich ilości, tak że w gotowym piwie znajduje się od 15 do 33% pierwotnej ilości ciał goryczkowych wprowadzonych z chmielem (1A, 2).

Dane literatury dotyczące bilansu ciał goryczkowych w procesie fabrykacji piwa wahają się w granicach bardzo szerokich i podawane są z wielu zastrzeżeniami, zaciemniającymi ogólny obraz bilansu.

W procesie fabrykacji piwa ogólnie przyjętymi metodami wydajność chmielu jest mała i stąd też ciągle ponawiają się w literaturze różne pomysły, zmierzające do podniesienia tej wydajności.

Chmiel w Polsce jest surowcem częściowo importowanym i najdroższym z surowców używanych do produkcji piwa. Przeciętny stosunek wagowy chmielu do słodu przy produkcji piwa wynosi 1:67, przy czym chmiel jest 20,5 razy droższy od słodu.

Biorąc pod uwagę roczne zużycie chmielu w polskim przemyśle browarniczym perspektywa lepszego wykorzystania ciał goryczkowych chmielu, chociażby w niewielkim procencie, mogłaby przynieść znaczne oszczędności w importowanym surowcu.

Pod tym też kątem widzenia zostały podjęte badania nad lepszym wykorzystaniem chmielu, tym bardziej że nie znane są dotychczas żadne surogaty chmielu.

Z dwóch głównych, używanych do wyrobu piwa surowców, sód daje się stosunkowo łatwo przechowywać nie tracąc swej wartości. Surowiec drugi, tj. chmiel, winien być przechowywany w warunkach specjalnych, tj. w temperaturze zbliżonej do 0°C, w miejscu suchym i mało przewiewnym. Stwierdzono duży wpływ sposobu przechowywania chmielu na ilość i skład chemiczny ciał goryczkowych chmielu. Magazynowanie chmielu przy podniesionej temperaturze powoduje zmniejszenie się ilości żywicy miękkich, stanowiących o wartości chmielu, a zwłaszcza α -żywicy i przechodzeniu ich w twarde żywice γ , bezwartościowe dla piwa. Równocześnie zmniejszają się też własności antyseptyczne chmielu (5).

W produkcji piwa główną fazą, w której wykorzystuje się chmiel, jest gotowanie go z brzeczka w kotle warzelnym, przy czym wysokość dawki chmielu, niezbędnej dla uzyskania żądanej goryczki, zależy od czynników takich jak:

1. ilość, wiek i gatunek chmielu,
2. stan szyszek (szyszki całe lub rozdrobnione),
3. sposób dodawania chmielu (jednorazowo lub dawkami),
4. czas dodawania chmielu,
5. czas gotowania poszczególnych dawek chmielu,
6. skład chemiczny wody produkcyjnej,
7. pH wody produkcyjnej,
8. koncentracja brzeczki (6).

Wysokość dawki chmielu, koniecznej dla uzyskania żądanej goryczki piwa w zależności od własności chmielu, można ustalić ostatecznie dopiero po dokonaniu próby smakowej gotowego piwa.

Podawane w literaturze sposoby określania dawek chmielu przy pomocy metod analitycznych okazały się zawodne (7), (8).

Jest rzeczą stwierdzoną i od dawna znaną, że wyzyskanie ciał goryczkowych chmielu jest lepsze w przypadku użycia chmielu w stanie rozdrobnionym i znane są też odpowiednie urządzenia do rozdrabniania chmielu. Tą drogą można zwiększyć wyzyskanie ciał gorzkich do około 10% (9).

Sposób ten posiada jednak zbyt wiele stron ujemnych: wylugowanie chmielu posunięte jest zazwyczaj za daleko i takie piwa odznaczają się ostrym i nieprzyjemnym posmakiem, tak że w większości przypadków zrezygnowano z oszczędności osiąganych tą drogą.

Sposób gotowania brzeczki z chmielem posiada duży wpływ na późniejszą goryczkę piwa, przy czym jest rzeczą pewną, że przy tym samym czasie gotowania chmiel dodany jednorazowo, na początku gotowania, zostanie lepiej wyzyskany i spowoduje silniejszą goryczkę piwa niż ta sama ilość chmielu dodawana partiami, w różnych okresach gotowania. Natomiast aro-

mat uzyskiwany przy gotowaniu brzeczki z jednorazową dawką chmielu, dodaną na początku, jest słabszy; znacznie silniejszy jest przy dodawaniu chmielu porcjami, zwłaszcza w przypadku dodawania ostatniej porcji, krótko przed zakończeniem gotowania (9).

Liczne sposoby dawkowania chmielu mają na celu uzyskanie w lokalnych warunkach odpowiedniego stopnia goryczki brzeczki, przy czym sama oszczędność chmielu schodzi na plan drugi.

Z ogólnej ilości ciał goryczkowych, znajdujących się w ugotowanej brzeczce, około 50% zostaje wyekstrahowanych z chmielu już po 15 minutach gotowania. Na wyekstrahowanie wszystkich ciał goryczkowych potrzeba natomiast około 2-godzinnej okresu gotowania brzeczki (9).

Typowym znanym przykładem maksymalnego wykorzystania chmielu jest stosowane niekiedy dodawanie wylugowanego chmielu do przygotowywanego się nowego zacieru (6 A).

Głównym czynnikiem decydującym o wysokości dawki chmielu jest charakter wody produkcyjnej. Najszlachetniejszą goryczką odznaczają się piwa wyrabiane z wód miękkich; piwa te wymagają jednak wysokiej dawki chmielu do osiągnięcia żadanego stopnia goryczki. Piwa, wyrabiane z wód o wysokiej twardości przemijającej, nie znoszą wysokich dawek chmielu, a ich goryczka nawet przy niskich dawkach chmielu jest silniejsza, lecz gorszego gatunku, w związku z czym ogranicza się nawet czas gotowania brzeczki z chmielem, który dodaje się porcjami, po pewnym czasie gotowania brzeczki bez chmielu (6 A).

Powodem tej daleko posuniętej ekstrakcji ciał goryczkowych jest obecność dużej ilości węglanów w twardej wodzie (wyższe pH), dających łatwo rozpuszczalne sole z kwasami goryczkowymi i miękkimi żywicami.

Intensywność goryczki piwa przy tej samej dawce chmielu jest wysoce uzależniona od koncentracji brzeczki. Brzeczki o słabej koncentracji ekstrahują ciała goryczkowe silniej, względnie też mniejsza ilość tychże, związana z ciałami białkowymi i garbnikami, zostaje wytrącona przy koagulacji białka.

Uwzględnienie wyżej podanych czynników, dające w efekcie żadaną goryczkę piwa, zapobiega tylko rozrzedzeniu dawkowaniu chmielu, nie zapobiega jednak słabemu wykorzystaniu ogólnej ilości ciał goryczkowych zawartych w chmielem.

Lepsze wykorzystanie składników chmielu polegać może tylko na wprowadzeniu do roztworu i na utrzymaniu w roztworze możliwie jak największej ilości ciał goryczkowych, nadających piwu żądany smak i siłę antyseptyczną.

Ciała goryczkowe chmielu — skład chemiczny

Ekstrahując chmiel sukcesywnie alkoholem metylowym i eterem uzyskuje się do 33% (licząc na substancję chmielu) substancji przechodzącej w roztwór, składającej się z żywicy, olejków i wosku.

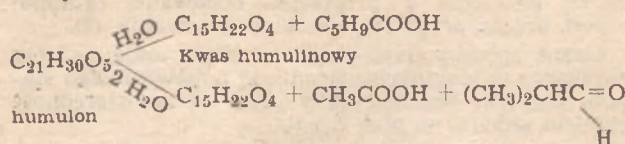
Hayduck rozdzielił żywicę wyekstrahowaną z chmielu na 2 frakcje gorzkie: α i β miękkie żywice oraz żywice γ — twarde (10).

Z α i β frakcji żywicy miękkich wydzielił Hayduck związki o charakterze kwaśnym, które nazwał α i β kwasami goryczkowymi. W ciągu dalszych badań α kwas goryczkowy nazwano humulonem, a β kwas goryczkowy — lupulonem.

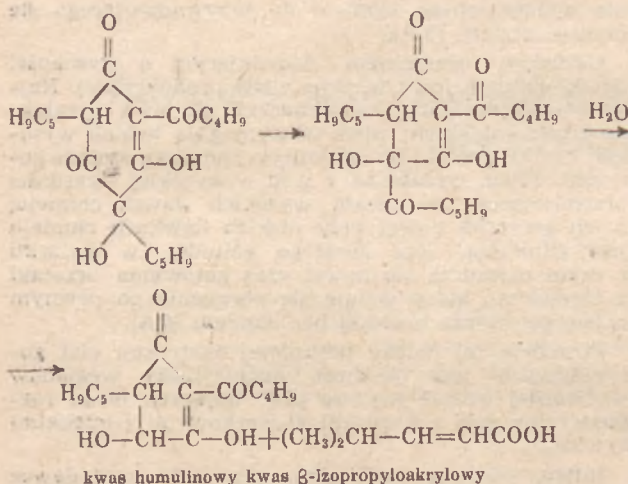
Humulon i lupulon występują w świecie roślinnym jedynie w chmielem i są silnymi antyseptykami. Produktami ich przemian, które zachodzą prawdopodobnie na drodze utlenienia, polimeryzacji względnie hydrolizy, są żywice miękkie α i β oraz twarde żywice γ o zmniejszonej, względnie żadnej sile antyseptycznej.

Humulon i lupulon ulegają dalszym przemianom w czasie gotowania chmielu, który to fakt był i jest nadal przedmiotem licznych badań. Dotychczasowe wyniki badań przedstawiają się następująco: Lintner i Schnell wykazali, że humulon gotowany w alkalizacyjnym roztworze daje kwas humulinowy. Wölmer przyjmuje, że hydroliza może przebiegać w dwóch kie-

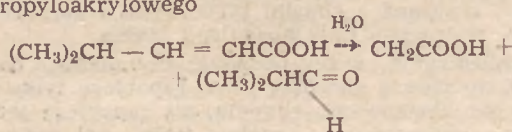
runkach, dając kwas humulinowy i kwas heksenowy, lub kwas humulinowy, kwas octowy i aldehyd izomasłowy.



Wieland po stwierdzeniu, że cząsteczka humulonowa zawiera pierścień floriglucynowy przyjmuje, że pod wpływem alkaliów następuje otwarcie tego pierścienia z równoczesnym odszczepieniem cząsteczki kwasu β izopropylakrylowego i następne zamknięcie pierścienia, dające kwas humulinowy o pierścieniu pięcioczłonowym.



Powstawanie kwasu octowego i aldehydu izomasłowego tłumaczy Wieland hydrolizą powstałego kwasu β izopropylakrylowego



Badania Windischa, Kolbacha i Schleichera nad miękką żywicą, otrzymaną przez gotowanie czystego humulonów w roztworach buforowych (11), na podstawie pomiarów kwasowości (drogą miareczkowania) i liczby jodowej miękkiej żywicy, otrzymanej w ten sposób, nie potwierdzają tezy Wielanda. Autorzy ci uważają, że pierwszym etapem w przemianie humulonów jest powstawanie związku o pierścieniu pięcioczłonowym, izomerycznego z humulonem, który nazywają żywicą A.

Hydroliza tego związku pośredniego może dawać albo mieszaninę kwasu humulinowego i kwasu β izopropylakrylowego albo mieszaninę kwasu humulinowego, aldehydu izomasłowego i kwasu octowego.

Przekształcenie żywicy A w kwas humulinowy, aldehyd izomasłowy i kwas octowy następuje wg tych autorów poprzez drugi związek przejściowy — żywicę B. Wszystkie wymienione związki zostały wyodrębnione z wyjątkiem żywicy A i B (11).

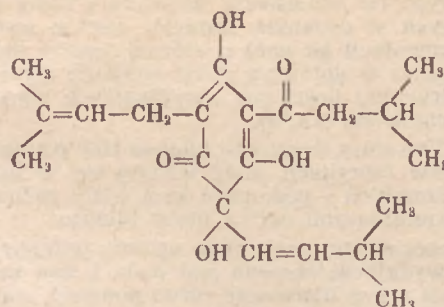
Według Verzele i Govaerta miękka żywica (żywica A + żywica B + kwas humulinowy) jest w rzeczywistości mieszaniną związku izomerycznego z humulonem, który nazwali oni izohumulonem (żywica A) i drugiego związku — żywicy B, powstającej przez hydrolityczne rozszczepienie izohumulonów, przy jednoczesnym powstawaniu aldehydu izomasłowego. Wyodrębnili oni obie te żywice pod postacią pochodnych ich uwodornienia (12).

Procentowa zawartość tych związków w żywicy miękkiej (produkcie gotowania humulonów) wynosi:

żywica A — izohumulon	— 60%
żywica B	— 31%
kwas humulinowy	— 9% (11, B; 13)

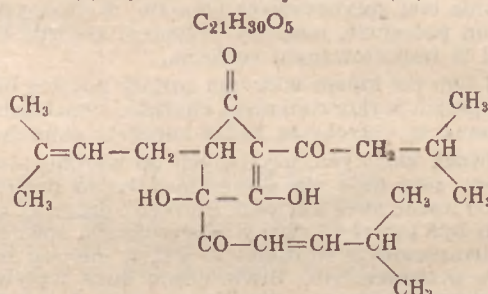
Podane niżej wzory związków wchodzących w skład żywic chmielowych nie zostały jeszcze definitywnie ustalone (14).

Humulon $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_5$ (wg Wielanda (15))



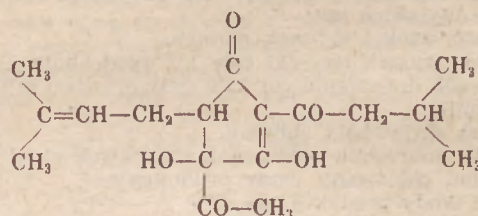
Występuje on w postaci żółtych, rombów kryształów o t. t. = 66—66,5°. Jest nierozpuszczalny w zimnej wodzie, łatwo rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych. W roztworze alkoholowym posiada smak wybitnie gorzki. Jest lewoskrętny, zachowuje się jak słaby kwas jednozasadowy.

Izohumulon = żywica A (12)

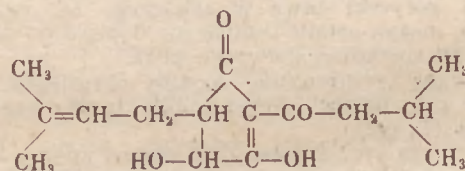


Izohumulon powstaje również przez gotowanie humulonów w alkoholowym roztworze wodorotlenku sodu, z wydajnością 100%. Izohumulon, otrzymany w ten sposób, jest to gęsty olej barwy żółtopomarańczowej o smaku niezmiernie gorzkim, dużo bardziej gorzkim niż α kwas. Destyluje w 150°C pod ciśnieniem 0,005 mm. W stanie stałym otrzymuje się go łatwo przez oziębnienie do -78°C (CO_2). Sproszkowany wówczas ma barwę prawie białą. T. t. od -10÷-5°C.

Żywica B (12)

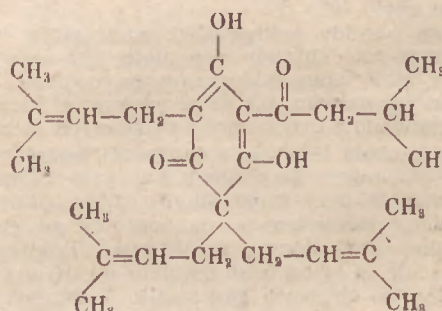


Kwas humulinowy $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$



Jest to związek stały, krystaliczny.

Lupulon $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4$ (wg Wielanda (16))



Tworzy białe igły o t. t. = 90,5÷92°C. Jest nierozpuszczalny w wodzie, natomiast w wodzie zawierającej węglany jest bardziej rozpuszczalny niż humulon. Rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych. Kryształizuje z alkoholu metylowego. W roztworze alkoholowym ma smak gorzki, ale słabszy od humulon. Jest słabszym kwasem niż humulon. Optycznie jest nieczynny.

Humulinon $C_{21}H_{30}O_6$

Jest ostatnio zidentyfikowanym składnikiem żywic chmielowych, rozpuszczalnych w eterze naftowym. Posiada wysoką siłę antyseptyczną (14).

Żyvice miękkie są rozpuszczalne w eterze, alkoholu metylowym, alkoholu etylowym, eterze naftowym, heksanie i trójchloroetylenie. Rozdzielamy je przez strącanie octanem ołowiu w alkoholu metylowym, przy czym zostaje strącony humulon jako sól ołowiawa, natomiast w roztworze alkoholu metylowego pozostaje lupulon oraz α i β żyvice.

Żyvice twarde są rozpuszczalne w eterze, alkoholu metylowym, alkoholu etylowym i trójchloroetylenie, natomiast są nierozpuszczalne w eterze naftowym i heksanie. Nie strącają się alkoholowym roztworem octanu ołowiu (1B). Składają się one z 3 składników, mianowicie:

1. α twardej żywicy powstającej z humulon
2. β „ „ „ z lupulon
3. γ „ „ „ z olejków eterycznych

Względny stosunek tych żywic w świeżym chmielu dobrej jakości, wyekstrahowanych eterem, przedstawia się następująco:

Żyvice miękkie α frakcja (humulon)	30—45%
β „ „	45—60%
Żyvice twarde γ „ „	10—20%

W odniesieniu do ogólnej ilości żywic (10 B) żywica α powstaje głównie przez utlenianie α kwasu. Jest to jasno-żółto-brunatna, ciągliwa masa, pozbawiona zapachu, o intensywnie gorzkim i trwałym smaku. Rozpuszczalność jej w wodzie jest słaba, ale wodne jej roztwory są bardzo gorzkie. Działa silniej antyseptycznie niż β żywica.

Żywica β powstaje z β kwasu. Jest bardziej płynna niż żywica α i posiada zapach chmielowy. Rozpuszcza się w wodzie w trochę większym stopniu niż α żywica i jej roztwór wodny ma smak gorzki. β żywicy nie można strącić z alkoholowego roztworu octanem ołowiu. α i β miękkie żyvice powstają z α i β kwasów, nie są związkami jednorodnymi, a są właściwie mieszaniną wielu związków.

Żyvice γ stanowią bezpostaciowy, żółtobrudny proszek. Są bardzo mało rozpuszczalne w wodzie. Wodne ich roztwory są b. słabo gorzkie. Z punktu widzenia fabrykacji piwa są one bezużyteczne. Powstają w chmielu w miarę jego starzenia, w zależności od warunków składowania (4 a).

Powodem występowania goryczki w piwie są w zasadzie 2 grupy związków, oznaczone literami α i β . Grupa α składa się z α kwasu goryczkowego, tj. humulon i żywicy α , będącej pochodną α kwasu skutkiem utlenienia. Podobnie β grupa składa się z β kwasu i β żywicy.

Wzajemny stosunek tych grup do siebie wynosi w chmielu 7:10. Ze wszystkich substancji goryczkowych chmielu najbardziej intensywnie gorzkim smakiem odznacza się α kwas.

Ze względu na łatwiejszą rozpuszczalność ciał goryczkowych chmielu w wodzie zawierającej węglany, intensywność goryczki wzrasta się z rosnącą twardością węglanową, przy tej samej dawce chmielu.

Goryczka piwa nie jest spowodowana α i β kwasami goryczkowymi, lecz produktami ich przemian, tj. żywicami, gdyż nie stwierdzono w piwie obecności wolnych kwasów goryczkowych (16).

Wobec stwierdzenia, że żyvice miękkie, powstające z α i β kwasów posiadają wysoce gorzki smak, próbowano ustalić eksperymentalnie stopień goryczki nadawanej piwu przez chmiel, opierając się na oznaczeniu α i β kwasów goryczkowych.

Wölmer podaje formułę $\alpha + \frac{\beta}{9}$, skorygowaną później

przez Kolbacha na $\alpha + \frac{\beta}{4}$, gdzie α i β wyrażone są w procentach wagowych, przy czym α jest to humulon, a β — β kwas goryczkowy i miękkie żywice (8A, 22). Przy zastosowaniu do piwa ostatniego wzoru okazało się, że przy tych samych ilościach ciał goryczkowych w piwach różniły się one w stopniu gorzkości (6 A).

Substancje goryczkowe chmielu posiadają znaczny wpływ na własności fizyczne brzezki. Drobne stosunkowo ilości tych związków (piwo zawiera około 90 mg ciał gorzkich w litrze) powodują znaczne zmniejszenia napięcia powierzchniowego, jak to wskazuje poniższe zestawienie:

Ciężar właściwy brzezki	Napięcie powierzchniowe dyn/cm przy 15,5°
1,142	46,3
1,078	47,5
1,050	52,0
1,030	58,0
1,020	58,0
Woda	75,0

Maksymalne obniżenie napięcia powierzchniowego brzezki występuje przy pH = 5,4, a więc przy pH zbliżonym do normalnego pH brzezki. Obecność w roztworze substancji zdolnych do obniżania napięcia powierzchniowego objęta jest regułą faz Gibbsa, wg której substancje obniżające napięcie powierzchniowe gromadzą się w warstwie powierzchniowej układu brzezka-powietrze, podobnie jak układu brzezka-ciała stałe. Ciężkie, rozpuszczalne żywice, ulegające częściowemu wytrąceniu, zostają również w tej fazie zatrzymane i tym samym usunięte z roztworu. Substancje goryczkowe chmielu, posiadające własności obniżania napięcia powierzchniowego, mają wielkie znaczenie w powstaniu piany. Tworzą one jak gdyby szkielet otoczki pęcherzyków gazu, które wędrują ku górze z taką otoczką. Własność obniżania napięcia powierzchniowego posiadają najczęściej substancje dające roztwory koloidalne, a do takich zaliczają się w przeważnej części ciała goryczkowe. W pianie, powstającej z roztworu, koncentracja ciał goryczkowych jest większa niż w samym roztworze i stale się powiększa z tworzącą się pianą, powodując koagulację nagromadzających się koloidów. Z substancji goryczkowych specjalną aktywnością obniżania napięcia odznacza się α żywica (5 A).

Ciała goryczkowe chmielu posiadają oprócz właściwości udzielania piwu goryczki, także własności antyseptyczne, wyrażające się w hamowaniu rozwoju bakterii. Do badań nad siłą antyseptyczną chmielu użyto różnych szczepów bakterii, jak: *Lactobacillus pastorianus*, *Lactobacillus*, *Delbrücki*, *Bacterium X*, *Bacterium C* i wiele innych, które zostały wyizolowane głównie ze skwaśniałego piwa. Autorzy badań podkreślają, że antyseptyki chmielu nie zabijają bakterii, lecz tylko powodują opóźnienie ich rozwoju w stadium początkowym, tj. wydłużają logarytmiczną fazę rozwoju. Wyniki tych badań wskazują, że antyseptyki te działają znacznie silniej niż jakiegokolwiek inne, znane. Przyjmując, że 25% stałych części chmielu jest rozpuszczalne w gotującej wodzie i zakładając z przesadą, że części te posiadają własności antyseptyczne, autorzy doszli do wniosku, że antyseptyki chmielowe są 41,7 razy silniejsze od fenolu, 3,3 razy silniejsze od pyroarszyczyny potasu, a ustępują w siłę antyseptycznej, w odniesieniu do pewnych bakterii, tylko sublimatowi. Dalej stwierdzono, że gdy chmiel o zawartości 13,3% żywic miękkich ekstrahowano wodą, a otrzymany wyciąg zawierał 0,18% żywic miękkich, to wyciąg ten pod względem siły antyseptycznej wykazał 5/6 ogólnej wartości antyseptycznej pierwotnego chmielu.

Siła antyseptyczna chmielu nie jest proporcjonalna do ilości żywic miękkich i zależy od pewnych składników chmielu, których ilość jest zmienna, prawdopodobnie od α i β kwasów goryczkowych chmielu. Wyniki badań nad siłą antyseptyczną chmielu przeprowadzonych z jednym szczepem bakterii są często zmienne, a to prawdopodobnie na skutek przystosowania się bakterii do danego środowiska.

Walker zbadał siłę antyseptyczną szeregu frakcji żywic na różnych szczepach bakterii wyizolowanych z kwaśnego piwa i wykazał, że siła antyseptyczna humulon i frakcji α była prawie jednakowa i stała dla wszystkich chmielów, podczas gdy lupulon wykazywał siłę antyseptyczną dwukrotnie wyższą od humulon. Wartości antyseptyczne składników chmielowych zmieniają się znacznie w zależności od użytych szczepów bakterii i warunków badania, jak wykazuje poniższe zestawienie:

Względna wartość antyseptyczna
oznaczona metodą fazy logarytmicznej

Humulon	4.000
Lupulon	28.000
β frakcja miękkich żywic	7.200
Fenol	1

Zaznaczyć należy, że użytych roztworów nie poddawano ogrzewaniu.

Wyniki badań nad siłą antyseptyczną chmielu wskazują, że mimo małych ilości aktywnych składników chmielu, znajdujących się w ugotowanej brzeczce, ich siła antyseptyczna jest znacznie większa aniżeli fenolu (10 B).

Siła antyseptyczna poszczególnych frakcji ciał gorzkich chmielu jest w wysokim stopniu zależna od pH roztworu.

Windisch i współpracownicy znaleźli, że siła antyseptyczna humulon jest 30 razy większa przy pH = 4,3 niż przy pH = 8,2. Siła antyseptyczna miękkiej żywicy wyekstrahowanej z brzeczki, która była gotowana z humulonem, wzrosła 42-krotnie w tych samych granicach pH. Siła bakteriostatyczna humulon wzrosła 3,6 razy przy obniżaniu pH od 5,2—4,3, a siła bakteriostatyczna miękkiej żywicy z brzeczki wzrosła 5-krotnie w tych samych granicach pH (11 A).

Olejki eteryczne, których znajduje się w chmielu od 0,2—0,5%, poza nadawaniem charakterystycznego zapachu chmielowi, a także w pewnym stopniu i ugotowanej brzeczce, nie posiadają poza tym praktycznego znaczenia. Większość ich, bo 90%, ulatnia się podczas gotowania brzeczki, reszta zaś zostaje przekształcona w substancję żywicową, posiadającą własności smakowe i zapachowe zbliżone do pierwotnych olejków eterycznych. Rozpuszczalność olejków jest znikoma, wynosi bowiem 1:20000. Olejki eteryczne nadają suszonemu chmielowi charakterystyczny zapach, obecność którego jest wskaźnikiem świeżości chmielu. Utlenianie olejków, które zachodzi np. przy długim magazynowaniu chmielu, prowadzi do powstawania między innymi kwasu izowalerianowego, o charakterystycznym zapachu cechującym stary chmiel. Olejki chmielowe nie posiadają prawdopodobnie własności antyseptycznych. Literatura podaje, że dotychczas wyosobniono z olejków 8 związków, na które składają się wyższe alkohole, estry i ketony (10 C).

Olejki eteryczne znajdują niekiedy zastosowanie do fabrykacji piwa w innej formie, a mianowicie zostają one wyekstrahowane ze świeżego chmielu i dodawane do leżakowanego piwa w nieznacznych ilościach (1 ml na 10 hl piwa), które to ilości są wystarczające do nadania piwu właściwego aromatu. Ze względu na małą rozpuszczalność olejków w wodzie dawkowanie ich odbywa się w roztworze alkoholu, w którym są one dobrze rozpuszczalne.

GOTOWANIE BRZECZKI Z CHMIELEM

Jakość i ilość substancji goryczkowych chmielu zależna jest od gatunku chmielu, czasu i sposobu jego przechowywania. W zupełnie świeżym chmielu substancje goryczkowe składają się prawie wyłącznie z α i β kwasów goryczkowych, natomiast α i β żywice oraz żywice γ pojawiają się w chmielu dopiero w miarę jego magazynowania. Jako dobrze konserwowany można jeszcze uznać chmiel o zawartości 12—15% żywicy twardej z ogólnej ilości żywicy.

Ciała goryczkowe chmielu posiadają charakter kwaśny, są bardzo słabo rozpuszczalne w zimnej wodzie, lepiej w wodzie gorącej i dają drogą wymiany z solami alkalicznymi wody produkcyjnej łatwiej rozpuszczalne sole, przy czym rozpuszczalność soli humulon jest około 15 razy większa od rozpuszczalności soli lu-

pulon. Stwierdzono ponadto, że rozpuszczalność humulon wymaga się w znacznie większym stopniu ze wzrostem pH aniżeli rozpuszczalność lupulon, a zwiększanie kwasowości nasyconych roztworów humulon powoduje wydzielanie się jego z roztworu. Roztwór soli humulon jest znacznie więcej gorzki niż roztwór humulon, a sole lupulon są tylko słabo gorzkie. Ciała goryczkowe chmielu, przechodzące do roztworu, dają roztwory koloidalne, o dużej aktywności powierzchniowej i zdolności adsorbowania na powierzchniach granicznych.

Przemiany, zachodzące w ciałach goryczkowych chmielu podczas gotowania go z brzeczka, odbywają się przy bardzo ograniczonym dostępie powietrza, mają więc odmienny przebieg od przemian zachodzących w ciałach goryczkowych podczas magazynowania chmielu, gdzie powstające z α i β kwasów goryczkowych drogą utleniania α i β żywice miękkie przechodzą stopniowo w żywice twarde.

Ciała goryczkowe w gotowanej brzeczce ulegają natomiast przemianom nieco podobnym do wyżej opisanych, zachodzących przy gotowaniu humulon w roztworach alkalicznych. α i β kwasy goryczkowe, gotowane w brzeczce, przechodzą częściowo w α i β miękkie żywice, a prawdopodobnie też w miękkie żywice A i B, przy czym żywica A (izohumulon) została wyizolowana z piwa i zidentyfikowana (16). Taka przemiana α i β kwasów goryczkowych podczas gotowania brzeczki spowodowana jest ograniczonym czasem gotowania brzeczki i pH brzeczki, wynoszącym 5,2—5,7, a zatem różniącym się od pH alkalicznego roztworu, przy którym przemiana prowadzi aż do kwasu humulinowego. Podczas gotowania brzeczki z chmielem nie powstają natomiast żywice twarde. Postępujące gotowanie brzeczki przeprowadza humulon w żywice miękkie — produkty gotowania nadające brzeczce gorzki smak, przy czym maximum goryczki występuje po 2-godzinnym gotowaniu chmielu z brzeczka.

Brzeczka ugotowana z chmielem zawiera więc z substancji goryczkowych chmielu: α i β kwasy goryczkowe, głównie humulon, miękkie żywice α i β , miękką żywicę A izohumulon i prawdopodobnie żywicę B. Brzeczka nie zawiera kwasu humulinowego, gdyż jest on produktem przemiany humulon gotowanego w roztworach wyraźnie alkalicznych. Powstające podczas gotowania brzeczki produkty gotowania humulon, żywice miękkie, mają charakter bardziej kwaśny niż humulon i odznaczają się znacznie silniejszym gorzkiem smakiem od humulon. Są one łatwiej rozpuszczalne i wchodzi tym łatwiej w reakcję wymiany z solami alkalicznymi, im wyższe jest pH brzeczki. Zwiększanie się pH wzmacnia równocześnie prędkość przemiany humulon w żywice. Zostało stwierdzone, że jon humulonowy posiada smak bardziej gorzki od wolnego α kwasu, co tłumaczy się tym, że sole α kwasu dają roztwory prawdziwe, niekoloidalne i dzięki większemu napięciu powierzchniowemu ich roztworów są mniej adsorbowane przez koloidy białka i garbników od innych substancji goryczkowych, znajdujących się w brzeczce w stanie koloidalnym, w różnych stopniach dyspersji. Bardziej gorzki smak jonu humulonowego powoduje, że piwa wyrabiane z wód o wysokiej twardości przemijającej są bardziej gorzkie od piwa wyrabianego z wody miękkiej, przy równej dawce chmielu i równych innych warunkach produkcji.

Lupulon będący w brzeczce znacznie mniej rozpuszczalny niż humulon nie nadaje jej żadnej goryczki i ulega tylko nieznacznym przemianom w czasie gotowania. Drobne ilości lupulon, przechodzące do brzeczki w czasie gotowania, zostają bez reszty z niej wydzielone w czasie fermentacji, przy zwiększaniu się kwasowości brzeczki.

Wprowadzone do brzeczki podczas gotowania kwasy goryczkowe powodują znaczne zmiany napięcia powierzchniowego brzeczki. Już sama brzeczka odznacza się niższym napięciem powierzchniowym od wody, które to zmniejszenie powodują głównie koloidalne ciała białkowe i inne, rozpuszczalne w brzeczce. Napięcie powierzchniowe ulega dalszemu obniżeniu na skutek wprowadzenia do roztworu kwasów goryczkowych, dających również roztwory koloidalne. Gotowanie brzeczki z chmielem powoduje jednak pewne zwiększenie się napięcia powierzchniowego, ze względu

du na to, że powstające z humulonów żywice miękkie są nieco mniej powierzchniowo-czynne, a ponadto stwierdza się postępujący stopniowo zanik pewnej ilości ciał goryczkowych w miarę przedłużania czasu gotowania brzeczki.

Według Windisch, Kolbach i Vogla (1 C) wspomniany zanik należy tłumaczyć adsorbacją ciał goryczkowych przez inne koloidy brzeczki, z których to połączeń trudno jest je wyekstrahować, a ewentualna koagulacja tych koloidów prowadzi do częściowego usuwania ciał goryczkowych z brzeczki. Zjawisko to potwierdza się przy gotowaniu z chmielem brzeczki o niskiej i wysokiej koncentracji, przy równej dawce chmielu i jednakowym pH. Brzeczki o niskiej koncentracji, np. 8° Blg, tracą przy tym samym czasie gotowania mniej ciał goryczkowych, niż np. brzeczka o 16° Blg, z racji obecności w brzeczce o 8° Blg mniejszej ilości koloidów. Stąd też wysokoprocentowe brzeczki wymagają do osiągnięcia równie intensywnej goryczki wyższych dawek chmielu, aniżeli brzeczki niskoprocentowe. Gotowanie brzeczki z chmielem powoduje również wzrost kwasowości brzeczki (pH brzeczki obniża się o 0,3—0,4), gdyż żywice miękkie powstające z kwasów goryczkowych mają silniejszy charakter kwasowy (1 D). Ze wzrostem kwasowości brzeczki związane jest zmniejszanie się rozpuszczalności ciał goryczkowych, które zaczynają się wydzielać z roztworu już przy chłodzeniu brzeczki.

Wobec ustalenia drogi badań przez licznych autorów, że przy różnych warunkach fabrykacji brzeczki odnajduje się w niej tylko od 30—52% ogólnej ilości ciał goryczkowych wprowadzonych z chmielem, usiłowania dotyczące lepszego wykorzystania ciał goryczkowych oparły się na fakcie zwiększonej rozpuszczalności ciał goryczkowych przy wyższych pH. Ponieważ zwiększenie pH brzeczki nie jest łatwe, gdyż brzeczka zawiera dużą ilość buforów, a ponadto alkalizowanie brzeczki godziłoby w jakość przyszłego produktu, postanowiono ekstrahować chmiel wodą i przeprowadzić wprowadzone do roztworu wodnego ciała goryczkowe o różnym stopniu dyspersji w roztwór bardziej trwały przez odpowiedni dodatek alkaliów, podwyższający pH wodnego wyciągu do wartości 6,80.

Drogę tę, tj. alkalizowanie gotowego wyciągu wodnego, oddzielnego od chmielu, obrano w celu uniknięcia ekstrahowania chmielu w roztworze wyraźnie alkalicznym, co mogłoby spowodować zbytne jego wylugowanie i wprowadzenie do roztworu ubocznych, niepożądanych substancji.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W praktyce fabrycznej gotuje się chmiel z brzeczka zazwyczaj od 1—3 godzin, przy czym chmiel dodaje się w całości lub porcjami, w różnych okresach gotowania. Zaznaczyć należy, że sposób dawkowania chmielu i czas gotowania z brzeczka stosowany jest w browarach raczej zwyczajowo, w zależności od takich warunków lokalnych, jak np. twardość wody, gatunek piwa.

Podjęte badania, mające na celu lepsze wykorzystanie składników chmielu w procesie gotowania go z brzeczka, polegały na sporządzaniu wodnego wyciągu chmielowego przez gotowanie ustalonej części dawki chmielu z ustaloną ilością wody przez określony przeciąg czasu (45 minut). Użytkany w ten sposób wodny wyciąg chmielowy, po oddzieleniu chmielu i uzupełnieniu wodą do wyjściowej objętości, zadawano Na_2CO_3 lub $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ dla doprowadzenia pH wodnego wyciągu chmielowego do ustalonej w naszych doświadczeniach wartości $\text{pH} = 6,80$ i gotowano dalej określoną ilość czasu (30 minut). Tak przygotowany wyciąg chmielowy dodawano do brzeczki na 30 min. przed zakończeniem jej gotowania. Całą dawkę chmielu, używaną do warki, dzielono na 2 porcje. Z pierwszej porcji chmielu, wynoszącej 6/7 całej dawki chmielu, robiono wodny wyciąg. Drugą porcję chmielu, tj. pozostałe 1/7 całej dawki chmielu dodawano do brzeczki na 45 minut przed zakończeniem gotowania, w celu nadania jej aromatu. Chmiel wylugowany w wodzie przy sporządzaniu wyciągu wodnego dodawano do kotła warzelnego z chwilą rozpoczęcia ściekania brzeczki przedniej z kadzi filtracyjnej, w celu możliwie daleko idącego jego wyzyskania.

Operowano dwiema dawkami chmielu, tj. normalną i oszczędnościową (dawka normalna — zmniejszona o 10%). Z tych dawek chmielu sporządzano w warzelni wodne wyciągi chmielowe, przy stosowaniu do każdego z nich wagowej proporcji chmielu i wody: 1 na 125 i 0,9 na 125. Ustalenie powyższego toku postępowania (skala fabryczna) oparto na uprzednio wykonanych próbach laboratoryjnych, w których zbadano optymalne warunki ekstrakcji ciał goryczkowych chmielu.

Przy sporządzaniu wyciągów chmielowych w laboratorium zmieniano kolejno proporcję chmielu i wody oraz czas gotowania wyciągu. Ponieważ na 1 hl gotowego piwa obowiązuje dawka 180 g chmielu przy ogólnym zaniku 14,4%, na 1 hl ugotowanej z chmielem gorącej brzeczki piwnej przypada 1,56 g chmielu. W browarze gotuje się więc chmiel z brzeczka w stosunku wagowym 1:663. Przy sporządzaniu w laboratorium wyciągów doświadczalnych przyjęto inny stosunek chmielu do wody, a mianowicie: 1 na 100 i 1 na 125, wychodząc z założenia, że ekstrakcja chmielu przy takich stosunkach chmielu do wody staje się praktycznie wykonalna, biorąc pod uwagę objętości wyciągów w warzelni; poza tym zmiana pH w uzyskanym wyciągu przez dodatek Na_2CO_3 i późniejsze gotowanie wylugowanego chmielu z brzeczka czyni prawdopodobnym lepsze wykorzystanie chmielu.

Sporządzono następujące doświadczalne wyciągi chmielowe

	Chmiel	Woda	Stosunek chmielu do wody
1.	20 g	2000 ml	1 na 100
2.	18 „	2000 „	0,9 „ 100
3.	16 „	2000 „	1 „ 125
4.	14,4 „	2000 „	0,9 „ 125

Wyciągi 2 i 4 sporządzono z ilości chmielu, zmniejszonych w stosunku do wyciągów 1 i 3 o 10%. Wszystkie powyższe wyciągi sporządzono w laboratorium następująco: zadawano chmiel gorącą wodą w proporcjach ustalonych pod 1, 2, 3, 4 i gotowano przez

30 minut

60 „

pod chłodnicą zwrotną dla zachowania stałego stosunku wody do chmielu.

Każdy z ugotowanych wyciągów chmielowych studzono i oddzielano chmiel na lejku Büchnera. Stwierdzono, że w tych warunkach straty objętościowe wskutek przeprowadzonych operacji wynosiły przeciętnie 4%. Otrzymany wyciąg chmielowy uzupełniano w kotle miarowej do objętości 2 litrów i w takim wyciągu robiono wszelkie oznaczenia analityczne.

Przy sporządzaniu wyciągów chmielowych zachowywano:

1. jednakowy czas podgrzewania wyciągu do wrzenia — 30 minut,
2. jednakowy czas gotowania wyciągu — 30 lub 60 minut,
3. jednakowy czas studzenia wyciągu — 60 minut.

Do wszystkich wyciągów chmielowych używano tego samego chmielu w stanie nierozdrobnionym i wody wodociągowej o przeciętnej twardości przemijającej 7,56‰.

W otrzymanych wyciągach wodnych oznaczono:

1. pH wyciągu w 20°C,
2. zawartość ciał goryczkowych,
3. ilości Na_2CO_3 i $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ potrzebne do doprowadzenia pH otrzymanego wyciągu wodnego do ustalonej wartości 6,80.

Oznaczano też pH wody i twardość wody używanej do sporządzenia wyciągów.

Dla oznaczenia ciał goryczkowych w wyciągach wodnych ekstrahowano wodne wyciągi eterem naftowym o c. wł. 0,639/15°C, stosując mieszanie mechaniczne i miareczkowano otrzymany ekstrakt eterowy 0,1 n alkoholowym roztworem KOH (met. Lintner-Adlera) (17).

Numer wyciągu i czas gotowania w minutach	1/30	1/60	2/50	2/60	3/30	3/60	4/30	4/60
pH wody w 20 °C	7,80	7,88	7,90	7,65	7,54	7,82	7,75	7,73
pH wyciągu pierwotnego w 20 °C	5,72	5,61	5,89	5,77	6,00	5,94	6,14	6,06
pH wyciągu po uzupełnieniu wodą do 2000 cm ³ w 20 °C	5,84	5,75	5,97	5,92	6,15	6,07	6,21	6,20
Ilość ciał goryczkowych w wyciągu mg/l	199,2	216,1	184,3	205,1	179,4	194,2	153,6	187,1
Ilość Na ₂ CO ₃ dla doprowadzenia pH wyciągu do 6,80 mg/l	0,0625	0,0086	0,0500	0,0538	0,0437	0,0495	0,0379	0,0393
Ilość Na ₂ PO ₄ · 12 H ₂ O dla doprowadzenia pH wyciągu do 6,80 mg/l	0,4702	0,5172	0,4222	0,4173	0,3651	0,3789	0,3051	0,3164

Jak wynika z powyższej tablicy ilość ciał goryczkowych przechodzących do wyciągu wodnego wzrasta z czasem gotowania. Stwierdzono przy wyciągu 3, gotowanym przez 30 minut, 45 minut i 60 minut, że ilość ciał goryczkowych chmielu, przechodząca do roztworu po 45 minutowym gotowaniu, nie wiele się różniła od ilości ciał goryczkowych znalezionych w wyciągu gotowanym przez 60 minut. Z tego względu postanowiono gotować chmiel z wodą w skali fabrycznej tylko przez 45 minut, a następnie oddzielić chmiel, dodać Na₂CO₃ aż do uzyskania pH wyciągu = 6,80 i gotować dalsze 30 minut dla przeprowadzenia ciał goryczkowych, które przeszły do wyciągu, w łatwiej rozpuszczalne sole. Ustalono czas gotowania wyciągu z brzezki na 30 minut, opierając się na danych literatury dotyczących stosowania ekstraktów chmielowych (18).

Z dwóch środków alkalinizujących, wchodzących w rachubę przy podnoszeniu pH wyciągu chmielowego, tj. Na₂CO₃ i Na₃PO₄ · 12H₂O, wybrano Na₂CO₃ ze względu na mniejsze jego ilości potrzebne do podniesienia pH danego wyciągu do żądanej wartości, niższą cenę i łatwość nabycia.

Jak widać na przykładzie wyciągu 3 (gotowanego przez 30 minut) i dalszych, ilość ciał goryczkowych przechodzących do roztworu jest stosunkowo wyższa przy proporcji chmielu i wody 1 na 125 niż przy proporcji chmielu i wody 1 na 100; dlatego też postanowiono zachować w praktyce ten stosunek chmielu i wody przy sporządzaniu wodnych wyciągów.

Dla stwierdzenia ilości ciał goryczkowych w brzezce, gotowanej z wyciągami chmielowymi, przygotowano brzezczkę o 9° Blg, otrzymując ją przez rozcieńczenie brzezki przedniej, niechmielonej i niegotowanej o 18,4° Blg.

Do rozcieńczenia brzezki przedniej użyto odpowiednich ilości wody i przygotowanych jak opisano wyżej wyciągów chmielowych 3 lub 4 o pH = 6,80, które to wyciągi dodawano do gotującej się pod chłodnicą zwrotną brzezki na 1/2 godziny przed zakończeniem jej gotowania. Do gotującej się brzezki o 9° Blg dodawano od początku jej gotowania wylugowany przy sporządzaniu wyciągu chmiel oraz pozostałą 1/7 dawki chmielu nieekstrahowanego.

Na 1 litr brzezki gorącej o 9° Blg, przygotowanej z wyciągiem 3, przypadało 1,56 g chmielu, tj. 1,34 g (6/7) + 0,22 g (1/7), a na 1 litr brzezki gorącej o 9° Blg, przygotowanej z wyciągiem 4, przypadało 1,40 g chmielu, tj. 1,20 g (6/7) + 0,20 g (1/7). Obie brzezki gotowano pod chłodnicą zwrotną przez 2 godziny z tym, że 1/7 dawki chmielu nieekstrahowanego dodano do kolb po 1 1/2 godzinnym gotowaniu.

Równolegle z brzezkami przyrządzonymi z wyciągami chmielowymi gotowano pod chłodnicą zwrotną przez 2 godziny brzezczkę o 9° Blg, do której dodano 1,56 g suchego chmielu na 1 litr gorącej brzezki.

Wyniki oznaczeń ciał goryczkowych w tych brzezkach (średnia z kilku oznaczeń) przedstawione są w poniższym zestawieniu:

Brzezka	Ilość ciał goryczkowych w mg/l
Brzezka o 9° Blg	78,8°
Brzezka z wyciągiem 3 o 9° Blg	81,9°
Brzezka z wyciągiem 4 o 9° Blg	75,8°
Wyciąg wodny 3	180,2
Wyciąg wodny 4	173,1

Otrzymane wyniki wskazały, że drogą sporządzania wodnych wyciągów chmielowych z dodatkiem środków alkalinizujących można osiągnąć 4% oszczędności chmielu, wobec czego zostały wykonane w Państwowych Zakładach Piwowarsko-Słodowniczych w Okocimiu 4 próbne warki w skali fabrycznej, a mianowicie:

1. **Warka nr 947:** porównawcza, gotowana wg normalnego postępowania technicznego browaru przy użyciu normalnej dawki chmielu, tj. 63 kg (200 g/l gotowego piwa).

2. **Warka nr 961:** gotowana z wyciągiem wodnym otrzymanym z 54 kg chmielu (6/7 normalnej dawki chmielu) i 68 hl wody (1 na 125) oraz 9 kg chmielu dodanego na zapach (1/7 normalnej dawki chmielu).

3. **Warka nr 950:** gotowana z wyciągiem wodnym otrzymanym z 54 kg chmielu i 68 hl wody (1 na 125) z dodatkiem Na₂CO₃ do wyciągu oraz 9 kg chmielu dodanego na zapach.

4. **Warka nr 951:** gotowana z wyciągiem wodnym otrzymanym z 48,60 kg chmielu (6/7 zmniejszonej o 10% normalnej dawki chmielu) i 68 hl wody (1 na 125) z dodatkiem Na₂CO₃ do wyciągu oraz 8,10 kg chmielu dodanego na zapach (1/7 zmniejszonej o 10% normalnej dawki chmielu).

OPIS POSTĘPOWANIA TECHNICZNEGO PRZY PRÓBNYCH WARKACH ZE STOSOWANĄ EKSTRAKCJĄ CHMIELU

Normalnie stosowane postępowanie techniczne w P. Z. P. Sk. w Okocimiu: stosuje się postępowanie technologiczne dwuzacierowe z tym, że do I-go zacieru używa się 115 hl wody i 3200 kg śrutu słodowego. Do II-go zacieru używa się 115 hl 1440 kg śrutu słodowego. Całkowita pojemność obu zacierów wynosi razem 240 hl, objętość brzezki słodkiej — 150 hl o stężeniu na 15° Blg. Chmiel dodaje się do kotła warzelnego w 2 dawkach; pierwsza dawka w ilości 42 kg zostaje dodana, gdy w kotle znajduje się połowa brzezki słodkiej, druga dawka chmielu w ilości 21 kg zostaje dodana do kotła na pół godziny przed wybiciem warki.

Przy gotowaniu warek próbnych z wyciągami chmielowymi, które w skali fabrycznej przygotowywano z 54 kg lub 48,6 kg chmielu i 68 hl wody, sporządzano zacier gęstsze od normalnych, by uniknąć konieczności nadmiernego odparowywania wody.

Warka nr 947

Postępowanie techniczne w stosunku do normalnie stosowanego w browarze, opisanego powyżej, różni się tym, że przy stosowaniu mocniejszych zacierów użyto do I-go zacieru 98 hl wody i 3200 kg słoju, a do II-go zacieru — 71 hl wody i 1440 kg słoju. Całkowita objętość obu zacierów wynosi 203 hl, objętość brzezki słodkiej 115 hl o stężeniu około 13,4° Blg. Dawkowanie chmielu identyczne z poprzednim.

Przy warkach nr 950, 951 i 961 używano do zacierów tych samych ilości słoju i wody jak przy warce nr 947 oraz stosowano przy ich przygotowywaniu identyczne jak przy warce nr 947 postępowanie technologiczne.

Przebieg przygotowywania wodnych wyciągów chmielowych oraz ilości chmielu i wody, użytych do tych wyciągów, podano w tablicy 2.

Nr warki	Ilość kg chmielu do wyciągu	Ilość kg chmielu na zapach	Ilość hl wody do wyciągu	Ilość Na ₂ CO ₃ dodanego do wyciągu w g	Wyciąg wodny		Przepompow. wyciągu przez cedzak do kotła zacier. od—do	Chmiel na kocioł warzelny	Wyciąg wodny		Wyciąg wodny przepompow. do kadzi filtracyjnej od—do	Spust wyciągu do kotła warzelnego od—do	Chmiel dodany na zapach do kotła warzelnego od—do	Koniec warki
					Kocioł warzelny				Kocioł zacier. od—do					
					Podgrzew. od—do	Gotowanie od—do			Podgrzew. od—do	Gotowanie od—do				
947								8 ¹⁰					11 ⁴⁵	12 ¹⁰
950	54	9	68	395	0 ³² —0 ⁵⁰	0 ⁵⁰ —1 ³⁵	1 ³⁵ —2 ⁰⁰	2 ³⁵ wylug.	5 ⁵⁵ —6 ¹⁰	6 ¹⁰ —6 ⁴⁰	6 ⁵⁰ —7 ¹⁰	7 ¹⁰ —7 ³⁵	7 ²⁰	8 ⁰⁵
951	48,6	8,1	68	214	12 ⁴⁰ —13 ⁰⁰	13 ⁰⁰ —13 ⁴⁵	13 ⁴⁵ —14 ⁰⁵	14 ⁰⁰ wylug.	18 ⁰⁰ —18 ¹⁵	18 ¹⁵ —18 ⁴⁵	18 ⁴⁵ —19 ⁰⁰	19 ⁰⁰ —19 ²⁰	19 ⁰⁵	19 ⁵⁰
961	54	9	68	—	12 ⁵⁰ —13 ¹⁰	13 ¹⁰ —13 ⁵⁵	13 ⁵⁵ —14 ¹⁰	15 ⁰⁰ wylug.	15 ⁰⁰ —15 ¹⁵	15 ¹⁵ —15 ⁴⁵	19 ⁵⁰ —19 ⁴⁵	19 ⁴⁵ —20 ²⁰	20 ⁰⁵	20 ⁵⁰

SPORZĄDZANIE WODNYCH WYCIĄGÓW CHMIELOWYCH

Wodne wyciągi chmielowe przygotowywano w kotle warzelnym. Po napompowaniu do kotła warzelnego określonej ilości wody (68 hl) wsypywano dawkę chmielu (54 kg) i podgrzewano do wrzenia (20 min.). Od chwili zagotowania, gotowano wolno 45 minut (ciśnienie 1 atm), przy przymkniętym parniku. Po zakończeniu gotowania przepuszczano całość przez cedzak chmielowy zatrzymujący chmiel, wyciąg natomiast przepompowywano do pustego kotła zacierowego przez przewód specjalnie zainstalowany w tym celu. Pompowanie trwało przeciętnie 20—25 minut, łącznie z prasowaniem chmielu. Chmiel ługowano dodatkową ilością wody (0,5 hl), którą dodawano do znajdującego się w kotle zacierowym wyciągu. Po uzupełnieniu objętości otrzymanego wyciągu wodnego do objętości 68 hl zmierzono jego pH (20°C). Na podstawie dokonanego pomiaru pH wyciągu dodawano do niego obliczoną ilość Na₂CO₃, potrzebną do podniesienia pH wyciągu do war-

tości = 6,80, po czym podgrzewano wyciąg do wrzenia i gotowano przez 30 min. Po zakończeniu gotowania tak przygotowany wyciąg przepompowywano do kadzi filtracyjnej (15—20 minut), skąd ściekał on do gotującej się brzezki w kotle warzelnym. Czas ściekania wyciągu wynosił 20—30 minut i regulowany był tak, aby cały wyciąg wodny ściekł do kotła warzelnego na 30 minut przed zakończeniem gotowania brzezki. Chmiel z wyciągu wodnego dodawano do kotła warzelnego od chwili rozpoczęcia ściekania brzezki przedniej. Na 45 minut przed zakończeniem gotowania dodawano dawkę chmielu nieekstrahowanego, dla utrzymania właściwego dla brzezki aromatu. W podobny sposób przygotowywano wyciągi chmielowe bez dodatku Na₂CO₃ (warka nr 961) oraz wyciągi ze zmniejszoną dawką chmielu, z dodatkiem Na₂CO₃ (warka 951).

Przy poszczególnych warkach ugotowane wyciągi wodne stały w kotle zacierowym aż do chwili opróżnienia się jednej z kadzi filtracyjnych, co trwało przeciętnie od 1÷5 godzin; dodawanie Na₂CO₃, podgrzewanie i dalsze gotowanie wyciągu przez 30 minut następowało przed samym przepompowaniem wyciągu do kadzi filtracyjnej.

Wszystkie oznaczenia dotyczące warek próbnych wykonywane były równolegle z oznaczeniami warek normalnych.

Do wszystkich warek doświadczalnych użyto jednolitego siodu własnej produkcji i jednolitego chmielu zaiteckiego ze zbioru 1950 r., nie można było natomiast stosować wody o jednolitym składzie chemicznym.

Tablica 3

Analiza siodu
użytego do próbnych warek nr 947, 950, 951 i 961

Ciężar hektolitrowy	— 58,6 kg
sortowanie 2,8 mm	— 79 %
" 2,5 "	— 10 %
" 2,2 "	— 1,9 %
poniżej 2,2 "	— 0,1 %
Przekrój ziarn szklitych	— 3 %
" " półszklitych	— 2 %
" " mącznych	— 95 %
Rozwój kielka liściennego:	
1/4—20%; 1/2—20%; 3/4—20%; 3/4—24%	
Waga 1000 ziarn wprost	— 36,9 g
" 1000 " w suchej substancji	— 38,5 g
Wilgoć siodu	— 4,25 %
Białko całkowite siodu wprost	— 10,71 %
" " siodu w suchej substancji	— 11,18 %
Białko brzezki kongresowej	— 371,87 mg/100 ml
" formolowe brzezki kongresowej	— 122,71
pH	— 5,62
Kwasowość w ml n/10NaOH w 100 ml I brzezki kongresowej	— 4,50
Kwasowość w ml n/10NaOH w 100 ml II brzezki kongresowej	— 8,25
Barwa w ml n/10 jodu	— 0,18
Ekstrakt brzezki kongresowej	— 8,75° Blg
Zawartość maltozy w 100 ml brzezki kongresowej	— 6,04 g
Zawartość ekstraktu w siodzie:	
w mące wprost	— 77,12
w suchej substancji	— 80,54 %
w śrucie wprost	— 75,60 %
" w suchej substancji	— 79,02 %

Analiza chmielu
Pochodzenie: Zatec 1950 r.

Ogólna ilość gorzkich kwasów i żywicy	— 15,24 %
Gorzkie kwasy i miękkie żywice	— 13,37 %
α — składnik	— 5,75 %
β — składnik	— 7,62 %
γ — składnik (twarde żywice)	— 1,87 %
Wilgoć	— 10,85 %

CHARAKTERYSTYKA SUROWCÓW

Woda

Jak widać z załączonych analiz, woda użyta w warzelni do próbnych warek nie posiadała jednolitej twardości podobnie jak to ma miejsce w ogóle z wodą produkcyjną browaru okocimskiego. Woda browaru jest pochodzenia rzecznoego, zatem podlega wahaniom w twardości stałej i ogólnej, w zależności od warunków atmosferycznych.

Woda gromadzona jest wprawdzie w stawach i nie powinna wykazywać większych zmian twardości w przeciągu kilkudziesięciu godzin, ze względu jednak na wysoki stan zanieczyszczenia zostaje ona przed filtrowaniem zadawana mlekiem wapiennym i siarczanem glinu, a zatem zmiękczana. Nierównomierny przy-

plyw wody i kłopotliwe dla nadzoru dawkowanie wspomnianych chemikalií powoduje nawet większe wahania twardości, tak przemijającej, jak i stałej. Z tego też powodu przy szybkim poborze woda, użyta do pierwszego zacieru, może się nawet po upływie około 3 godzin znacznie różnić twardością od wody, użytej do drugiego zacieru.

Poza tym twardość przemijająca wody znajdującej się w zbiorniku wody ciepłej w warzelní ulega mniejszemu lub większemu obniżeniu, w zależności od jej temperatury i szybkości odbioru do celów produkcji. Występująca twardość wody ujawniła się między innymi przy przygotowywaniu wyciągów, przy których dążono do uzyskania pH = 6,80. Po sporządzeniu wyciągów chmielowych w warzelní i oznaczeniu w nich pH okazało się, że ilość bezwodnej sody, obliczona w stosunku do twardości wody ruchowej oraz do ilości chmielu używanego do wyciągu, nie dawała przewidywanego pH = 6,80, gdyż ustalone doświadczalnie w laboratorium ilości Na₂CO₃, potrzebne do uzyskania pH = 6,80 w wyciągach chmielowych z wodą fabryczną, odnosiły się do chwilowej twardości wody użytej

w laboratorium do sporządzenia wyciągu. Wobec tego stwierdzenia przy próbnym warkach dokonywano oznaczeń pH i obliczeń na tej drodze ilości Na₂CO₃ potrzebnej do podniesienia pH wyciągu do wartości żądanej w gotowych wyciągach, sporządzonych w warzelní.

Chmiel

W przypadku danego eksperymentu, mającego na celu lepsze wyzyskanie chmielu, okazało się, że warka nr 950, do której użyto 63 kg chmielu i warka nr 951, do której użyto 56,7 kg chmielu, sporządzona z przygotowywanym z dodatkiem N₂CO₃ wyciągiem chmielowym, wykazują w piwie, mimo znacznej różnicy w ilości chmielu, praktycznie te same ilości ciał goryczkowych, a różnica 5 mg/l (warka nr 950—83,5 mg/l; warka nr 951—78 mg/l) nie odpowiada tak różnicy w ilości zużytego chmielu do obu warek, jak też i charakterowi goryczki, stwierdzonemu w obu warkach.

Różnice smakowe stwierdzone przy degustacji, występowały w tym samym stopniu w piwie młodym, po ukończonej fermentacji głównej.

T a b l i c a 5

Zestawienie analiz wód do zacierów i wyciągów chmielowych brzeczki nastawnych młodych i dojrzałych piw z warek próbnych

	Warka nr 947 Kadź " 9	Warka nr 950 Kadź " 5	Warka nr 951 Kadź " 15	Warka nr 961 Kadź " 81—83
<u>Woda do I-go zacieru</u>				
pH	7,80	7,75	7,70	7,58
Twardość węglanowa w °niem.	8,40	7,56	7,56	6,44
" stała "	0,82	2,35	2,59	2,81
" całkowita "	9,22	9,91	10,15	9,35
SO ₄ mg/100 ml	4,40	3,90	3,99	3,26
<u>Woda do II-go zacieru</u>				
pH	7,60	7,80	7,65	7,50
Twardość węglanowa w °niem.	8,26	8,96	7,56	7,28
" stała "	0,77	1,09	2,39	2,63
" całkowita "	9,03	10,05	9,95	9,91
SO ₄ mg/100 ml	4,04	4,23	3,99	4,03
<u>Woda do wyciągu chmielowego</u>				
pH	—	7,75	7,70	7,50
Twardość węglanowa w °niem.	—	7,46	4,48	7,54
" stała "	—	2,49	4,32	1,51
" całkowita "	—	9,95	8,80	9,05
SO ₄ mg/100 ml	—	4,23	3,12	3,62
<u>Wyciąg chmielowy</u>				
pH wyciągu chmielowego	—	5,75	6,20	6,00
Ciała gorzkie w wyciągu chmielowym mg/100 ml	—	19,05	17,78	20,05
<u>Brzeczka nastawna °Blg</u>				
" " pH	8,90	9,16	9,05	9,09
Kwasowość I-go stopnia ml 0,1 n NaOH/100 ml	5,40	5,40	4,62	5,50
" II-go " "	7,20	6,48	7,70	7,50
Białko ogólne (N×6,25) mg/100 ml	359,44	367,29	352,80	357,00
" formolowe "	150,72	127,03	125,80	129,29
Maltoza w mg/100 ml brzeczki	5833,40	5908,70	5941,10	5912,00
Barwa brzeczki w ml 0,1 n jodu	0,60	0,90	0,90	0,80
Ciała gorzkie w brzeczce mg/100 ml	9,79	8,94	8,25	9,04
Ciała gorzkie w chmielinach z wyciągu ‰	—	6,21	5,22	5,20
Ciała gorzkie w młocie chmielowym ‰	2,48	3,20	2,72	2,87
Ilość hl brzeczki nastawnej o 9°Blg	345,75	345,75	345,75	345,75
<u>Młode piwo pH</u>				
" °Blg	4,80	4,40	4,95	4,90
Barwa w ml 0,1 n jodu	2,53	2,68	2,89	2,85
Kwasowość I-go stop. ml 0,1 n NaOH/100 ml	0,55	0,55	0,60	0,60
" II-go stop. ml "	9,50	10,50	9,75	9,50
Białko ogólne N×6,25 mg/100 ml	6,00	6,25	6,00	6,00
" formolowe "	238,00	261,80	244,80	245,50
Maltoza w mg/100 ml	86,60	89,90	87,90	89,40
Ciała gorzkie mg/100 ml	740,00	668,00	744,00	762,00
" "	9,53	8,52	8,05	8,85
<u>Piwo gotowe pH</u>				
" "	4,80	4,40	4,87	4,85
Barwa w ml 0,1 n jodu	0,50	0,50	0,40	0,50
Ekstrakt pozorny °Blg	2,26	2,00	2,15	2,32
" rzeczywisty "	3,55	3,87	3,64	3,72
Alkohol ‰	2,71	2,69	2,67	2,70
Brzeczka podstawowa °Blg	8,89	9,16	8,88	9,03
Stop. odferment. pozorny w ‰	74,50	71,00	75,70	74,30
" " rzeczywisty w ‰	60,00	57,70	59,00	58,80
Kwasowość I stop. ml 0,1 n NaOH/100 ml	10,75	12,50	11,00	10,75
" II stop. "	8,10	7,00	6,50	8,00
Białko ogólne N×6,25 mg/100 ml	232,75	234,50	215,25	218,40
" formolowe "	83,12	90,53	72,18	83,00
Maltoza w mg/100 ml	780,50	594,50	698,80	720,80
Ciała gorzkie w mg/100 ml	9,88	8,85	7,80	8,80

zanik
I-ej fazy
7,8 ‰

zanik
II-glej
fazy
2,2 ‰

zanik
III-ciej
fazy
4,4 ‰

Ilości ciał goryczkowych w gotowych piwach, wyprodukowanych w ramach tego eksperymentu, zestawione poniżej:

Nr warki —	947	950	951	961	
ciężar					
gorzkie mg/l	93,8	83,5	78,0	86,0	gotowe piwo
		190,5	177,8	205,0	wodny wyciąg

wykazują, że zwiększenie pH za pomocą Na_2CO_3 nie pociąga za sobą, wbrew przewidywaniom, zwiększenia ilości ciał goryczkowych w gotowym piwie, podobnie zresztą jak i w wyciągach chmielowych, a nawet okazało się, że piwa wyrobione sposobem normalnym (warka nr 947) lub z wyciągiem chmielowym bez dodatku Na_2CO_3 (warka nr 961) zawierają większe ilości ciał goryczkowych.

Biorąc wyniki degustacyjne za podstawę oceny piwa i oceniając na tej płaszczyźnie znaczenie uzyskanych analitycznie ilości substancji gorzkich w poszczególnych piwach, dochodzi się do wniosku, że sama tylko analitycznie stwierdzona ilość ciał goryczkowych w granicach otrzymanych wyników nie jest miarodajną dla określenia intensywności i jakości goryczki. Poza tym, piwo z warki nr 951, wykazujące 78,0 mg/l ciał goryczkowych, wykazało w degustacji goryczkę o intensywności zbliżonej do innych piw z tym jednak, że goryczka ta posiadała nieprzyjemny charakter, nadający piwu posmak mydlany.

Jeżeli chodzi specjalnie o właściwą ocenę goryczki piwa, to można ostatecznie ustalić jej charakter w piwie zwietrzałym (pozostawionym na 24 godziny w naczyniu otwartym), gdyż CO_2 , zawarty w piwie świeżym, maskuje do pewnego stopnia ewentualny nieprzyjemny charakter goryczki. Przeprowadzona ponownie degustacja piw, pozostawionych w naczyniach otwartych na przeciąg 24 godzin, dała w zasadzie wyniki podobne jak degustacja piw nasyconych CO_2 , z tym, że dała ona pełniejszy obraz istotnego smaku

piw i charakteru ich goryczki. Degustacja pierwsza przeprowadzona została w dniu 25. I. 1952 r. po 45-cio dniowym leżakowaniu piw i w 7 dni po ich obciążeniu. Degustacja druga została przeprowadzona w dniu 21. II. 1952, po przetrzymaniu tych piw w beczkach transportowych 25-cio litrowych przez 35 dni, przy udziale przedstawicieli browaru i GIPRIŚ.

Jak wynika z ocen degustacyjnych, wszystkie piwa otrzymały przy obu degustacjach podobne punktacje z tym, że przy drugiej degustacji punktacja była nieco niższa, co tłumaczy się dość długim czasem przetrzymania piw w beczkach. Przetrzymanie piw w beczkach przez około 5 tygodni miało na celu zbadanie wytrzymałości piwa w naczyniach transportowych i próba ta wypadła zadowalająco. Wyniki degustacji wykazały, że najwyższą punktację uzyskało piwo wyrobione sposobem normalnie stosowanym w browarze oraz piwo wyrobione z wyciągiem chmielowym, z normalną ilością chmielu bez dodatku Na_2CO_3 (warka nr 947 i nr 961). Ilość ciał goryczkowych w piwie normalnym (warka nr 947—93,8 mg/l) jest wyższa niż w piwie z warki nr 961 — 86,0 mg/l, wyrobionym z wyciągiem chmielowym bez dodatku Na_2CO_3 .

Przechodząc do warek nr 950 i 951, do których sporządzano wyciągi chmielowe z dodatkiem Na_2CO_3 , otrzymały one przy degustacji niższą punktację od poprzednio omawianych warek nr 947 i nr 961. Oba te piwa uzyskały niższą punktację głównie przy ocenie smaku i goryczki, które to właściwości są istotne przy ocenie piw. Degustujący zgodni byli w ocenie, że z obu tych piw, piwo z warki nr 950 (wyciąg wodny z 54 kg chmielu i 395 g Na_2CO_3) było jakościowo gorsze od piwa z warki nr 951 (wyciąg wodny z 48,6 kg chmielu + 214 g Na_2CO_3) i odznaczało się nieprzyjemnym charakterem goryczki. Taki charakter goryczki spowodowany został przypuszczalnie użyciem do warki nr 950 — 395 g Na_2CO_3 , a zatem prawie dwukrotnie większej ilości niż do warki nr 951, oraz wyższą dawkę chmielu.

Oznaczone w laboratorium ilości ciał goryczkowych w piwach, tj. 83,5 mg/l w warce nr 950 i 78,0 mg/l

Zestawienie zmian i wahań temperatury w czasie fermentacji

Tabela 6

Warka nr 947 każ. ferm. nr 9					Warka nr 950 każ. ferm. nr 5				
Data	Temperatura			pH	Data	Temperatura			pH
	8	12	20			8	12	20	
19. 11. 51	—	4,5	4,8	—	21. 11.	4,5	4,7	5,0	—
20. "	5,1	5,3	5,5	—	22. "	5,4	5,7	6,0	—
21. "	5,8	6,0	6,3	—	23. "	6,3	6,6	6,8	—
22. "	6,8	7,1	7,5	—	24. "	7,1	7,4	7,5	—
23. "	7,0	6,8	6,7	—	25. "	7,0	6,8	6,7	—
24. "	6,5	6,4	6,3	—	26. "	6,5	6,3	6,2	—
25. "	6,0	5,9	5,7	—	27. "	6,0	5,9	5,7	—
26. "	5,5	5,4	5,3	—	28. "	5,5	5,4	5,3	—
27. "	5,0	—	—	4,8	29. "	5,0	5,0	5,0	—
28. "	—	—	—	—	30. "	5,0	5,0	5,0	4,40
29. "	—	—	—	—					
Warka nr 951 każ. ferm. nr 15					Warka nr 961 każ. ferm. nr 7				
Data	Temperatura			pH	Data	Temperatura			pH
	8	12	20			8	12	20	
21. 11.	—	—	4,5	—	24. 11.	—	—	4,5	—
22. "	4,8	5,0	5,5	—	25. "	4,8	5,0	5,1	—
23. "	5,6	5,8	5,9	—	26. "	5,3	5,5	5,8	—
24. "	6,2	6,6	6,8	—	27. "	6,2	6,4	6,6	—
25. "	7,0	7,2	7,5	—	28. "	6,9	7,2	7,5	—
26. "	7,4	7,8	7,0	—	29. "	7,0	6,8	6,6	—
27. "	6,8	6,7	6,5	—	30. "	6,4	6,3	6,1	—
28. "	6,8	6,1	5,8	—	1. 12.	5,9	5,8	5,7	—
29. "	5,6	5,4	5,0	—	2. "	5,6	5,4	5,2	—
30. "	5,0	—	—	4,95	3. "	5,0	—	—	4,90

w warce nr 951, nie mogą stanowić kryterium do oceny goryczki, gdyż ilości te zostały osiągnięte z dodatkiem Na_2CO_3 , podczas gdy w warce nr 947, wykonanej sposobem normalnie stosowanym w browarze (bez wyciągu), znaleziono 93,8 mg/l ciał goryczkowych, które to piwo odznacza się goryczką szlachetną, o dużej intensywności. Powyższe warki eksperymentalne, mające na celu ekonomiczniejsze wykorzystanie chmielu przez alkalizowanie otrzymanych wodnych wyciągów Na_2CO_3 , dały w warunkach PZPSi w Okocimiu, wbrew przewidywaniom, wyniki negatywne. W celu ostatecznego upewnienia się o możliwości poczynienia oszczędności na chmielu zdecydowano wyjść poza ramy ustalonych prób przez dodatkowe wykonanie dalszych dwu warek próbnych, a mianowicie:

1. warki wykonanej sposobem normalnie stosowanym w browarze, z dawką chmielu zmniejszoną o 10% (warka nr 297),
2. warki wykonanej z wodnym wyciągiem chmielu ($\text{pH} = 6,80$) z dodatkiem Na_2CO_3 (195 g), z dawką chmielu taką samą jak w warce poprzedniej (warka nr 298).

Piwa wyrobione z tych warek, wraz z piwem normalnym browaru, były przedmiotem degustacji wstępnej w dniu 17.IV.1952 r. Czas leżakowania piwa z obu warek próbnych wynosił 21 dni. Degustacja wstępna, w której wzięli udział przedstawiciele browaru i GIPRiS wykazała co następuje:

Z dwóch prób wykonanych jak wyżej opisano, piwo otrzymane z warki normalnej, ze zmniejszoną o 10% dawką chmielu, jest jakościowo lepsze od piwa z drugiej warki próbnej, wykonanej z taką samą dawką chmielu z wyciągiem wodnym z dodatkiem Na_2CO_3 . Oba te piwa ustępowały znacznie jakościowo normalnemu piwu, produkowanemu bieżąco w browarze. Ostateczna degustacja piw z dodatkowych warek doświadczalnych została dokonana po upływie 8-tygodniowego okresu leżakowania tych piw, w dniu 28. V. 1952 r., przy udziale przedstawicieli CZPPSi i GIPRiS.

W wyniku degustacji oba piwa pochodzące z próbnych warek uzyskały punktację b. zbliżoną do siebie.

Spostrzeżenia z przebiegu produkcji warek doświadczalnych, a głównie zachowanie się brzeczki w czasie fermentacji, podane są w tablicy 6.

Warki nr 947, 950, 951 zadano drożdżami WR V/3.

Warę nr 961 zadano drożdżami WS IV/9.

Wygląd powierzchni brzeczki w czasie fermentacji warki nr 947 przejawiającej się normalnymi zmianami jak: zaproszenie, stan niskich i wysokich oraz przepadniętych krążków był normalny, właściwy. Krążki wysokie były zwarte, pięknie kędzierzawe.

Wszystkie warki pozostałe, tj. nr 950, 951 i 961, posiadały nienormalny wygląd powierzchni. Po bardzo

ślabyim zaproszeniu kształtowanie się krążków nie objęło całej powierzchni fermentującej brzeczki, tylko w kilku miejscach, przy czym jakość ich nie była normalna.

WNIOSKI

Jak wynika z wykonanych próbnych warek w PZPSi w Okocimiu, przyjęto założenie dotyczące lepszego wykorzystania chmielu przez dokonywanie z niego wyciągów wodnych w warunkach wyżej opisanych, nie dały w praktyce spodziewanych wyników.

Wzmianki w literaturze fachowej ostatniego czasu (1952) na temat lepszego wykorzystania chmielu drogą jego ługowania, które ukazały się już po wykonaniu opisanych doświadczeń, wskazują na znacznie radykalniejszy sposób postępowania przy ługowaniu chmielu od sposobu przyjętego przy wyżej opisanych warkach doświadczalnych.

Patent Govaerta (Belgia) oparty jest na traktowaniu chmielu roztworami alkalicznymi przed dodaniem go do kotła (humulon przechodzi w izohumulon), przy czym uzyskuje się 50% oszczędności chmielu.

Brak jest jednak bliższych danych o jakości piwa, otrzymanego przy tym sposobie ekstrakcji chmielu, natomiast podawane są wątpliwości dotyczące uzyskania 50% oszczędności chmielu. Literatura nie zawiera wzmianek o dalszym stosowaniu tego patentu. (9, 19, 20).

Podawana przez P. Kolbacha jedna z metod lepszego wykorzystania chmielu, mająca przynieść 50% oszczędności chmielu, polega na ekstrahowaniu połowy normalnej dawki chmielu określoną ilością 0,05n Na_2CO_3 przez 30 minut, wśród stałego mieszania i przy zwrocie kondensatu. Otrzymany wyciąg dodaje się do brzeczki i gotuje 1 godzinę. Osiągnięty efekt ma być równy użyciu 2-krotnie większej dawki chmielu, przy normalnym sposobie gotowania.

Można też wg Kolbacha ekstrahować chmiel roztworami organicznymi i oszczędzić tą drogą 1/3 chmielu (9).

Najnowsza literatura przynosi dość obszerne wzmianki o stosowaniu ultrakrótkich fal dźwiękowych do przeprowadzania w roztwór trwały ciał goryczkowych z chmielu. Tą drogą ma się osiągnąć około 40% oszczędności chmielu, a na rynku pojawiły się już specjalnie dostosowane do tego celu aparaty emitujące wspomniane fale (21, 22).

Wydaje się, że droga ostatnia jest najlepszym sposobem oszczędności chmielu, gdyż nie zakłóca ona w żadnym stopniu normalnych czynności w warzelni i nie wprowadza do brzeczki żadnych obcych dla niej elementów

LITERATURA

1. Lüers H.: Die wissenschaftlichen Grundlagen von Mälzerei und Brauerei, 58, A-464, B-68, C-469, D-475 (1950).
2. Leberle H.: Abriss der Bierbrauerei, 157 (1937).
3. Sandegren S.: Die Hopfenbitterstoffe während der Bierbereitung, Wallerstein. Lab. Comm. XIII Nr 40, 7 (1950) — Schweizer Brauerei Rundschau Nr 8,128 (1950).
4. Leberle H.: Die Bierbrauerei, 302, A-54 (1931).
5. Hopkins R. H.: Biochemistry applied to Malting and Brewing, 222, A-226 (1947).
6. Schönfeld F.: Handbuch der Brauerei und Mälzerei III, 189, A-191 (1935).
7. Kolbach P.: Über das Hopfenkochen. Wochenschrift für Brauerei Nr 6,41 (1939), Nr 7,49, (1939) Nr 8,57 (1939).
8. Wölmer W.: Der Hopfen und seine Verwendung in der Brauerei. — Tageszeitung für Brauerei A-171,49/50, (1932); 216,61/62, (1932); 258,73, (1932); 320,89/90 (1932).
9. Kolbach P.: Economical treatment of beers. Brauerei Wissenschaftliche Beilagen 3,89, (1950) The Brewers Digest, IV, 56 (1952).
10. Lloyd-Hind H.: Brewing Science and Practice, 363, A-364, B-372, C-380 (1948).
11. Walkers T. K., Blakebrought N.: Bacteriostatic Power of humulone boiling produkt. Journal of the Institute of Brewing, 14, I, A-19, B-23 (1952).
12. Verzele M., Govaert F.: La transformation du humulon. Congres International des Industries de Fermentation, Gand, 297 (1947).
13. Kolbach P., Kleber W.: Über die Umwandlung der α -Hopfenbitter säure beim Würzenkochen. Wochenschrift für Brauerei Nr 33,257, Nr 34,265, Nr 35,273 (1937).
14. Cook A. H., Harris G.: The Chemistry of hops constituents Pat. I Humulinone a new Constituent of hops. J. Chem. Soc. VI, 1873—1876, (1950).
15. Steward D.: The Chemical constitution and synthesis of humulone and lupulone. American Brewers VI, 30 (1952).
16. Zocher A.: Der heutige Stand der chemischen Forschung auf dem Gebiete der Hopfenbitterstoffe. Brauwissenschaft Nr 10/11 197—199/212—214 (1951) — Schweizer Brauerei Rundschau Nr 8,191 (1951).
17. Bułhakow N.: Chemiczno-techniczna kontrola fabrykacji piwa 217 (1947).
18. Über die Verwendung von Hopfenextrakten — Schweizer Brauerei Rundschau Nr 8,126 (1950).

19. *Diedering P.*: Die Bitterstoffe des Hopfens und ihre Nutzungswest im Brauprocess — Die Lebensmittel Industrie IV, 143 (1951).
20. *De Clerck J.*: Inst. Brewing 5,291, (1949) — The technical evolution of the Belgian brewery during and after war. The Brewers Digest 56 (1950).
21. *Specht W.*: Zur Extraktion von Hopfenbitterstoffen durch Ultraschall. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung, III, 157, (1952).
22. Verein Deutscher Ingenieure, Nr 26 (1952).

СОДЕРЖАНИЕ

Проводимые издавна исследования лучшего использования составных частей хмеля являются весьма важной проблемой в пивоваренной промышленности.

Хмель в Польше принадлежит еще к импортированным товарам, так как польские плантации смогут удовлетворить непрерывно увеличивающимся требованиям лишь в конце шестилетнего плана.

Проведенные в этой области исследования до настоящего времени велись в двух направлениях, а именно:

1. Разработки надлежащего способа варки суслу с хмелем применяя различные времена, степени измельчения хмеля и изменения кислотности суслу.

2. Применения готовых хмелевых экстрактов получаемых при экстракции свежего хмеля различными растворителями.

Результаты этих исследований не удовлетворительны. Целью дальнейших в этом направлении исследований, начатых Главным Институтом Сельско-Хозяйственной и Пищевой Промышленности, было

приготовление водяных экстрактов хмеля, которые затем выщелачивано до достижения pH экстракта = 6,80 для закрепления растворов выщелоченных горьких веществ хмеля. После этого экстракт поддано кипячению.

Так приготовленный водный экстракт хмеля задавался к суслу на пол часа перед окончанием его варки вместе с остатком дозы свежего хмеля, прибавляемого для получения аромата.

Водные экстракты получались из нормальной и уменьшенной на 10% дозы хмеля.

Вкусовое испытание пив, полученных из так приготовленных опытных кипячений, обнаружили незначительную разницу между ними в отношении содержания горечи, но одновременно большую в отношении общих качеств по сравнению с нормальным пивом пивоваренного завода.

Выше описанные опыты устанавливают, что приготовление водных экстрактов хмеля не влияет на лучшее использование горьких веществ.

RESUMÉ

Les recherches concernant une meilleure extraction des principes du houblon et poursuivies depuis longtemps, présentent toujours beaucoup d'intérêt pour l'industrie brassicole.

La production du houblon en Pologne n'étant pas en état de satisfaire aux demandes croissantes de l'industrie que vers la fin du plan sexennale on est à présent obligé de recourir à l'importation de houblon.

Les recherches en question, effectuées jusqu'à présent avaient pour but la détermination des meilleures conditions de cuisson avec le houblon en faisant varier la division de houblon, l'acidité du moût et la durée de cuisson, de même que, l'emploi des extraits de houblon obtenus à l'aide de divers dissolvants. Les efforts visant à augmenter le degré d'épuisement de houblon afin de réduire sa dépense, toutes les conditions restant pareilles, n'étaient pas couronnées du succès.

Des essais relatifs entrepris par l'Institut Principal de l'Industrie Agricole avaient pour but l'extraction des

principes amers de houblon par l'eau de puits. L'extrait ainsi obtenu fut alcalinisé jusqu'à pH = 6,80 en vue de stabiliser en solution les principes extraits et soumis ensuite à l'ébullition. L'extrait préparé de cette façon fut ajouté chaudière en à moût une demi-heure avant la fin de cuisson, avec une faible partie de houblon frais, ce dernier ayant pour but la production du bouquet. On faisait varier de 10% la quantité de houblon soumis à l'extraction et employé ensuite pour deux brassins consécutifs.

La dégustation de deux bières ainsi fabriquées n'a révélé qu'une faible différence entre eux en ce qui concerne l'amertume et son intensité. Par comparaison aux bières normales leurs qualité est pourtant inférieure.

Dans le cadres des expériences décrites dans ce résumé on a établi que l'extraction préalable de houblon n'augmentait pas l'épuisement des principes amers de façon à justifier l'emploi de ce procédé.

M. LACHERT

Zastosowanie masy okocimskiej i lakieru gilsonitowego dla potrzeb przemysłu spirytusowego i owocowo-warzywniczego

STRESZCZENIE

Celem pracy było zbadanie możliwości stosowania masy okocimskiej i lakieru gilsonitowego w przemyśle octowym, w fabrykach musztardy, w przemyśle spirytusowym i winiarskim. Na podstawie uzyskanych wyników ustalono, że masa okocimska nadaje się do przechowywania octu; zacierów, będących produktem wyjściowym do fabrykacji octu; napojów zawierających alkohol w ilości nie przekraczającej 20%; soków owocowych konserwowanych H_2CO_2 , H_2SO_4 i SO_2 oraz nie wpływa ujemnie na przebieg procesu winifikacji. Natomiast lakier gilsonitowy nie może być stosowany do powlekania powierzchni naczyń przeznaczonych do przechowywania octu, zacierów i musztardy, gdyż wpływa ujemnie na jakość przechowywanych produktów zarówno pod względem aromatu jak i smaku.

WSTĘP

Drzewo dzięki swoim własnościom stosowane jest powszechnie we wszystkich branżach przemysłu rolnego i spożywczego do wyrobu całego szeregu urządzeń technologicznych. Problem zastąpienia tego tak cennego dziś surowca innym materiałem — tanim, trwałym oraz odpornym na działanie kwasów i zasad, jest problemem o dużym znaczeniu ekonomiczno-gospodarczym.

Wprowadzenie wyrobów ceramicznych oraz szkła do urządzeń technologicznych przemysłu spożywczego nie rozwiązało całkowicie tego problemu; zarówno szkło jak i wyroby ceramiczne ze względu na koszt oraz swoje własności fizyczne posiadają dość ograniczone zastosowanie w tym zakresie.

Możliwość wprowadzenia do urządzeń przemysłu spożywczego takich materiałów, jak żelazo lub beton uwarunkowane jest dysponowaniem odpowiedniej wykładziny jako warstwy izolacyjnej. Wykładzina taka winna być odporna na działanie kwasów i zasad oraz nie może wywierać ujemnego wpływu na stykające się z nią półprodukty i produkty przemysłu spożywczego.

Istnieje szereg patentów zagranicznych na lakiery i masy wykładzinowe, którymi można pokrywać powierzchnię betonu lub żelaza. Nie są to jednak środki uniwersalne, nadające się do stosowania we wszystkich branżach przemysłu spożywczego; wadą ich jest również stosunkowo duży koszt pokrycia większych powierzchni.

Znaczny rozwój przemysłu rolnego i spożywczego oraz specjalna ochrona lasów, spowodowana wyniszczeniem drzewostanu w okresie wojny, stwarzają u nas warunki, w których problem zastąpienia drzewa innym materiałem jest szczególnie palący.

W związku z tym na polecenie Ministerstwa Przemysłu Rolnego i Spożywczego GIPRiS przystąpił do zbadania możliwości zastosowania tzw. masy okocimskiej oraz lakieru gilsonitowego dla potrzeb przemysłu spirytusowego, octowego i winiarskiego.

Masa okocimska (nazwa pochodzi od browaru Okocimskiego, w którym została opracowana) znalazła szerokie zastosowanie w przemyśle piwowarskim do wykładania powierzchni zbiorników żelaznych i betonowych.

Podstawowymi składnikami wykładziny są: asfalty dmuchane, parafina i żywice. Surowce wchodzące w skład masy okocimskiej są pochodzenia krajowego, a więc produkcja jej nie naraża na dodatkowe trudności i jest stosunkowo tania.

Masa okocimska jest odporna na działanie kwasów i ługów. Jej punkt topnienia waha się w granicy około 50° C.

Wobec tego, że parafina, asfalty oraz żywice są stosowane od szeregu lat w przemyśle spożywczym na całym świecie, należy przyjąć, że działanie masy okocimskiej nie może być szkodliwe dla zdrowia ludzkiego.

Istnieją dwie odmiany masy okocimskiej. Jedna, oznaczona symbolem „AZ” przeznaczona jest do pokrywania powierzchni betonu, druga — „AAZ”, do powierzchni naczyń żelaznych.

Lakier gilsonitowy produkowany jest z naturalnego asfaltu, przeważnie pochodzenia amerykańskiego. Posiada on szerokie zastosowanie zagranicą, szczególnie w przemyśle winiarskim.

Możliwość zastosowania lakieru gilsonitowego w Polsce jest dość ograniczona ze względu na to, że produkcja jego oparta jest na bazie surowca importowanego.

OPIS PRZEBIEGU PRACY

A. Badanie nad zastosowaniem masy okocimskiej i lakieru gilsonitowego dla potrzeb przemysłu octowego

Celem pracy było zbadanie możliwości stosowania masy okocimskiej i lakieru gilsonitowego do powlekania powierzchni zbiorników żelaznych, które mogłyby służyć do przechowywania octów różnej mocy i roztworów spirytusu, używanych jako produkt wyjściowy

do produkcji octu, oraz możliwości stosowania lakieru gilsonitowego do powlekania powierzchni naczyń operacyjnych używanych w fabrykach musztardy.

Dla zaopiniowania przydatności masy okocimskiej i lakieru gilsonitowego dla potrzeb przemysłu octowego należało przeprowadzić badania dwójakiego rodzaju:

1. zbadać przyczepność masy okocimskiej i lakieru gilsonitowego do powierzchni żelaza i betonu;
2. zbadać wpływ masy okocimskiej i lakieru gilsonitowego na jakość octu różnej mocy oraz wpływ lakieru gilsonitowego na jakość musztardy.

1. Badanie przyczepności masy okocimskiej i lakieru gilsonitowego do powierzchni żelaza i betonu

Sprawa przyczepności okocimskiej masy wykładzinowej do powierzchni betonu i żelaza została już wypróbowana w przemyśle piwowarskim i na podstawie przeprowadzonych prób przemysł piwowarski zastosował w produkcji zbiorniki wykładane masą okocimską. To samo dotyczy lakieru gilsonitowego, który znalazł zastosowanie w przemyśle winiarskim. W związku z powyższym badań nad przyczepnością masy okocimskiej i lakieru gilsonitowego do powierzchni żelaza i betonu nie przeprowadzono.

Należało jednak przeprowadzić badania nad porowatością masy okocimskiej i ewentualnym przenikaniem octu przez pory powłoki do powierzchni żelaznej lub betonowej.

Na podstawie prób wykonanych w przemyśle piwowarskim można by twierdzić, że porowatość ta nie istnieje, tym bardziej, że hydrofobność roztworów octu w stosunku do masy jest większa niż roztworów zawierających cukier i alkohol.

Przeprowadzona próba, polegająca na powleczeniu powierzchni szkła masą wykładzinową AZ i AAZ i badaniu pod mikroskopem (50-krotne powiększenie) struktury powłoki, wykazała że:

- a. Struktura masy wykładzinowej AAZ (na żelazo) jest bardzo drobna. Pory występują jedynie na powierzchni warstw bardzo cienkich; na powierzchni grubiej powleczonej są niedostrzegalne.
- b. Struktura masy wykładzinowej AZ (na beton) jest znacznie grubsza. Powierzchnia powłoki gruzolkowata. Pory widoczne są nawet na powierzchni grubiej powleczonej.

Dalsze próby, polegające na zbadaniu, jaką ilość masy wykładzinowej należy użyć na pokrycie 1 m² powierzchni zbiornika żelaznego, żeby zapobiec tworzeniu się por, wykazały, że przy użyciu minimum 0,5 kg masy wykładzinowej na 1 m² powłoki żelaznej pory są niedostrzegalne.

Dla kontroli powyższego wyliczenia wykonano następującą próbę: do naczyń zawierających ocet 6 i 12% wprowadzono pręty żelazne pokryte masą okocimską. Grubość powłoki wynosiła 0,5 mm, co odpowiadało ok. 0,5 kg/m² powierzchni. Przeprowadzane próby z roddankiem amonu wykazały, że nawet po 6-ciu miesiącach działania octów na pręty pokryte masą, brak śladów żelaza w kwasie octowym.

2. Badanie wpływu masy okocimskiej i lakieru gilsonitowego na jakość octu i zacierów spirytusowych oraz wpływu lakieru gilsonitowego na jakość musztardy

W celu zbadania wpływu masy okocimskiej i lakieru gilsonitowego na jakość octu butelki wyłożone masą AZ i AAZ oraz pokryte lakierem gilsonitowym napełniono kwasem octowym 5-, 6-, 10- i 12-procentowym z dodatkiem alkoholu w ilości 0,5%.

Butelki przechowywano w temperaturze wahającej się w granicy od 25 do 36°C. Analizę chemiczną i organoleptyczną przeprowadzono po 3, 5 i 10 miesiącach przechowywania octów. Równolegle z octem nastawiono próbki 20% alkoholu z dodatkiem 2% kwasu octowego oraz 10% alkoholu z dodatkiem 1% kwasu octowego.

Analiza płynów przechowywanych w ciągu trzech miesięcy w butelkach wyłożonych masą okocimską nie

wykazała żadnej różnicy w porównaniu z próbkami kontrolnymi. Natomiast płyny przechowywane w tym samym okresie czasu w butelkach pokrytych lakierem gilsonitowym nabrały przykrego zapachu, o charakterze ciężkim, smołowym, który zniekształcił cały produkt.

Octy przechowywane w ciągu 5 miesięcy wykazały w porównaniu z próbką kontrolną nieznaczne zmniejszenie zawartości kwasu octowego, wynoszące około 0,10%; zabarwienie przechowywanych octów nie uległo zmianie; zapach stracił nieco na ostrości; smak również został nieco złagodzony. Natomiast analiza alkoholów, przechowywanych w tych samych warunkach, nie wykazała żadnych zmian w porównaniu z próbkami kontrolnymi.

Analiza octów przeprowadzona po 10 miesiącach wykazała jedynie dalsze, nieznaczne zmniejszenie zawartości kwasu octowego, wynoszące około 0,15% w porównaniu z próbką kontrolną.

U w a g a. Badania organoleptyczne octów przeprowadzono na próbkach rozcieńczonych 5-krotnie wodą, zobojętnionych ługiem i lekko ogrzanych. Oznaczenie zawartości kwasu octowego przeprowadzono metodą miareczkową stosując w tym celu ług sodowy 1 n.

Musztarda przechowywana w ciągu dwóch miesięcy w stoiku szklanym, wyłożonym lakierem gilsonitowym, w temperaturze wahającej się w granicach od 18 do 25°C wykazała znaczne zmiany w porównaniu z próbką kontrolną. Zabarwienie musztardy nieco ściemniało; zapach został zniekształcony wyczuwalną domieszką zapachu obcego o charakterze ciężkim, smołowym; smak zniekształcił wyraźnie wyczuwalną domieszkę smaku obcego, o charakterze przykrym, ciężkim, osiadającego w sposób dość trwały na podniebieniu. Gorzka musztarda uległa złagodzeniu.

Wobec wyników badania organoleptycznego, dyskwalifikujących lakier gilsonitowy jako powłokę naczyni przeznaczonych dla przechowywania octu i musztardy — badania chemiczne octów i musztardy nie przeprowadzono.

B. Badanie nad zastosowaniem masy okocimskiej dla potrzeb przemysłu spirytusowego

Celem pracy było zbadanie możliwości przechowywania surowek konserwowanych kwasem mrówkowym, siarkawym i SO₂; morsów, tj. soków owocowych konserwowanych alkoholem w ilości około 20%; nalewów oraz wyrobów gotowych w zbiornikach wykładanych masą okocimską AZ i AAZ.

Badaniu poddano następujące napoje: Starowin, wiśniówka wytrawna, Prunelka, ratafia truskawkowo-malinowa, nalew śliwowy i wiśniowy, morsy — jagodowy, jarzębinowy, malinowy i truskawkowy oraz sok malinowy i wiśniowy.

Dla zbadania wpływu masy okocimskiej na jakość wyżej wymienionych płynów przechowywano je w butelkach wyłożonych masą wykładzinową AZ i AAZ w temperaturze wahającej się w granicy od 18 do 27°C.

Badania organoleptyczne przechowywanych płynów przeprowadzono po jednym, trzech i sześciu miesiącach przechowywania. Surowce, półprodukty i produkty przechowywane w ciągu jednego miesiąca nie wykazały żadnych ujemnych zmian. Niektóre z nich jak np. Starowin, Prunelka, nalew śliwowy i mors wiśniowy wykazały wyraźnie większą dojrzałość smaku i zapachu. Natomiast przechowywanie w ciągu dłuższego okresu czasu, tj. w ciągu 3 1/2 miesięcy, spowodowało w niektórych napojach alkoholowych, zawierających alkohol w ilości powyżej 20%, zmiany zniekształcające cały produkt. I tak np. nalew wiśniowy, zawierający 40% alkoholu, wykazał w bardzo silnym natężeniu zapach i smak produktów naftowych; wiśniówka wytrawna 40-procentowa wykazała ledwo dający się wyczuć smak nafty; natomiast Starowin zawierający również 40% alkoholu dał produkt, pod względem zapachu i smaku, bardziej dojrzały, bez żadnego ubocznego posmaku i zapachu nafty. Ratafia truskawkowo-malinowa, zawierająca 35% alkoholu wykazała zapach i smak

nafty, natomiast Prunelka 32-procentowa dała produkt bardziej zharmonizowany i dojrzały pod względem zapachu i smaku.

Stąd wynika trudność wnioskowania na podstawie dotychczasowych prób o przyczynie powstawania tych zapachów. Ponieważ jednak nabrane posmaki i zapachy dyskwalifikują całkowicie napój, należy do kwestii przechowywania surowców, półproduktów i produktów o zawartości alkoholu powyżej 20% podchodzić bardzo ostrożnie.

Napoje alkoholowe zawierające alkohol w ilości do 20% (morsy) przechowywane w tym samym okresie czasu nie wykazały naleciałości produktów obcych ani w zapachu ani w smaku. Surówki (soki owocowe) konserwowane SO₂, kwasem siarkawym i mrówkowym wykazały pod względem smakowym złagodzenie czynnika konserwującego oraz straciły nieco na intensywności aromatu.

Dalsze przechowywanie morsów oraz surówek owocowych w ciągu następnych trzech miesięcy nie wykazało naleciałości produktów obcych ani w zapachu ani w smaku. Niektóre napoje alkoholowe wykazały wyraźne złagodzenie smaku jak np. mors wiśniowy i truskawkowy; prawie wszystkie straciły nieco na intensywności aromatu oraz przybrały zabarwienie nieco ciemniejsze. Surówki owocowe bezalkoholowe, konserwowane kwasem siarkawym i mrówkowym, wykazały pod względem smakowym złagodzenie czynnika konserwującego, straciły na intensywności aromatu oraz przybrały zabarwienie znacznie ciemniejsze.

C. Badanie nad zastosowaniem masy okocimskiej dla potrzeb przemysłu winiarskiego

Celem pracy było zbadanie przebiegu procesu winifikacji w naczyniach wyłożonych masą okocimską AZ i AAZ.

Badanie procesu winifikacji przeprowadzono równolegle w beczkach dębowych oraz beczkach dębowych wyłożonych okocimską masą wykładzinową w wytwórni „Miodosytnia i Przemysł Miodowo-Pszczelniczy K. Mieszkowski S. A. — Przymusowy Zarząd Państwowy“, robiąc nastawy na wino białe i czerwone, wytrawne i półsłodkie.

Proces fermentacji prowadzono systemem odkrywkowym w kadziach o pojemności około 700 l.

Wino, ściągnięte z nad osadu, leżakowano od 2 do 5 miesięcy w beczkach dębowych oraz w beczkach dębowych wyłożonych masą okocimską o pojemności 100 l.

Do prób używano moszczy pochodzących z jednego tłoczenia. Wobec braku w wytwórni kadzi do doprawiania moszczu, moszcze doprawiane były w kadziach fermentacyjnych.

Zawartość ekstraktu w poszczególnych brzeczkach przygotowanych do fermentacji przedstawiała się następująco:

Tablica 1

Rodzaj brzezki	Zawartość ekstraktu w stopniach Ballinga	
	kadź kontrolna	kadź wyłożona
Wino czerwone wytrawne (czarna jagoda)	18,00	18,39
Wino czerwone półsłodkie (wiśnia)	29,00	29,00
Wino białe wytrawne (jabłko)	22,00	22,00
Wino białe półsłodkie (jabłko)	28,76	28,75

Proces technologiczny produkcji wina prowadzony był według metody stosowanej w wytwórni.

Nie zauważono żadnej różnicy w okresie zapoczątkowania procesu fermentacji brzeczek, natomiast w okresie fermentacji burzliwej, gdy temperatura brzeczek dochodziła do 30°C i powyżej 30°C (30,5—31) dzienny spadek Ballinga w brzeczkach fermentujących w kadziach wyłożonych masą okocimską był mniejszy (spadek Ballinga w okresie fermentacji burzliwej noto-

wano codziennie). Różnica w spadku Ballinga dochodziła do 2,7°. Jednak w końcowym efekcie czas fermentacji wszystkich brzeczek znajdujących się w kadziach wyłożonych masą był krótszy o jeden do dwóch dni.

Po fermentacji wina poddawane były samoczynnemu klarowaniu się w ciągu dwóch tygodni. Zauważono przy tym, że klarowanie się win w beczkach wyłożonych masą przebiegało nieco szybciej.

Po dwóch tygodniach wino ściągnięto z nad osadu i przelano do beczek leżakowych, nie przepuszczając go poprzednio przez filtr. Dofermentowanie win w beczkach leżakowych w pierwszym okresie leżakowania było bardzo intensywne, przy czym stopień dofermentowania w beczkach kontrolnych był nieco intensywniejszy niż w beczkach wyłożonych masą, na co prawdopodobnie wpływała większa zawartość komórek drożdżowych w winie, gdyż wina pochodzące z kontrolnych kadzi fermentacyjnych były nieco mniej klarowne.

Okres leżakowania dla poszczególnych rodzajów win przedstawiał się następująco:

wino czerwone wytrawne	— 2 miesiące
wino czerwone półsłodkie	— 5,5 miesiące
wino białe wytrawne	— 3,5 miesiąca
wino białe półsłodkie	— 2,5 miesiąca

Próby degustacyjne przeprowadzone bezpośrednio po zlaniu win z beczek leżakowych wykazały, szczególnie w wypadku win wytrawnych, dość wyraźnie zaznaczające się różnice. Wina pochodzące z beczek wyłożonych masą okocimską posiadały charakter nieco bardziej dojrzałych pod względem smakowym. Dłuższe jednak leżakowanie win w szkłe spowodowało znaczne złagodzenie istniejących różnic. Należy zaznaczyć, że wina przechowywane w szkłe wykazywały jeszcze pewien stopień dofermentowania, połączony z wytrącaniem się osadu drożdżowego.

Tablica 2

Rodzaj wina	Rodzaj beczki	Ilość punktów
Wino czerwone wytrawne	beczka kontrolna	42
	beczka wyłożona	49
Wino czerwone półsłodkie	beczka kontrolna	83
	beczka wyłożona	85
Wino białe wytrawne	beczka kontrolna	61
	beczka wyłożona	67
Wino białe półsłodkie	beczka kontrolna	70
	beczka wyłożona	71

Wykonane analizy win wykazały, że:

1. Dane organoleptyczne są nieco wyższe dla win produkowanych w beczkach wyłożonych masą okocimską, jedynie wino białe półsłodkie nie wykazuje pod tym względem prawie żadnej różnicy.
2. Dane chemiczne wykazują największe różnice pod względem zawartości cukrów i alkoholu.

Tablica 3

Rodzaj wina	Rodzaj beczki	Alkohol w % objęt.	Cukry redukujące po inwersji w% cukru inwerl.
Wino czerwone wytrawne	beczka kontrolna	13,70	0,17
	beczka wyłożona	12,32	0,74
Wino czerwone półsłodkie	beczka kontrolna	15,36	9,05
	beczka wyłożona	15,85	7,90
Wino białe wytrawne	beczka kontrolna	15,65	1,38
	beczka wyłożona	15,56	ślady
Wino białe półsłodkie	beczka kontrolna	13,34	6,46
	beczka wyłożona	12,34	5,95

Z zestawienia powyższego wynika, że różnice istniejące w składzie chemicznym win jednego i tego samego gatunku są raczej wynikiem sposobu prowadzenia procesu technologicznego wina w wytwórni „Miodosytnia i Przemysł Miodowo-Pszczelniczy K. Mieszkowski

S. A. — Przymusowy Zarząd Państwowy“, a nie wynika z wpływu masy okocimskiej na wino w okresie jego leżakowania.

Podkomisja degustacyjna na posiedzeniu, które odbyło się w CZPOW stwierdziła, że różnice między winami są nieznaczne i uchwytnie jedynie przy porównaniu, przy czym przy winach wytrawnych uwidaczniają się bardziej, a przy półsłodkich bardzo słabo. Zauważono również, że dłuższe leżakowanie win łagodzi istniejące różnice.

Dalsze leżakowanie win w ciągu pół roku w butelkach wyłożonych masą okocimską oraz w butelkach kontrolnych wykazało znacznie większe różnice przy badaniu organoleptycznym. Zarówno wino wytrawne jak i półsłodkie leżakowane w butelkach wyłożonych masą wykładzinową wykazały większą dojrzałość pod względem aromatu i smaku od win leżakowanych w butelkach kontrolnych. Stwierdzono to zupełnie wyraźnie w obiektywnych i anonimowych próbach degustacyjnych.

Na podstawie wykonanych prób trudno jest wywnioskować na czym właściwie polega działanie masy okocimskiej jako czynnika powodującego „dojrzewanie“ win oraz niektórych napojów alkoholowych. Zjawisko to nie jest właściwym procesem dojrzewania win i spirytusów koniakowych.

Właściwy proces dojrzewania składa się z dwóch etapów. W pierwszym etapie spirytus ekstrahuje z klepek dębowych beczki fenole, które następnie ulegają utlenieniu tworząc nadtlutki organiczne. Tlen potrzebny do tego procesu pobierany jest z napoju, który zo-

stał silnie napowietrzony w okresie przelewania, filtrowania itp., oraz przedostaje się przez szpary klepek i czopu w okresie leżakowania.

W drugim etapie następuje powolny proces utleniania kosztem tlenu zawartego w wytworzonych nadtlutkach organicznych (lub dwutlenku wodoru, powstającego z rozkładu nadtlutków) pod wpływem katalitycznego działania enzymu peroksydazy.

W tym etapie prawdopodobnie katalitycznie działają również metale.

Proces chemiczny dojrzewania napojów alkoholowych jest procesem nieodwracalnym. Natomiast napoje alkoholowe, które nabrały cech dojrzałości w czasie leżakowania w naczyniach wyłożonych masą okocimską, tracą je do pewnego stopnia już po kilkutygodniowym przechowywaniu w szkłe.

Analogiczne zjawisko zaobserwowano w napojach alkoholowych, które przechowywane w naczyniach wyłożonych masą okocimską nabrały zapachu i posmaku naftowego. Płyny te przebrane do zwykłych butelek zatraciły po kilku tygodniach nabrane poprzednio obce naleciałości.

Dodatni wpływ masy okocimskiej na dojrzałość produktu jest dostrzegalny jedynie przy dużym stosunku powierzchni do objętości płynu. Przy próbach w dużych naczyniach wpływ ten okazał się minimalny i uchwytny jedynie przy winach wytrawnych. W związku z powyższym w procesie fabrycznym nie należy brać pod uwagę masy okocimskiej jako czynnika powodującego dojrzewanie produktu.

WNIOSKI

1. Na podstawie przeprowadzonych prób można stwierdzić przydatność masy okocimskiej AAZ do przechowywania octów zawierających nie więcej niż 12% kwasu octowego oraz zacierów spirytusowych (denaturatów) przeznaczonych do produkcji octu (denaturaty 10 i 20 procentowe).

2. Na podstawie przeprowadzonych prób można stwierdzić przydatność masy okocimskiej AZ i AAZ do przechowywania soków owocowych o zawartości alkoholu nie przekraczającej 20% (morsów) oraz surówek (soków owocowych) konserwowanych SO_2 , kwasem siarkawym i mrówkowym.

3. Na podstawie przeprowadzonych prób można stwierdzić, że okładzina okocimska nie wpływa ujemnie na przebieg procesu winifikacji. Masa okocimska nadaje się do wykładania naczyń używanych do fermentacji i leżakowania w przemyśle winiarskim.

4. Na podstawie przeprowadzonych prób można stwierdzić, że lakier gilsonitowy nie nadaje się do przechowywania octu nawet 5-procentowego oraz zacierów spirytusowych będących produktem wyjściowym do produkcji octu.

Lakier gilsonitowy nie może mieć również zastosowania do powlekania naczyń operacyjnych w fabrykach musztardy.

СОДЕРЖАНИЕ

Целью труда было исследование возможности применения окотимской массы и гильсонитного лака в уксусной и спиртовой промышленности, в производстве горчицы и вин.

В результате произведенных исследований определено, что окотимская масса соответствует хранению уксуса, сусли — сырья для производства уксуса, напитков содержащих спирта не более 20%

и фруктовых соков, консервированных H_2CO_2 , H_2O_3 и O_2 не действуя отрицательно на процесс виноделия.

Гильсонитный лак не может быть использован для лакировки бассейнов — хранилищ уксуса, сусли и горчицы, действуя отрицательно на качество продуктов по отношению к их аромату и вкусу.

RESUMÉ

Le travail avait pour but l'étude de possibilités de l'emploi de la masse d'Okocim et du vernis gilsonit dans la vinaigrerie, dans la production du vin et des boissons alcooliques et dans les fabriques de moutarde.

D'après les résultats obtenus on a établi, que la masse d'Okocim était bien appropriée au magasinage du vinaigre; de la trempe servant comme matière première pour la production du vinaigre; des boissons, dont

le contenu d'alcool ne dépassait pas 20%; des jus de fruits conservés par H_2CO_2 , H_2SO_3 et SO_2 , et n'exerce pas d'action négative sur le procès de vinification.

En ce, qui concerne le vernis gilsonit, il ne peut être employé pour le vernissage des cuves destinées au magasinage du vinaigre, de la trempe et de la moutarde car il exerce une action négative sur la qualité des produits, leur arôme et leur goût.

J. ŻYWIEL

Przyspieszona maturacja wina promieniami podczerwonymi

STRESZCZENIE

Badano wpływ promieniowania podczerwonego na sztuczne starzenie różnych gatunków win i miodu pitnego. Próby wykonano na aparacie półtechnicznym o wydajności około 250 l na dobę. Ocena jakości polegała na porównywaniu cech organoleptycznych i wskaźników chemicznych wina traktowanego podczerwienią oraz poddanego pasteryzacji.

W połowie roku 1950-go zapoczątkowano w GIPRiS badania nad zastosowaniem promieni podczerwonych do surowców i przetworów przemysłu rolnego i spożywczego. Ze strefy promieniowania podczerwonego, zamykającego się w granicach 7600 Å do 4.10⁶ Å, wprowadzono do doświadczeń zaledwie bardzo wąski odcinek podczerwieni, tj. taki, jaki uzyskuje się z promiennika Pc 250-12, dla którego z ogólnej ilości wysyłanej energii promieniowania 85% emisji przypada na pasmo długości fali w granicach 7600 Å do 14000 Å. Ten wąski wycinek pasma podczerwieni okazał się najlepszy i znalazł szerokie rozpowszechnienie w technice oraz w pracach naukowo badawczych do grzejnictwa w wyniku przemiany energii promieniowania w energię cieplną, co następuje w chwili zaabsorbowania promieni w materiale nagrzewanym. Innymi słowy promieniowanie podczerwone dostarczyć może żądanych do prowadzenia jakiegos procesu ilości ciepła, jest to zatem nowa niezwykle ekonomiczna metoda grzejnictwa, która w odniesieniu do niektórych gałęzi wytwórczości i termicznej obróbki okazała się nie do zastąpienia w swojej przydatności przez jakąkolwiek inną.

W miarę postępu badań nad dość szerokim wachlarzem produktów rolno-spożywczych, z coraz większą wyrazistością zaczęła wysuwać się na czoło jedna z pośród wielu innych zalet stosowania podczerwieni, polegająca na tym, że w przetworzonym produkcie występowały korzystne zmiany cech jakościowych. Surowy smak oraz aromat zanikały, a produkt uzyskiwał cechy dojrzałości i większej przydatności do konsumpcji.

W związku z powyższym faktem nasunęła się koncepcja zastosowania promieniowania podczerwonego do przyspieszenia dojrzewania napojów bezalkoholowych, jak płynny owoc, oraz wina, miodu pitnego i wódek gatunkowych. Wzmianki w zagranicznej literaturze technicznej, odnoszące się do prób nad zastąpieniem naturalnego dojrzewania wina przez dojrzewanie sztuczne i wielokrotnie skrócone, umocniły w powzięciu decyzji rozpoczęcia badań nad przyspieszoną maturacją. W roku 1951 wykonano pracę na temat „Zastosowanie promieni podczerwonych do przyspieszenia dojrzewania wina i miodu pitnego”. Praca powyższa stanowiła jedynie pierwszy etap, ograniczała się bowiem do badań laboratoryjnych wpływu promieni podczerwonych na wino oraz do uchwycenia zmiany cech organoleptycznych produktu maturowanego. Do prób

porównawczych służyło wino zupełnie młode, niepasteryzowane.

Badania z roku 1951 nad przyspieszonym dojrzewaniem wina dadzą się podzielić na dwie grupy, a mianowicie:

- a) poddawanie działaniu podczerwieni wina, znajdującego się w zamkniętych butelkach,
- b) maturowanie wina podczerwienią przy ciągłym przepływie cieczy przez szklaną aparaturę laboratoryjną.

Wyniki końcowe wykonanej pracy można zobrazować następująco:

1. Podczerwień jest przydatna do przyspieszenia dojrzewania wina, ponieważ polepsza jego smak, aromat i barwę. Produkt zmaturowany przybiera cechy pełniejszego powiązania i zharmonizowania składników, staje się znacznie bardziej zbliżony do wina dojrzałego, charakteryzującego się dłuższym okresem leżakowania.
2. Maderyzację można zastąpić nagrzewaniem promieniami podczerwonymi. Właściwe rozwiązanie techniczne pozwala przewidzieć uzyskanie na tej drodze oszczędności, które wynikną zarówno z tytułu racjonalniejszego i ekonomiczniejszego użytkowania energii cieplnej, jak też wyeliminowania poważnych strat na alkoholu i winie.
3. Termiczna maturacja wina podczerwienią jest jednocześnie pasteryzacją. Pasteryzacja w pasteryzatorach parowych lub wodnych powoduje w przemyśle winiarskim wielkie straty, ponieważ ilość stłuczek wynosi średnio 2—4% ogólnego wina butelkowanego. Wprowadzenie podczerwieni na miejsce ogólnie stosowanej pasteryzacji wyeliminuje istniejące poważne straty na stłczkach, sięgające setek tysięcy złotych rocznie. Obsługa aparatury do pasteryzowania wina promieniami podczerwonymi będzie znacznie tańsza i wymagać będzie szczuplejszego personelu, co również wpłynie na korzystniejsze kształtowanie się kosztów ogólnych.
4. Orientacyjne zużycie energii elektrycznej na maturację wyniosło 0,5—1,0 kWh/l wina. Liczba ta oczywiście ulegnie na aparaturze półtechnicznej gruntownej zmianie. Jednostkowe zużycie energii będzie znacznie mniejsze, dzięki czemu proces skróconego dojrzewania za pomocą podczerwieni może stać się ekonomiczny i opłacalny.

5. Wydajność szklanej aparatury laboratoryjnej wynosiła zaledwie 0,5–1,0 l wina na godzinę. Należało przewidzieć powiększenie aparatury do rozmiarów półtechnicznych i zbadać przydatność podczerewieni do maturacji w skali zbliżonej do wymogów produkcji.

Opierając się na wytycznych przedstawionych w pracy z roku 1951 przystąpiono w roku 1952 do montowania aparatury szklanej na planowaną wydajność równą 10—20 l wina na godzinę.

Temat pracy pt. „Przyspieszona maturacja wina promieniami podczerwonymi” jest właściwie rozwinięciem i dalszym ciągiem badań z roku poprzedniego. Stanowi on niejako następny, tj. półtechniczny etap prób nad zastosowaniem podczerwieni do dojrzewania wina i miodu pitnego.

Poza różnicą w wielkości i wydajności aparatury w stosunku do poprzednich prób maturacji, które miały raczej charakter orientacyjny i laboratoryjny, należy podkreślić i inne różnice, tkwiące w samej metodce badań a mianowicie:

- a) Ocena wyników maturacji oparta została nie tylko na degustacji i organoleptycznym określeniu powstałych zmian cech jakościowych, lecz również uzyskała pewną podbudówkę we wskaźnikach analizy chemicznej.
- b) Ustalenie wydajności aparatury dokonywane było każdorazowo przy każdej próbie. Zależnie od gatunku wina, składu surowców wyjściowych oraz koloru, otrzymywało się rozmaitą zdolność przepustową, ponieważ zmieniał się współczynnik absorpcji promieni podczerwonych w medium, poddanym ich maturującemu działaniu, a w związku z tym ilość wytwarzanego ciepła była różna.
- c) W przeciwieństwie do badań zawartych w temacie z roku 1951 porównywano wina maturowane z pasteryzowanymi.

Ponieważ, zarówno ogrzewanie w pasteryzatorze, jak też traktowanie promieniami podczerwonymi, są zabiegami obróbki termicznej wina, przeto użytkownicy wykonawców prób posłży w kierunku ustalenia różnic, jakie przejawia produkt zmaturowany podczerwienią oraz spastyzowany.

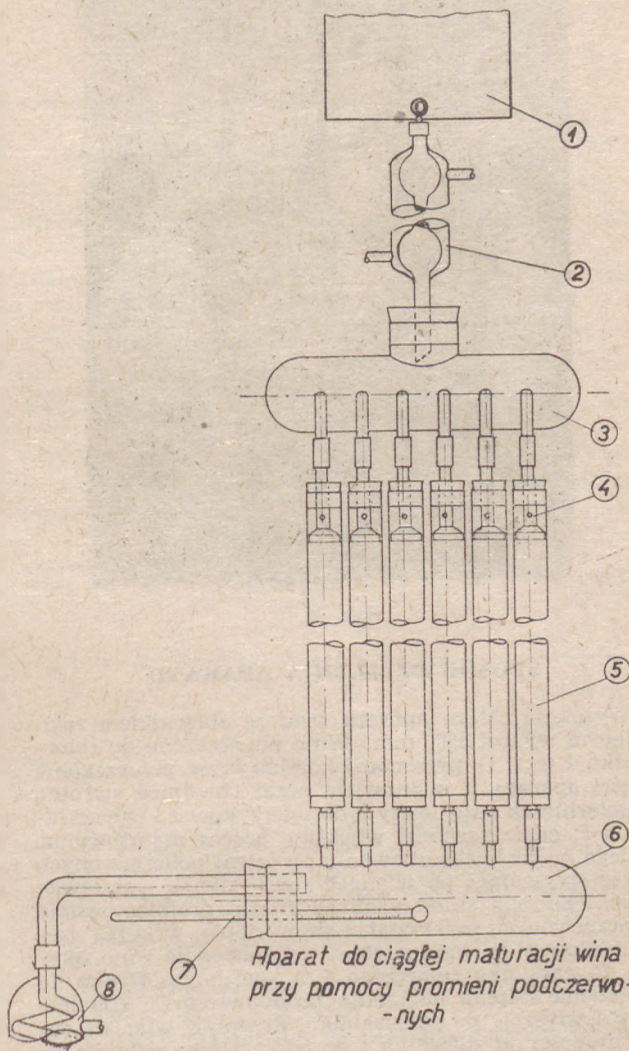
Przedstawione poniżej wyniki doświadczeń są potwierdzeniem, że promienie podczerwone spełniają w jednej operacji podwójne zadanie, a mianowicie jednocześnie przyspieszają dojrzewanie wina i pasteryzują je.

OPIS APARATURY DO MATURACJI CIĄGŁEJ

Na rys. 1. przedstawiono schemat zmontowanej w jednym z zakładów winiarskich półtechnicznej aparatury ciągłej, na której wykonywano próby przyspieszonego dojrzewania win i miodu pitnego.

Badano kolejno wszystkie produkowane w wytwórni asortymenty win, jak również wykonywano do celów doświadczalnych specjalne kupaże, w celu określenia wpływu składników owocowych dojrzonego wina na jakość produktu końcowego, poddanego działaniu promieni podczerwonych. Centralną część aparatury stanowił wążka sześciu rur ze szkła jenajskiego, ustawionych szeregowo w odległościach 1,0 mm jedna od drugiej. Wymiary rur szklanych są następujące: długość 1100 mm, średnica 24/22 mm. Górne części rur połączone są za pomocą talerzyków szklanych ze zbiorniczkiem rozdzielczym, ten zaś łączy się z chłodnicą zwrotną. U góry aparatu znajduje się zbiornik szklany o pojemności 25 l, do którego wlewa się ręcznie, lub wlatcza pompką wino przeznaczone do prób. Między zbiornikiem i chłodnicą zwrotną umieszczono kranik szklany, przy pomocy którego reguluje się ilość wpływającej do aparatu cieczy. Różne gatunki win w różnym stopniu pochłaniają podczerwień i przekształcają ją w energię cieplną, przeto dla uzyskania wymaganej temperatury prowadzenia procesu, równej 70—76°C, należy każdorazowo regulować kranikiem szybkość przepływu. Chłodnica zwrotna pomyślana była, w celu zapobiegania stratom, na wyparowanym alkoholu i składnikach lotnych, jak również miała służyć do regulowania temperatury wlotowej wina przez chłodzenie go wodą. Ustalenie temperatury wlotowej wina miało być pomocne przy sporządzeniu bilansu energetycznego i obliczeniu sprawności urządzenia.

Miedzy chłodnicą zwrotną i wiązką rur znajduje się zbiorniczek rozdzielczy, z którego sześcioma równoległe wmontowanymi rurkami szklanymi spływa wino na talerzyki szklane, a z nich cienką równomiernie rozłożoną warstwą na wewnętrzna powierzchnię rur, które stanowią podstawową część urządzenia. U dołu aparatu zamocowano poziomo złożone naczynko zbiorcze, połączone z chłodnicą węzową. Do pomiaru temperatury nagrzewanego wina służy termometr osadzo-

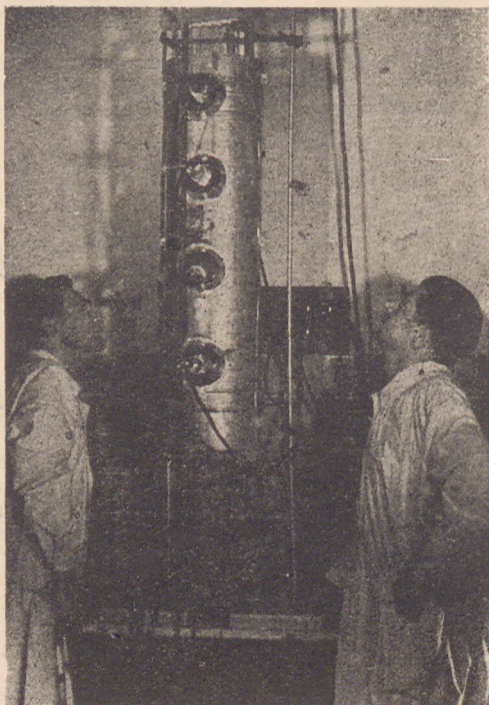


Rys. 1.

ny w naczynku zbiorczym. Wino opuszczające aparat w strefie działania podczerwieni powinno wykazywać temperaturę taką, jaka jest wymagana w procesie pasteryzacji tj. 70—76°C. Chłodnica węzowa schładza wino do temperatury pokojowej, po czym gotowy produkt spływa do odbieralnika.

Część rurowa aparatu zaopatrzona jest w cylindryczną osłonę z blachy pocynkowanej, zaizolowanej płytą azbestową, oraz zewnętrznym płaszczem z blachy żelaznej. Osłona składa się z dwóch części podłużnych, dzięki czemu istnieje możliwość rozmontowywania aparatu i dokonywania koniecznych napraw. W obydwóch częściach składowych cylindrycznej osłony wycięto po 4 okrągłe otwory średnicy 130 mm, do których wstawiono po 4 promienniki podczerwieni typu Pe 250—12, każdy o mocy 250 W. Powierzchnie czołowe baniek promienników podczerwieni osadzone po wewnętrznej stronie otworów walca. Odległości osiowe promienników wzdłuż osi pionowej osłony wynosiły 270 mm, zaś odległości powierzchni czołowej baniek lamp promiennikowych od rur szklanych — 120 mm. Promienniki tkwiące w obu połówkach osłony metalowej rozłożono w taki sposób, by promiennik jednej strony cylindra znajdował się dokładnie w środku między promiennikami strony przeciwległej. Obok aparatu zamontowano na ścianie tabliczkę rozdzielczą z ośmioma kontaktami, dzięki której można dowolnie

włączać lub wyłączać poszczególne promienniki. Na załączonym zdjęciu przedstawiono aparat do maturacji win, widziany z przodu.



Rys. 2.

SPOSÓB DZIAŁANIA APARATU

Wysokość całego aparatu wraz ze zbiornikiem zasilającym wynosi 3800 mm. Wino przefiltrowane do zbiorniczka 1 (rys. 1), przechodzi kolejno przez poszczególne części aparatu, a mianowicie przez chłodnicę zwrotną 2, zbiorniczek rozdzielczy 3 do talerzyków 4 i rur szklanych 5, gdzie zachodzi właściwy proces maturowania. Polega on na zaabsorbowaniu promieni podczerwonych przez spływającą po ścianach rurek cienką warstwę wina. Energia skierowana ze źródła promieniowania podczerwonego przekształca się w ciepło, wskutek czego temperatura wina podnosi się. Następnie wino spływa do naczynka zbiorczego 6 z osadzonym w nim do mierzenia stopnia nagrzania termometrem 7, chłodnicy 8 i wreszcie do odbieralnika. Przepływ wina na całej długości od zbiornika 1 do odbieralnika odbywa się własnym ciężarem dzięki pionowemu ułożeniu całego aparatu.

OPIS PRZEBIEGU PRÓB

Próby obejmowały następujące wina i miody różniące się między sobą typem, kupażem, cechami chemicznymi i organoleptycznymi:

Nr 1.	Miód pitny — trójniak — znak kontrolny	T/m
Nr 2.	Wino czerwone słodkie	T/5
Nr 3.	„ czerwone półsłodkie	T/3
Nr 4.	„ czerwone półsłodkie	T/1
Nr 5.	„ czerwone wytrawne	T/7
Nr 6.	„ białe słodkie	WB/4
Nr 7.	„ białe półsłodkie	WB/12
Nr 8.	„ białe wytrawne	WB/11
Nr 9.	„ białe półwytrawne	WB/13
Nr 10.	„ czerwone słodkie	WC/15
Nr 11.	„ czerwone półsłodkie	WC/14
Nr 12.	„ czerwone wytrawne	WC/16

Najwięcej zainteresowania budziło maturujące działanie podczerwieni na wina czerwone oraz na miód. Wino czerwone wykazuje większy współczynnik absorpcji promieni podczerwonych niż wino białe. Należało również spodziewać się poważniejszych zmian cech jakościowych w zmaturowanych winach słod-

kich o wyższej zawartości alkoholu. Według przewidywań zmiana cech organoleptycznych we wspomnianych gatunkach win wpływać powinna z lepszym powiązaniem się składników, zwłaszcza alkoholu i kwasów, dzięki czemu tworzy się przyjemniejsza dla smaku i węchu kompozycja, z minimalnego skarmelizowania się cukru, jak również z utworzenia się wyczuwalnej smakowo i zapachowo pewnej ilości aromatycznych estrów, charakterystycznych dla win dojrzałych. Zainteresowanie również budził wpływ owocowych składników wyjściowych na zmiany, jakim ulegało wino po poddaniu go działaniu podczerwieni. Dla porównania nagrzewano podczerwienią prócz win kupażowanych wieloskładnikowych również jednoskładnikowe, wytworzone z czarnej jagody lub z jabłek.

Wszystkie wina, których używano do doświadczeń, były bardzo młode, posiadające za sobą przeciętny okres leżakowania równy czterem tygodniom. Do kupażu pobierano wina przepuszczone uprzednio przez filtr płytowy, po czym poddawano je nagrzewaniu podczerwienią. Leżakowania pokupażowego nie stosowano. Wino po przejściu przez aparat przenoszono do butelek, korkowano, lakowano, znakowano i przechowywano w temperaturze 20°C, skąd następnie pobierano do badania chemicznego lub organoleptycznego.

Do prób porównawczych wzięto z każdego gatunku wina po cztery butelki i poddano pasteryzacji wodnej, a następnie skierowano do przechowywania razem z winem zmaturowanym podczerwienią. Pobieranie próbek do badań odbywało się zgodnie z ustalonymi terminami, uwidocznionymi w podanych niżej tabelarycznych zestawieniach.

OMÓWIENIE WYNIKÓW PRÓB

Ocenę organoleptyczną wykonywano komisyjnie, przy czym w skład komisji wchodził fachowiec winiarze z zakładu produkcyjnego. Niezależnie od tego zwołano inną komisję, która dokonała w GIPRIŚ ponownej oceny, opartej na degustacji. Na ogół wszystkie gatunki win uzyskały polepszenie swych cech organoleptycznych, co uwydatniło się szczególnie w winach czerwonych, a zwłaszcza w winie czerwonym słodkim. Miód przeszedł z barwy żółtośłomkowej z odcieniem zielonkawym do koloru nieco pogłębionego, złocistego. Jednocześnie klarowność uległa nieznacznemu pogorszeniu, stwierdzono bardzo delikatną opalescencję. Smak i aromat miodu pitnego zmieniły się bardzo wyraźnie na korzyść, co należy podkreślić, mimo, że komisja degustacyjna zakładowa wyrażała rozbieżne opinie, odnośnie poprawienia jakości tego napoju.

Ucinwiny zmiany smaku i aromatu występowały w pierwszych siedmiu dniach po wykonaniu prób, a następnie ustalał się pewien stan równowagi trwałej, wskutek czego w późniejszym okresie nie zwrócono już zauważyć dalej postępujących przemian jakościowych. Analizy chemiczne nie wniosły do badań poważniejszego materiału, który by upoważniał do wyciągnięcia bardziej przekonujących wniosków. Przecieżnione wyniki oceny chemicznej wykazują, że skład analityczny wina przed i po maturacji jest, ogólnie biorąc, praktycznie ten sam. Nieznaczne różnice, jakie niewątpliwie istnieją, można byłoby dokładniej określić metodami mikro-analitycznymi. Spośród analitycznych ucinwinych wskaźników zaznaczył się jedynie lekki spadek zawartości alkoholu i kwasowości ogólnej w winach nagrzewanych podczerwienią w stosunku do pasteryzowanych. Kwasowość totalna uległa nieznacznej zmianie. Wydajność aparatury, liczona w ilości litrów przepływającego wina na godzinę, jest dla win czerwonych większa, a różnica w stosunku do wina białego dochodzi nawet do 30%.

Dobra izolacja osłony cylindrycznej zwiększa w znacznym stopniu zdolność produkcyjną aparatu do maturacji. W pierwszych próbach osłona pozbawiona była wkładki, sporządzonej z płyty azbestowej, co powodowało, że przelotowość aparatu była prawie dwukrotnie mniejsza w stosunku do prób późniejszych.

Data maturacji podczerwienia: 9.10.52

Znak kontrolny: T/M

Typ wina: miód pitny — trójniak

1. Okres leżakowania — 10 miesięcy
2. Temperatura leżakowanego wina — 18—20°C
3. Sposób klarowania — filtr ramowy
4. Temperatura wina przed nagrzewaniem podczerwienią — 20°C
5. Szybkość przepływu wina w litrach na godzinę — 6,1
6. Temperatura wina w czasie nagrzewania podczerwienią — 67—72°C
7. Temperatura wina po przejściu przez chłodnicę — 18°C
8. Zużycie kWh na litr wina — 0,37
9. Sprawność urządzenia — 0,164
10. Ilość wina użytego do prób w litrach — 15

Wino		Organoleptyczna ocena wina				Wskaźniki chemiczne			
		klarowność	zabarwienie	smak	zapach	Ball	alk.	kw. og. j. k. win.	kw. lot. j. k. oct.
nieogrzewane		dobra	złociste	miodowy	miodowy	9,8	13,6	0,32	0,092
pasteryzowane	po 1 dniu	dobra	bez zmian	łagodniejszy	niedco słabszy	9,9	13,4	0,34	0,094
	po 28 dniach	lekka opalizacja	bez zmian	niezgrany	surowy	9,95	13,4	0,35	0,095
maturowane podczerwienią	po 1 dniu	dobra	złociste głębsze	różnica smakowa znaczna	niedco słabszy lecz zgrany	9,7	13,5	0,34	0,095
	po 7 dniach	dobra	bez zmian	polepszony	bez zmian	9,8	13,4	0,34	0,094
	po 14 dniach	dobra	bez zmian	bez zmian	bez zmian	9,7	13,5	0,37	0,097
	po 21 dniach	lekka opalizacja	bez zmian	polepszenie wyraźnie uchwytnie	zharmonizowany pełniejszy starszy	9,6	13,4	0,38	0,098
	po 28 dniach	—	—	—	—	—	—	—	—

Tablica 2

Data maturacji podczerwienia: 16.9.52

Znak kontrolny: T/3

Typ wina: słodkie czerwone

Owoce wyjściowe:

- a. czarna jagoda — 20%
- b. wiśnia czerwona — 10%
- c. wiśnia czarna — 20%
- d. porzeczka czerwona — 10%
- e. dzika róża — 2%
- f. jeżyna — 18%
- g. jabłka —
- h. tarnina — 10%
- i. porzeczka czarna — 10%
- j. winogrono —

1. Okres leżakowania — 5 tygodni
2. Temperatura leżakowanego wina — 20°C
3. Sposób klarowania — filtr ramowy
4. Temperatura wina przed nagrzewaniem podczerwienią — 20°C
5. Szybkość przepływu wina w litrach na godzinę — 8,7
6. Temperatura wina w czasie nagrzewania podczerwienią — 67—74°C
7. Temperatura wina po przejściu przez chłodnicę — 18°C
8. Zużycie kWh na litr wina — 0,23
9. Sprawność urządzenia — 0,27
10. Ilość wina użytego do prób w litrach — 15

Wino		Organoleptyczna ocena wina				Wskaźniki chemiczne			
		klarowność	zabarwienie	smak	zapach	Ball	alk.	kw. og. j. k. w.	kw. lot. j. k. oct.
nieogrzewane		dobra	czerwonorubinowe	niezharmonizowany	niezharmonizowany	8,2	13,3	0,62	0,11
pasteryzowane	po 1 dniu	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	8,3	13,0	0,63	0,12
	po 28 dniach	bez zmian	bez zmian	łagodniejszy niezharmonizowany	bez zmian	8,3	13,10	0,64	0,11
maturowane podczerwienią	po 1 dniu	dobra	czerwonorubin. jaśniejsze	niema zasadniczych różnic	cokolwiek słabszy	8,4	13,10	0,64	0,11
	po 7 dniach	bez zmian	bez zmian	lepiej zgrany	słabszy lecz zharmonizowany	8,5	13,0	0,62	0,12
	po 14 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	8,3	13,1	0,63	0,13
	po 21 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	8,3	13,2	0,60	0,12
	po 28 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	8,4	13,0	0,60	0,12

Tablica 3

Data maturacji podczerwienia: 11.9.52

Znak kontrolny: T/3

Typ wina: półsłodkie czerwone

Owoce wyjściowe:

- a. czarna jagoda — 30%
 b. wiśnia czerwona — 10%
 c. wiśnia czarna — 5%
 d. porzeczka czerwona — 10%

- e. dzika róża —
 f. jeżyna — 30%

- g. jabłka — 5%
 h. tarnina — 10%
 i. rabarbar —
 j. winogrona —

1. Okres leżakowania — 4 tygodnie
 2. Temperatura leżakowanego wina — 20°C
 3. Sposób klarowania — filtr ramowy
 4. Temperatura wina przed nagrzewaniem podczerwienią — 20°C
 5. Szybkość przepływu wina w litrach na godz. — 10,2
 6. Temperatura wina w czasie nagrzewania podczerwienią — 65—72°C
 7. Temp. wina po przejściu przez chłodnicę — 18°C
 8. Zużycie kWh na litr wina — 0,19
 9. Sprawność urządzenia — 0,32
 10. Ilość wina użytego do prób w litrach — 15

Wino		Organoleptyczna ocena wina				Wskaźniki chemiczne			
		klarowność	zabarwienie	smak	zapach	Ball	alk.	kw. og. j. k. w.	kw. lot. j. k. oct.
nieogrzewane		dobra	czerwonorubinowe	niezharmonizowany	niezharmonizowany	6,2	11,8	0,67	0,16
pasteryzowane	po 1 dniu	bez zmian	bez zmian	łagodniejszy niezharmonizowany	bez zmian	6,3	11,6	0,66	0,15
	po 28 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	6,2	11,6	0,69	0,16
maturowane podczerwienią	po 1 dniu	bez zmian	czerwonorubin. jaśniejsze	łagodniejszy pełniejszy	bez zmian	5,9	11,5	0,64	0,17
	po 7 dniach	bez zmian	bez zmian	pełniejszy	słabszy lecz zbukietowany	6,2	11,6	0,65	0,17
	po 14 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	6,0	11,5	0,65	0,17
	po 21 dniach	—	—	—	—	—	—	—	—
	po 28 dniach	dobra	rubinowoczerwone jaśniejsze	zharmonizowany	zharmonizowany	6,0	11,5	0,65	0,17

Tablica 4

Data maturacji podczerwienia: 9.9.52

Znak kontrolny: T/1

Typ wina: półsłodkie czerwone

Owoce wyjściowe:

- a. czarna jagoda — 20%
 b. wiśnia czerwona — 20%
 c. wiśnia czarna — 10%
 d. porzeczka czerwona — 10%

- e. dzika róża — 5%
 f. agrest —

- g. jabłka — 5%
 h. tarnina — 3%
 i. jeżyna — 20%
 j. porzeczka czarna — 7%

1. Okres leżakowania — 4 tygodnie
 2. Temperatura leżakowanego wina — 20°C
 3. Sposób klarowania — filtr ramowy
 4. Temperatura wina przed nagrzewaniem podczerwienią — 20°C
 5. Szybkość przepływu wina w litrach na godzinę — 9
 6. Temperatura wina w czasie nagrzewania podczerwienią — 70—78°C
 7. Temp. wina po przejściu przez chłodnicę — 18°C
 8. Zużycie kWh na litr wina — 0,22
 9. Sprawność urządzenia — 0,28
 10. Ilość wina użytego do prób w litrach — 15

Wino		Organoleptyczna ocena wina				Wskaźniki chemiczne			
		klarowność	zabarwienie	smak	zapach	Ball	alk.	kw. og. j. k. w.	kw. lot. j. k. oct.
nieogrzewane		dobra	rubinowoczerwone	niezharmonizowany	niezharmonizowany	6,0	12,4	0,72	0,12
pasteryzowane	po 1 dniu	bez zm.	bez zm.	łagodniejszy niezharmonizowany	bez zm.	6,2	12,1	0,73	0,13
	po 28 dniach	bez zm.	bez zm.	bez zm.	bez zm.	6,2	11,9	0,73	0,13
maturowane podczerwienią	po 1 dniu	bez zm.	jaśniejsze	bardziej zharmonizowany	bardziej zbukietowany	6,1	12,0	0,72	0,14
	po 7 dniach	—	—	—	—	—	—	—	—
	po 14 dniach	dobra	jaśniejsze	zharmonizowany	zharmonizowany	6,2	12,0	0,70	0,14
	po 21 dniach	—	—	—	—	—	—	—	—
	po 28 dniach	bez zm.	bez zm.	bez zm.	bez zm.	6,2	11,8	0,70	0,14

Tablica 5

Data maturacji podczerwienia: 7.10.52

Znak kontrolny: T/7

Typ wina: wytrawne czerwone

Owoce wyjściowe:

- a. czarna jagoda — 100%
b. wiśnia czerwona —
c. wiśnia czarna —
d. porzeczka czerwona —

- e. dzika róża —
f. agrest —

- g. jabłka —
h. tarnina —
i. rabarbar —
j. winogrono —

- Okres leżakowania — 4 tygodnie
- Temperatura leżakowanego wina — 20°C
- Sposób klarowania — filtr ramowy
- Temperatura wina przed nagrzewaniem podczerwienią — 20°C
- Szybkość przepływu wina w litrach na godz. — 9
- Temperatura wina w czasie nagrzewania podczerwienią — 67—72°C
- Temp. wina po przejściu przez chłodnicę — 18°C
- Zużycie kWh na litr wina — 0,22
- Sprawność urządzenia — 0,28
- Ilość wina użytego do prób w litrach — 15

Wino		Organoleptyczna ocena wina				Wskaźniki chemiczne			
		klarowność	zabarwienie	smak	zapach	Ball	alk.	kw. og. j. k. w.	kw. ot. j. k. oct.
nieogrzewane		dobra	czerwono-rubinowe	surowy, kwasowość zanadto podkreślona	surowy	0,60	11,4	0,85	0,077
pasteryzowane	po 1 dniu	dobra	bez zmian	bez zmian	bez zmian	0,65	11,3	0,86	0,083
	po 28 dniach	bez zmian	bez zmian	łagodniejsze	bez zmian	0,60	11,35	0,87	0,085
maturowane podczerwienią	po 1 dniu	bez zmian	czerwonorubino-we jaśniejsze	łagodniejszy od pasteryzowanego	bez zmian	0,66	11,2	0,84	0,080
	po 7 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	0,64	11,15	0,82	0,081
	po 14 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	0,65	11,10	0,80	0,082
	po 21 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	0,65	11,25	0,80	0,082
	po 28 dniach	—	—	—	—	—	—	—	—

Tablica 6

Data maturacji podczerwienia: 20.9.52

Znak kontrolny: WB/4

Typ wina: słodkie białe

Owoce wyjściowe:

- a. czarna jagoda — 1%
b. wiśnia czerwona —
c. wiśnia czarna —
d. porzeczka czerwona —

- e. dzika róża — 5%
f. agrest — 18%

- g. jabłka — 70%
h. tarnina — 1%
i. rabarbar — 5%
j. winogrono —

- Okres leżakowania — 2 miesiące
- Temperatura leżakowanego wina — 20°C
- Sposób klarowania — nieklarowane
- Temperatura wina przed nagrzewaniem podczerwienią — 18°C
- Szybkość przepływu wina w litrach na godz. — 6,45
- Temperatura wina w czasie nagrzewania podczerwienią — 65—70°C
- Temp. wina po przejściu przez chłodnicę — 18°C
- Zużycie kWh na litr wina — 0,31
- Sprawność urządzenia — 0,18
- Ilość wina użytego do prób w litrach — 15

Wino		Organoleptyczna ocena wina				Wskaźniki chemiczne			
		klarowność	zabarwienie	smak	zapach	Ball	alk.	kw. og. j. k. win.	kw. lot. j. k. oct.
nieogrzewane		słaba	zółtooranżowe	niezharmonizowany	niezharmonizowany	10,2	11,3	0,76	0,073
pasteryzowane	po 1 dniu	słaba	bez zmian	łagodniejszy od nieogrzewanego	bez zmian	10,2	11,3	0,76	0,073
	po 28 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	—	—	—	—
naturowane podczerwienią	po 1 dniu	bez zmian	zółtooranżowe głębsze	przyjemniejszy zbukietowany	słabszy lecz zharmonizowany	10,2	11,2	0,62	0,098
	po 7 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	10,2	11,2	0,63	0,098
	po 14 dniach	—	—	—	—	—	—	—	—
	po 21 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	10,5	10,6	0,62	0,096
	po 28 dniach	opalizująca	bez zmian	zbukietowany	zharmonizowany	10,2	10,6	0,70	0,096

Data maturacji podczerwieni: 14.10.52

Znak kontrolny: WB/12

Typ wina: półsłodkie białe

Owoce wyjściowe:

- a. czarna jagoda —
- b. wiśnia czerwona —
- c. wiśnia czarna —
- d. porzeczka czerwona —

- e. dzika róża —
- f. agrest — 10%

- g. jabłka — 85%
- h. tarnina — 0,5%
- i. rabarbar — 45%
- j. winogrono —

1. Okres leżakowania — 4 tygodnie
2. Temperatura leżakowanego wina — 16°C
3. Sposób klarowania — filtr ramowy
4. Temperatura wina przed nagrzewaniem podczerwienią — 17°C
5. Szybkość przepływu wina w litrach na godz. — 8,4
6. Temperatura wina w czasie nagrzewania podczerwienią — 65—70°C
7. Temp. wina po przejściu przez chłodnicę — 17°C
8. Zużycie kWh na litr wina — 0,23
9. Sprawność urządzenia — 0,25
10. Ilość wina użytego do prób w litrach — 15

Wino		Organoleptyczna ocena wina				Wskaźniki chemiczne			
		klarowność	zabarwienie	smak	zapach	Ball	alk.	kw. og. j. k. w.	kw. lot. j. k. oct.
nieogrzewane		słaba	żółtooranżowe	niezharmonizowany	niezharmonizowany	5,5	12,7	0,58	0,080
pasteryzowane	po 1 dniu	bez zmian	bez zmian	łagodniejszy	bez zmian	5,6	12,7	0,60	0,080
	po 28 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	5,6	12,6	0,58	0,084
maturowane podczerwienią	po 1 dniu	bez zmian	pogłębione	pełniejszy, łagodniejszy	osłabiony lecz bardziej zbukietowany	5,5	12,7	0,59	0,099
	po 7 dniach	opalizująca	bez zmian	bez zmian	bez zmian	5,7	12,6	0,58	0,10
	po 14 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	5,5	12,6	0,58	0,11
	po 21 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	5,6	12,5	0,57	0,11
	po 28 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	5,6	12,7	0,56	0,105

Tablica 8

Data maturacji podczerwieni: 14.10.52

Znak kontrolny: WB/13

Typ wina: półwytrawne białe

Owoce wyjściowe:

- a. czarna jagoda —
- b. wiśnia czerwona —
- c. wiśnia czarna —
- d. porzeczka czerwona —

- e. dzika róża —
- f. agrest —

- g. jabłka — 100%
- h. tarnina —
- i. rabarbar —
- j. winogrono —

1. Okres leżakowania — 3 miesiące
2. Temperatura leżakowanego wina — 15—18°C
3. Sposób klarowania — filtr ramowy
4. Temperatura wina przed nagrzewaniem podczerwienią — 17°C
5. Szybkość przepływu wina w litrach na godz. — 8,7
6. Temperatura wina w czasie nagrzewania podczerwienią — 65—70°C
7. Temp. wina po przejściu przez chłodnicę — 17°C
8. Zużycie kWh na litr wina — 0,23
9. Sprawność urządzenia — 0,25
10. Ilość wina użytego do prób w litrach — 15

Wino		Organoleptyczna ocena wina				Wskaźniki chemiczne			
		klarowność	zabarwienie	smak	zapach	Ball	alk.	kw. og. j. k. w.	kw. lot. j. k. oct.
nieogrzewane		dobra	słomkowożółte	surowy, niezharmonizowany	niezharmonizowany, owocowy	2,6	10,9	0,42	0,082
pasteryzowane	po 1 dniu	dobra	bez zmian	łagodniejszy, niż przed pasteryzacją	bez zmian	2,7	11,1	0,44	0,080
	po 28 dniach	dobra	bez zmian	bez zmian	bez zmian	2,6	11,0	0,44	0,072
maturowane podczerwienią	po 1 dniu	dobra	pogłębione	bardziej zharmonizowany	bez zmian	2,7	11,1	0,43	0,075
	po 7 dniach	dobra	bez zmian	bez zmian	słabszy, lecz zbukietowany	2,7	11,0	0,44	0,073
	po 14 dniach	słaba	bez zmian	bez zmian	bez zmian	2,5	11,0	0,44	0,073
	po 21 dniach	słaba	bez zmian	bez zmian	bez zmian	2,6	10,9	0,42	0,073
	po 28 dniach	słaba	bez zmian	bez zmian	bez zmian	2,7	11,0	0,43	0,075

Data maturacji podczerwienia: 14.10.52

Znak kontrolny: WB/11

Typ wina: wytrawne białe

Owoce wyjściowe:

- a. czarna jagoda —
b. wiśnia czerwona —
c. wiśnia czarna —
d. porzeczka czerwona —

- e. dzika róża —
f. agrest —

- g. jabłka — 100%
h. tarnina —
i. rabarbar —
j. winogrona —

- Okres leżakowania — 4 tygodnie
- Temperatura leżakowanego wina — do 16°C
- Sposób klarowania — filtr ramowy
- Temperatura wina przed nagrzewaniem podczerwienią — 17°C
- Szybkość przepływu wina w litrach na godz. — 8,7
- Temperatura wina w czasie nagrzewania podczerwienią — 65—70°C
- Temp. wina po przejściu przez chłodnicę — 17°C
- Zużycie kWh na litr wina — 0,23
- Sprawność urządzenia — 0,25
- Ilość wina użytego do prób w litrach — 15

Wino		Organoleptyczna ocena wina				Wskaźniki chemiczne			
		klarowność	zabarwienie	smak	zapach	Ball	alk.	kw. og. j. k. w.	kw. lot. j. k. oct.
nieogrzewane		dobra	słomkowo-żółte	surowy, niezharmonizowany	owocowy	0,0	10,8	0,53	0,071
pasteryzowane	po 1 dniu	bez zmian	bez zmian	niedogodniejszy	bez zmian	0,0	10,8	0,54	0,072
	po 28 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	0,0	10,9	0,54	0,071
maturowane podczerwienią	po 1 dniu	bez zmian	bez zmian	łagodniejszy bardziej zharmonizowany	bardziej zharmonizowany	0,1	10,8	0,53	0,078
	po 7 dniach	opalizująca	pogłębione	bez zmian	bez zmian	0,1	10,8	0,53	0,080
	po 14 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	0,2	10,7	0,52	0,082
	po 21 dniach	—	—	—	—	—	—	—	—
	po 28 dniach	opalizująca	pogłębione	zharmonizowany	bez zmian	0,2	10,7	0,52	0,080

Tablica 10

Data maturacji podczerwienia: 15.10.52

Znak kontrolny: WC/15

Typ wina: czerwone słodkie

Owoce wyjściowe:

- a. czarna jagoda — 20%
b. wiśnia czerwona — 30%
c. wiśnia czarna — 20%
d. porzeczka czerwona — 5%

- e. dzika róża —
f. jeżyna — 23%
g. jabłka —
h. tarnina —
i. rabarbar — 2%
j. winogrono —

- Okres leżakowania — 2 miesiące
- Temperatura leżakowanego wina — do 16°C
- Sposób klarowania — filtr ramowy
- Temperatura wina przed nagrzewaniem podczerwienią — 17°C
- Szybkość przepływu wina w litrach na godz. — 10,1
- Temp. wina w czasie nagrzewania — 65—70°C
- Temp. wina po przejściu przez chłodnicę — 17°C
- Zużycie kWh na litr wina — 0,2
- Sprawność urządzenia — 0,29
- Ilość wina użytego do prób w litrach — 15

U w a g a. Wino poddano nagrzewaniu podczerwienią po uprzednim uszczelnieniu aparatury azbestem.

Wino		Organoleptyczna ocena wina				Wskaźniki chemiczne			
		klarowność	zabarwienie	smak	zapach	Ball	alk.	kw. og. j. k. w.	kw. lot. j. k. oct.
nieogrzewane		dobra	czerwonorubin.	niezharmonizowany surowy	niezharmonizowany	8,5	13,4	0,67	0,10
pasteryzowane	po 1 dniu	bez zmian	bez zmian	łagodniejszy	bez zmian	8,5	13,5	0,66	0,10
	po 28 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	8,4	13,4	0,66	0,11
maturowane podczerwienią	po 1 dniu	bez zmian	rubinowoczerwone jaśniejsze	bardziej zharmonizowany	bez zmian	8,5	13,3	0,65	0,13
	po 7 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	przyjemniejszy, zbukietowany	—	—	—	—
	po 14 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	8,4	13,3	0,64	0,13
	po 21 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	8,5	13,4	0,64	0,12
	po 28 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	8,4	13,3	0,64	0,13

Data maturacji podczerwieni: 15.10.52

Znak kontrolny: WC/14

Owoce wyjściowe:

- a. czarna jagoda — 20%
b. wiśnia czerwona — 40%
c. wiśnia czarna — 30%
d. porzeczka czerwona —

- e. dzika róża —
f. jeżyna — 10%

- g. jabłka —
h. tarnina
i. rabarbar —
j. winogrona —

Typ wina: półsłodkie czerwone

- Okres leżakowania — 6 tygodni
- Temperatura leżakowanego wina — do 16°C
- Sposób klarowania — filtr Aryston
- Temperatura wina przed nagrzewaniem podczerwieni — 17°C
- Szybkość przepływu wina w litrach na godz. — 10,4
- Temperatura wina w czasie nagrzewania podczerwieni — 65—70°C
- Temp. wina po przejściu przez chłodnicę — 17°C
- Zużycie kWh na litr wina — 0,19
- Sprawność urządzenia — 0,30
- Ilość wina użytego do prób w litrach — 15

U w a g a. Wino poddano nagrzewaniu podczerwieni po uprzednim uszczelnieniu aparatury azbestem.

Wino		Organoleptyczna ocena wina				Wskaźniki chemiczne			
		klarowność	zabarwienie	smak	zapach	Ball	alk.	kw. og. j. k. w.	kw. lot. j. k. oct.
nieogrzewane		dobra	czerwono-rubinowe	wiśniowy	wiśniowy	5,8	12,6	0,59	0,049
pasteryzo- wane	po 1 dniu	bez zmian	bez zmian	niedogodniejszy lecz surowy	bez zmian	5,7	12,7	0,60	0,049
	po 28 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	5,8	12,5	0,60	0,048
maturowane podczerwieni	po 1 dniu	bez zmian	jaśniejsze	łagodniejszy, bar- dziej zharmonizowa- ny	osłabiony lecz przyjemniejszy	5,7	12,6	0,59	0,051
	po 7 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	5,7	12,5	0,58	0,052
	po 14 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	—	—	—	—
	po 21 dniach	—	—	—	—	—	—	—	—
	po 28 dniach	dobra	bez zmian	zharmonizowany	bez zmian	5,6	12,4	0,58	0,052

Tablica 12

Data maturacji podczerwieni: 17.10.52

Znak kontrolny: WC/16

Owoce wyjściowe:

- a. czarna jagoda — 100%
b. wiśnia czerwona —
c. wiśnia czarna —
d. porzeczka czerwona —

- e. dzika róża —
f. agrest —

- g. jabłka —
h. tarnina —
i. rabarbar —
j. winogrona —

Typ wina: wytrawne czerwone

- Okres leżakowania — 4 tygodnie
- Temperatura leżakowanego wina — do 16°C
- Sposób klarowania — filtr ramowy
- Temperatura wina przed nagrzewaniem podczerwieni — 17°C
- Szybkość przepływu wina w litrach na godz. — 11
- Temperatura wina w czasie nagrzewania podczerwieni 65—70°C
- Temp. wina po przejściu przez chłodnicę — 17°C
- Zużycie kWh na litr wina — 0,185
- Sprawność aparatury — 0,31
- Ilość wina użytego do prób w litrach — 15

U w a g a. Wino poddano nagrzewaniu podczerwieni po uprzednim dokładnym oślonięciu aparatury azbestem.

Wino		Organoleptyczna ocena wina				Wskaźniki chemiczne			
		klarowność	zabarwienie	smak	zapach	Ball	alk.	kw. og. j. k. w.	kw. lot. j. k. oct.
nieogrzewane		dobra	czerwono-rubinowe	niezharmonizowa- ny	wiśniowy	0,62	11,4	0,68	0,078
pasteryzo- wane	po 1 dniu	bez zmian	bez zmian	łagodniejszy od surowego	bez zmian	0,61	11,35	0,67	0,077
	po 28 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	0,64	11,2	0,68	0,077
maturowane podczerwieni	po 1 dniu	bez zmian	jaśniejsze	złagodzony, zbukietowany	słabszy	0,63	11,2	0,67	0,085
	po 7 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	0,62	11,3	0,68	0,084
	po 14 dniach	—	—	—	—	—	—	—	—
	po 21 dniach	dobra	bez zmian	zbukietowany	zbukietowany	0,63	11,3	0,67	0,085
	po 28 dniach	bez zmian	bez zmian	bez zmian	bez zmian	0,64	11,3	0,65	0,085

Komisja złożona z fachowców winiarskich CZPOW i GIPRIS, dokonała oceny organoleptycznej różnych gatunków win i miodu pitnego, zmaturowanych na opisanym aparacie. Wyniki przedstawione zostały poniżej.

1. Miód pitny — trójniak T/M maturowany podczerwienią:

klarowność: lekka opalizacja,
barwa: pełniejsza złocista w stosunku do pasteryzowanego,
smak: wyraźnie uchwytnie polepszenie smaku. W próbce pasteryzowanej elementy smakowe niezgrane,
zapach: cokolwiek osłabiony, lecz pełniejszy, więcej zgrany, starszy, zbukietowany.

2. Wino czerwone półsłodkie T/1 maturowane podczerwienią:

klarowność: dobra bez zasadniczych zmian w stosunku do pasteryzowanego,
barwa: nieco jaśniejsza,
smak: łagodniejszy i zharmonizowany. Występująca goryczka zostaje stuszowana. Wyczuwalny wzrost kwasowości,
zapach: lepiej powiązany. Różnice między pasteryzowanym a maturowanym słabiej zaakcentowane niż w miodzie pitnym.

3. Wino czerwone półsłodkie T/2 maturowane podczerwienią:

klarowność: dobra,
barwa: lekko rozjaśnienie,
smak: okrągłszy, łagodniejszy. Charakter surowy wina na pasteryzowanego lekko zatuszowany.
Różnice zdań co do wyższości smakowej wina maturowanego.

zapach: osłabiony. Różnice zdań co do wyższości aromatu wina maturowanego.

4. Wino czerwone półsłodkie T/3 maturowane podczerwienią:

klarowność: lekka opalizacja słabo zaakcentowana,
barwa: lekko rozjaśnienie z przejściem w kolor pomarańczowy,
smak: różnica na korzyść maturowanego uchwytna,
zapach: pełniejszy i silniejszy o jeden ton od pasteryzowanego. Odchylenia niewielkie, lecz uchwytnie.

5. Wino białe słodkie WB/5 (kupażowane) maturowane podczerwienią:

klarowność: opalizacja większa niż w pasteryzowanym,
barwa: lekko pogłębienie żółtooranżowej,
smak: zharmonizowany, przyjemniejszy,
zapach: nieco słabszy, lecz bardziej zharmonizowany, tworzy bukiet. W pasteryzowanej próbce wyczuwa się smak rabarbaru i słodczy niezharmonizowaną, nie tworzy bukietu.

6. Wino białe wytrawne WB/11 maturowane podczerwienią:

klarowność: opalizująca, ale niezmienną w stosunku do pasteryzowanego,
barwa: słomkowożółta, nieco pogłębiona,
smak: stracił na ostrości i surowości,
zapach: podobnie jak smak stracił na ostrości i surowości.

7. Wino białe półsłodkie WB/12 maturowane podczerwienią: Ocena analogiczna jak pod 6.

8. Wino czerwone wytrawne T/7 maturowane podczerwienią:

klarowność: lekka opalizacja,
barwa: nieco jaśniejsza,
smak: łagodniejszy, bardziej zharmonizowany, w pasteryzowanym intensywniejszy z wybijającym się posmakiem czarnej jagody.

9. Wino czerwone słodkie T/8 maturowane podczerwienią:

klarowność: lekko opalizująca,
barwa: lekko rozjaśnienie z przejściem w oranż,
smak: w cechach smakowych nie wybijają się wielka różnica, jest nieco więcej zgrany,
zapach: różnica w zapachu stosunkowo niewielka, aromat cokolwiek słabszy w stosunku do pasteryzowanego, ale pełniejszy. W pasteryzowanym winie wybijają się raczej słodczy.

1. Opisane urządzenie do przyspieszonego dojrzewania wina i miodu pitnego za pomocą promieni podczerwonych, czyni zadość przewidywaniom i można je uważać za aparat pracujący w sposób ciągły na skalę półtechniczną. Wydajność jego dochodzi do 264 l na dobę.

2. Wyniki oceny organoleptycznej są na ogół biorąc, przybliżone do stwierdzonych w pracy z roku ubiegłego. Najsilniej zaznaczają się zmiany na korzyść w miodzie, winach czerwonych, zwłaszcza słodkich i w winie białym słodkim, w mniejszym zaś stopniu w winach białych wytrawnych i półsłodkich. Miód pogłębia barwę i odcień zielonkawy zanika i przechodzi w złocisty. Smak i aromat ulegają bardzo wyraźnej zmianie, stają się dojrzałe i lepsze. Klarowność w nieznacznym stopniu pogarsza się, wykazując bardzo słabą opalizację.

Wina czerwone uzyskują lekki odcień oranżowy, charakterystyczny dla produktu dojrzałego. Smak poprawia się rozmaicie w zależności od typu i kupażu. Wina słodkie po zmaturowaniu wykazują lekki posmak skarmelizowania, analogicznie do win maderyzowanych. Aromat nabiera cech subtelniejszych, staje się bardziej zharmonizowany. Klarowność nieznacznie zmienia się na gorsze, lecz w mniejszym stopniu niż przy miodzie pitnym.

Cechy organoleptyczne win białych, zwłaszcza wytrawnych, zmieniają się mniej wyraźnie, niż w typach opisanych powyżej.

3. Zainstalowany aparat może służyć do maderyzowania win. Korzyści tej metody maderyzowania są wielorakie. Aparat zajmuje bardzo niewiele miejsca, a wydajność posiada bardzo dużą bez szkody dla wykonywanych w tym samym lokalu analiz kontroli produkcji. Jak już uprzednio wspomniano, maderyzacja w beczkach wiąże się z dużymi stratami alkoholu i wina, zaś w aparacie do maturacji żadnych strat nie będzie.

4. Maturacja wina podczerwienią jest ekonomiczną metodą dojrzewania i jednocześnie pasteryzowania. Zużycie energii elektrycznej wynosi około 0,2 kWh/l wina. Według zaczerpniętych danych koszt pasteryzacji 1 l wina, nie licząc robocizny, wynosi 26 gr, podczas gdy koszt energii zużytej na zmaturowanie i pasteryzowanie 1 litra wynosi 0,2 kWh · 70 gr/kWh = 14 gr, czyli jest prawie dwa razy mniejszy.

5. Sprawność urządzenia grzejnego aparatu jest wprawdzie niezła, jednak istnieje możliwość jej podniesienia do prawie 50% w stosunku do obecnej. Wino wpływające do aparatu ma średnią temperaturę około 15°C. Zagrzanie następuje do 75°C, czyli doprowadza się ok. 60 kcal, na każdy litr maturowanego wina. Sprawność urządzenia wynosi średnio $60 : 860 = 0,35$.

Dobrze rozwiązane technicznie za pomocą promieni podczerwonych urządzenia grzejne powinny mieć współczynnik sprawności wyższy, wahający się w granicach 0,5—0,6.

6. Urządzenie do maturacji win podczerwienią mogłoby okazać się szczególnie przydatne do win beczkowych. Pierwszą tego rodzaju próbę wykonano w Zakładzie w Tymbarku, gdzie napełniono winem beczkę o pojemności 70 l, wyprawioną od wewnątrz okocimską wykładziną piwowarską. Po dwumiesięcznym okresie przechowywania nie zdołano stwierdzić jakichkolwiek oznak psucia się i zapoczątkowanej fermentacji.

UWAGI KOŃCOWE

1. Należy przebudować istniejący aparat opisany powyżej. Najlepszym rozwiązaniem wydaje się ułożenie rur szklanych nie szeregowo, lecz centrycznie. Każda z rur powinna posiadać drugą włożoną w nią, o tej samej w przybliżeniu długości, lecz innej średnicy, tj. mniejszej o 2,0—1,0 mm. Rury powinny być połączone ze sobą w taki sposób, by wino wpływało do rury środkowej, a z niej do przestrzeni między rurami. Podczerwień będzie padać na warstwę wina między rurami, zaś część promieniowania przepuszczona przez pierwszą warstwę wejdzie do słupa środkowego cieczy, gdzie nastąpi absorpcja i zamiana na ciepło. Przy takim rozwiązaniu współczynnik wykorzystania energii powinien być znacznie lepszy, a straty ciepła minimalne.

2. W przemyśle winiarskim zaczyna aktualizować się zagadnienie produkcji wina beczkowego. Opisana metoda maturacji nadaje się znacznie lepiej do produkcji wina w beczkach niż butelkowanego.

3. Należy z kolei rozważyć sposób napełniania beczek, by przy przejściu wina z aparatu maturującego do beczki nie spowodować zakażenia bakteryjnego. Możliwe, że obciąż pod zmniejszonym ciśnieniem lub przez aparat izobarometryczny okaże się pomocny w rozwiązaniu tej sprawy.

4. Umieszczenie lamp promieniowania nadfioletowego na odcinku produkcyjnym między wylotem aparatu do maturacji i odbieralnikiem stworzyć powinno warunki sterylne i zabezpieczyć produkt przed możliwo-

ścią zakażenia bakteryjnego. Powiązanie działania podcierwieni i nadfioletu przy sztucznym starzeniu wina poruszane było w fachowej literaturze zagranicznej.

W zakończeniu podkreślić należy współudział inż. A. Rogozińskiego z PZPOW w Tymbarku w zmontowaniu aparatury i zorganizowaniu prób maturacji. Ob. Jan Puchała, kierownik winiarni w Tymbarku, udzielał wykonawcom prób w ciągu całego okresu badań bardzo wydatnej pomocy przez dostarczanie wina, sporządzanie kupaży i kontrolę pracy aparatu. Ob. mgr Olimpia Skiba wykonała serię doświadczeń na aparacie, a oprócz tego przeprowadziła badania analityczne prób wina.

LITERATURA

1. Deriberé M.: Les applications pratiques de rayons infrarouges. Paris 1947.
2. Frołow-Bagrejew A. M.: Chimja wina. Moskwa 1950.
3. Chotodowskaja R. S.: Nagrew infrakrasnym izluczeniem. Gosenergoizdat 1945.
4. Manders Th. J. J. A.: Infra rood Stralers. Amsterdam 1948.

5. Garber H. J., Tiller F. H.: Infrared radiant heating. Industrial and engineering chemistry. March 1950.
6. Łykw A. W.: Tieoria suszki. Gosenergoizdat 1950.
7. Łurie M. J.: Suszilnoje dieło. 1948.
8. Pijanowski E.: Zarys technologii winiarstwa. PWT Warszawa 1950.
9. Elektrotehniski Vestnik Nr 8—9 1948.
10. Electricité 1947.

СОДЕРЖАНИЕ

Исследовано влияние инфракрасного излучения на искусственное созревание вина разного качества и питного мёда.

Опыты велись на полутехническом аппарате, производительность которого приблизительно 250 л

в сутки. Оценка качества производилась сравнением органолептических свойств и химических указателей вина нагреваемого инфракрасными лучами и пастеризованного.

RESUMÉ

On a examiné l'influence de la radiation infrarouge sur la maturation artificielle de diverses qualités de vin et de miel. Les épreuves ont été effectuées avec un appareil semi-technique au rendement de 250 lts par jour.

L'évaluation de la qualité consistait en comparaison des propriétés organoleptiques et des indices chimiques du vin traité par la radiation infrarouge avec le vin pasteurisé.