

**LATVIJAS LAUKSAIMNIECĪBAS UNIVERSITĀTE**  
**Pārtikas tehnoloģijas fakultāte**  
**Pārtikas tehnoloģijas katedra**

**ANTIOKSIDANTU DINAMIKA IESALA UN ALUS RAŽOŠANĀ**

*Mg. cib. hyg.*

**Ilona Dabiņa-Bicka**

**Promocijas darbs**  
**inženierzinātņu doktora zinātniskā grāda iegūšanai**  
**pārtikas zinātnes nozarē**



**VPP Nr. 08-VP-9-9**

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Promocijas darba izstrāde līdzfinansēta no Eiropas Savienības Sociālā fonda un Valsts pētījumu programmas līdzekļiem.

Promocijas darba vadītāja: profesore *Dr. sc. ing.* Daina Kārklīņa  
Promocijas darba konsultante: vadošā pētniece *Dr. sc. ing.* Zanda Krūma

**Jelgava**  
**2013**

## ANOTĀCIJA

Ilonas Dabiņas-Bickas promocijas darbs „Antioksidantu dinamika iesala un alus ražošanā” izstrādāts laika posmā no 2009. gada līdz 2012. gadam Latvijas Lauksaimniecības universitātes Pārtikas tehnoloģijas fakultātes Iepakojuma materiālu īpašību izpētes, Analītiskās ķīmijas un Mikrobioloģijas laboratorijās, Agronomisko analīžu zinātniskajā laboratorijā, Latvijas Universitātes Bioloģijas institūtā.

Promocijas darba **pētījuma objekts** ir Latvijā audzētas plēkšņaino miežu šķirnes: ‘Class’, ‘Roland’ un Latvijā selekcionētas un audzētas kailgraudu miežu šķirnes vai līnijas: ‘PR–3528’ (Irbe), ‘PR–L-400’, ‘PR–3537’ un ‘PR–3475’.

**Promocijas darba hipotēze** – plēkšņaino un kailgraudu miežu šķirnes un līnijas nosaka alū esošo endogēno antioksidantu (fenolu, C un E vitamīnu) saturu, kas variē izmantoto tehnoloģisko procesu ietekmē, iegūstot iesalu un alu.

**Promocijas darba mērķis** ir izpētīt kailgraudu un plēkšņaino miežu graudos esošo antioksidantu dinamiku, gatavojot iesalu un alu.

Darba mērķa sasniegšanai izvirzīti šādi **uzdevumi**:

- 1) noteikt un salīdzināt plēkšņaino un kailgraudu miežu graudu fizikāli-ķīmiskos rādītājus un to atbilstību alus ražošanas izejvielu kvalitātes prasībām,
- 2) analizēt jauno Latvijā selekcionēto kailgraudu miežu līniju un šķirnes piemērotību iesala un alus ražošanai, lietojot tradicionālas tehnoloģijas,
- 3) noteikt endogēno antioksidantu – fenolu, C un E vitamīnu – saturu un to izmaiņas tehnoloģiskajos etapos: mieži – iesals, iesals – misa, misa – alus,
- 4) pētīt antiradikālās aktivitātes un kopējo fenolu satura dinamiku tehnoloģiskajos etapos: mieži – iesals, iesals – misa, misa – alus,
- 5) veikt alus ražošanas tehnoloģisko etapu izvērtējumu endogēno antioksidantu saglabāšanai produktā,
- 6) identificēt antiradikālās aktivitātes, kopējo un atsevišķo fenolu, E un C vitamīnu savstarpējo mijiedarbību alus gatavošanā,
- 7) klasificēt komerciāli ražotos un pētījumā sagatavotos alus paraugus pēc pamatrādītājiem un fenolu savienojumu satura.

Darbs strukturēts trīs nodaļās.

**1. nodaļa.** Miežu raksturojums, ražošanas un patēriņa apjomi Latvijā un pasaulē. Miežu fizikāli-ķīmiskie un antioksidatīvie rādītāji, to izmaiņas pēc miežu uzglabāšanas un tehnoloģiskās pārstrādes laikā. Miežos esošo antioksidantu raksturojums. Tehnoloģiskā etapu mieži – iesals – misa – alus izvērtējums. Antioksidantu kvantitatīvās un kvalitatīvās izmaiņas iesala un alus gatavošanas laikā dažādu pārstrādes procesu ietekmē.

**2. nodaļa.** Promocijas darbā izmantotie materiāli un metodes.

**3. nodaļa.** Pētījuma rezultāti par miežos esošo antioksidantu kvalitātīvajām un kvantitatīvajām izmaiņām, kas rodas tehnoloģisko procesu laikā. Ķīmiskā sastāva, fizikālo lielumu, antiradikālās aktivitātes, kopējo polifenolu un atsevišķo fenolskābju un flavanolu satura analīze. Antioksidantu dinamikas analīze tehnoloģiskajos etapos mieži – iesals – misa – alus.

Promocijas darba **novitāte un zinātniskais nozīmīgums.**

Izpētīta plēkšņaino un kailgraudu miežu graudu līniju un šķirņu endogēno antioksidantu dinamika iesala un alus ražošanas procesā to bioloģiskās vērtības noteikšanai un saglabāšanai.

Noteiktas E un C vitamīnu izmaiņas nozīmīgākajos iesala un alus ražošanas posmos.

Izanalizētas kailgraudu miežu graudu izmantošanas iespējas iesala un alus ražošanā, izmantojot esošās iesala un alus ražošanas iekārtas un tehnoloģijas.

Promocijas darba **tautsaimnieciskā nozīme.**

Izpētot Latvijā selekcionētu jauno kailgraudu miežu graudu līniju un šķirnes rādītājus un izvērtējot to izmantošanas iespējas iesala un alus rūpniecībā, iegūtie dati dod priekšstatu selekcijas darbu tālākai veikšanai amilolītisko fermentu aktivitātes paaugstināšanai, kā arī olbaltumvielu un  $\beta$ -glikānu satura samazināšanai kailgraudu miežu graudos.

Izvēloties iesalu ar augstu antiradikālo aktivitāti un optimālus iesala un alus ražošanas tehnoloģiskos režīmus, alū tiek paaugstināts bioloģiski aktīvo vielu saturs.

Fenolu sastāva un to īpašību izziņāšana ļauj prognozēt alus bioloģisko vērtību, kā arī procesus, kuru rezultātā, veidojas nelabvēlīga alus smarža/garša un koloidālas nogulsnes, kas būtiski var izmainīt gatavā alus kvalitāti.

**Promocijas darbs uzrakstīts** latviešu valodā, apjoms – 150 lpp., 46 tabulas, 47 attēli, 5 pielikumi. Darba izstrādei izmantoti 173 informācijas avoti.

### **Zinātniskā darba aprobācija**

**Pētījumu rezultāti apkopoti un publicēti** monogrāfijas apakšnodaļās, četros recenzējamos zinātniskos izdevumos un publicēšanai iesniegts viens manuskripts.

#### **Monogrāfijas apakšnodaļas – 3**

**Dabiņa-Bicka I.** (2012) Vitamīnu satura dinamika graudos iesala gatavošanas un misas vārīšanas laikā. **No:** *Bioloģiski aktīvās vielas pārtikas produktos*. Red.: E.Straumīte, R.Galoburda, Z.Krūma, I.Ciproviča, J.Zagorska. Latvijas Lauksaimniecības universitāte. Pārtikas tehnoloģijas fakultāte. Jelgava: SIA Jelgavas tipogrāfija, 76-78. lpp.

**Dabiņa-Bicka I., V.Ozoliņa** (2012) Fenolu savienojumi graudos. **No:** *Bioloģiski aktīvās vielas pārtikas produktos*. Red.: E.Straumīte, R.Galoburda, Z.Krūma, I.Ciproviča, J.Zagorska. Latvijas Lauksaimniecības universitāte. Pārtikas tehnoloģijas fakultāte. Jelgava: SIA Jelgavas tipogrāfija, 200-202. lpp.

**Dabiņa-Bicka I., Z. Krūma, R.Riekstiņa-Doļģe** (2012) Fenolu savienojumi alkoholisko dzērienu ražošanā. **No:** *Bioloģiski aktīvās vielas pārtikas produktos*. Red.: E.Straumīte, R.Galoburda, Z.Krūma, I.Ciproviča, J.Zagorska. Latvijas Lauksaimniecības universitāte. Pārtikas tehnoloģijas fakultāte. Jelgava: SIA Jelgavas tipogrāfija, 213-217. lpp.

#### **Publikācijas – 5**

**Dabiņa-Bicka I., Karklina D., Rakcejeva T., Sniedzane R., Kviesis J.** (2010) Dynamics of vitamins C and E in barley products during malting. **In:** *Research for Rural Development 2010. Annual 16th International Scientific Conference*

*Proceedings*. 19-21 May, 2010, Jelgava Latvian University of Agriculture. Jelgava: LLU. Vol.1, p. 111-116. (EBSCO)

**Dabina-Bicka I.**, Karklina D., Kruma Z. (2011) Polyphenols and vitamin E as potential antioxidants in barley and malt. **In:** *FOODBALT-2011: 6th Baltic conference on food science and technology "Innovations for food science and production"*: conference proceedings, 5-6 May, 2011, Jelgava. Latvia University of Agriculture. Faculty of Food Technology. Jelgava: LLU. p. 121-126. (SCOPUS)

**Dabina-Bicka I.**, Karklina D., Kruma Z. (2011) Antiradical activity of different barley varieties and malt types. **In:** *Research for Rural Development 2011. Annual 17th International Scientific Conference Proceedings*. 18-20 May, 2011, Jelgava. Latvian University of Agriculture, Jelgava: LLU. Vol. 1, p. 87-92. (EBSCO)

**Dabina-Bicka I.**, Karklina D., Kruma Z. (2011) Evaluation of total phenolic contents of barley varieties and malt. **In:** *International Food Congress "Novel approaches in food industry"*. NAFI 2011: *proceedings* [elektroniskais resurss]. Çeşme-Izmir, Turkey, 26-29 May, 2011. Ege University. Faculty of Engineering. Department of Food Engineering. Bornova, Izmir. Vol.2, p.673-678. *CD format*.

**Dabiņa-Bicka I.**, Karklina D., Kruma Z., Dimins F. (2013) Bioactive compounds in Latvian barley beer. *Latvijas Lauksaimniecības Universitātes Raksti*. (iesniegts publicēšanai / to hand in publishing).

**Par rezultātiem ziņots** astoņās starptautiskās zinātniskās konferencēs un kongresos Latvijā, Turcijā, Dienvidāfrikā, Čehijā, Lietuvā, kā arī izstādēs „RīgaFood 2010, 2011”.

**Dabina-Bicka I.**, Karklina D., Rakcejeva T., Sniedzane R., Kviesis J. Dynamics of vitamins C and E in barley products during malting. **In:** *Research for Rural Development 2010. Annual 16th International Scientific Conference Proceedings*. 19-21 May, 2010, Jelgava, Latvian University of Agriculture. (Mutiskais referāts / oral presentation).

**Dabina-Bicka I.**, Karklina D., Sniedzane R. Extract substances, Proteins and Starch content in Hull-less Barley Bred in Latvia. **In:** *15<sup>th</sup> World Congress of Food Science and Technology*, 22-29 August, 2010, Cape Town, South Africa. (Stenda referāts / poster presentation)

Šabovics M., Skudrs I., **Dabiņa-Bicka I.**, Ozola L., Gedrovica I., Ozoliņa V., Kozlinskis E., Kunkulberga D., Straumīte E., Kerčs G. Gaudi un to pārstrādes produkti inovatīvu produktu izstrādē. *15. Starptautiskā izstāde „RīgaFood 2010”*, 10. septembris, 2010, Latvija, Rīga. (Mutiskais referāts / oral presentation).

**Dabina-Bicka I.**, Karklina D., Kruma Z. Polyphenols and vitamin E as potential antioxidants in barley and malt. **In:** *FOODBALT-2011: 6th Baltic conference on food science and technology "Innovations for food science and production"*: conference proceedings, 5-6 May, 2011, Jelgava, Latvia University of Agriculture, Faculty of Food Technology. (Stenda referāts / poster presentation).

**Dabina-Bicka I.**, Karklina D., Kruma Z. Antiradical Activity of Different Barley Varieties and Malt Types. **In:** *Research for Rural Development 2011. Annual 17th International Scientific Conference*. 18-20 May, 2011, Jelgava, Latvian University of Agriculture. (Mutiskais referāts / oral presentation).

- Dabina-Bicka I.**, Karklina D., Kruma Z. Evaluation of total phenolic contents of barley varieties and malt. **In:** *International Food Congress "Novel Approaches in Food Industry"*. NAFI 2011: *proceedings* [elektroniskais resurss]. May 26-29, 2011, Çeşme-Izmir, Turkey, Ege University, Faculty of Engineering. Department of Food Engineering. (Stenda referāts / *poster presentation*).
- Šabovics M., Skudrs I., **Dabiņa-Bicka I.**, Ozola L., Kozlinskis E., Kunkulberga D., Straumīte E., Kerčs G., Dimiņš F., Kļava D., Kantiķe I. Jaunākie pētījumi par graudiem un to pārstrādes produktiem. **No:** *16. Starptautiskā izstāde „RīgaFood 2011”*, 9. septembris, 2011, Latvija, Rīga. (Mutiskais referāts / *oral presentation*).
- Dabina-Bicka I.**, Karklina D., Kruma Z., Dimins F., Kapitonovs S., Changes in content of antioxidant substances during barley wort production. **In:** *FOODBALT-2012: 7<sup>th</sup> Baltic conference on food science and technology "Innovative and Healthy Food for Consumers"*, May 17-18, 2012, Kaunas, Lithuania, Kaunas University of Technology, Department of Food Technology. (Mutiskais referāts / *oral presentation*).
- Dabiņa-Bicka I.** Dynamics of antioxidants during barley production. **In:** *PhD Study Trip Finland & Baltics – 2012: student conference of Holland Wageningen university*. 16 May, 2012, LUA, Jelgava, Latvia. (Mutiskais referāts / *oral presentation*).
- Dabina-Bicka I.**, Karklina D., Kruma Z., Dimins F. (2012) Bioactive compounds in Latvian barley beer. **In:** *International conference on new knowledge on chemical reactions during food processing and storage "Chemical reactions in foods VII"*. 14-16 November, 2012, Prague, Czech Republic, Institute of Chemical Technology, Department of Food Analysis and Nutrition. (Stenda referāts / *poster presentation*).

## ANNOTATION

*Doctoral thesis by Ilona Dabina-Bicka „The Dynamics of Antioxidants During Malt and Beer Production” has been worked out from 2009 to 2012 at the Department of Food Technology – in the Packaging Material’s Attributes Research laboratory, Food Microbiology laboratory; Analytical Laboratory of Agronomic Research of the Latvia University of Agriculture and Institute of Biology of the Latvia University.*

***The object** of the thesis. Two varieties of flaky barley grain, ‘Roland’ and ‘Class’, (further in the text – flaky barley) and four lines of hull-less barley grain: PR–3528’, ‘PR–3537’, ‘PR–L-400, ‘PR–3475’ (further in the text - hull-less barley) were used in the research. The line PR–3528 was registered as a variety with the name ”Irbe” in 2011, therefore it will be called as a variety not a line further in the text.*

***Hypothesis of the doctoral thesis** – the content of endogenous antioksidants (phenols, vitamin C and E) in beer is determined by the chosen flakey barley and hull-less barley variety and line as well as technological proceses of malt and beer production.*

***The aim** of the research work – to investigate the antioxidant dynamics in grain of hull-less barley and flaky barley during malt and beer production process.*

***The following tasks have been set to reach the aim:***

- 1) to determine and compare physical-chemical parameters of flaky barley and hull-less barley grain and their relevance to quality demands for raw materials necessary for beer production,*
- 2) to analyze the relevance of new, selected in Latvia, hull-less barley grain lines and the variety for the malt and beer production by means of traditional technologies,*
- 3) to determine the content of endogenous antioxidants – phenol, vitamins C and E and their changes in steps: barley – malt, malt – wort, wort – beer,*
- 4) to investigate the dynamics of antiradical activities and the total phenolic content in the steps: barley – malt, malt – wort, wort - beer,*
- 5) to carry out the evaluation of condition of beer production technology with the purpose of preserving endogenous antioxidants in the product,*
- 6) to identify interaction between antiradical activity, total and individual phenols, vitamins E and C in beer production,*
- 7) to classify commercial and experimental beer samples according to their basic indices and the content of phenolic compounds.*

***The thesis is structured in three main chapters.***

***Chapter 1.** Description of barley, production volume and consumption amounts in Latvia and world-wide, the physical, chemical and antoxidative parameters of barley and changes during storage and technological processes. Description of antioxidants in barley. Technological evaluation of steps: barley – malt – wort – beer. Qualitative and quantitative changes of antioxidants during malt and beer production when different technological processes are applied.*

***Chapter 2.** Materials and methods used in the research work.*

***Chapter 3.** Results of the research on qualitative and quantitative changes of antioxidants in barley influenced by technological processes. Results on chemical*

composition and physical parameter, antiradical activity, total phenolic content, individual phenolic acid flavanol content. The analysis of the dynamic of antioxidants in the step of barley – malt – wort – beer.

***The novelty and scientific significance of the work.***

*The dynamics of endogenous antioxidants of grain lines and varieties of hull-less barley and flaky barley in malt and beer production process have been analyzed for the purpose of determining and preservation of their biological value.*

*The changes in vitamins E and C in the most significant stages of malt and beer production have been determined.*

*The application of hull-less barley grain in the malt and beer production has been analyzed, using the existing malt and beer production equipment and technologies.*

***The economic significance of the doctoral thesis.***

*The data analysis of new, selected in Latvia, hull-less barley lines and a variety, evaluation of their application opportunities for malt and beer production provide material for further selection work to increase activity of amilolytic enzymes, as well as to reduce the content of proteins and  $\beta$ -glucans in hull-less barley grain.*

*The choice of malt with high antiradical activity and optimal malt and beer production technological conditions, the content of biologically active substances in beer is increased.*

*The investigation of the composition of phenols and their features permits to forecast the biological value of beer, as well as processes resulting in unfavourable fragrance/taste and coloidal sediments, significantly changing the quality of beer.*

*The thesis is written in Latvian on 150 pages, including 46 tables, 47 figures, 5 appendixes. 173 scientific literature sources were used and analysed.*

***Approbation of the Research Work***

*The results of the research are compiled and published in the chapters of a monograph, in four peer-reviewed scientific publications recognized by the Latvian Council of Science; the manuscript was submitted for the publication.*

***The sub-chapters of the monograph – 3***

**Dabiņa-Bicka I.** (2012) Vitamīnu saturs dinamika graudos iesala gatavošanas un misas vārīšanas laikā. **No:** *Bioloģiski aktīvās vielas pārtikas produktos*. Red.: E.Straumīte, R.Galoburda, Z.Krūma, I.Ciproviča, J.Zagorska. Latvijas Lauksaimniecības universitāte. Pārtikas tehnoloģijas fakultāte. Jelgava: SIA Jelgavas tipogrāfija, 76-78. lpp.

**Dabiņa-Bicka I., V.Ozoliņa** (2012) Fenolu savienojumi graudos. **No:** *Bioloģiski aktīvās vielas pārtikas produktos*. Red.: E.Straumīte, R.Galoburda, Z.Krūma, I.Ciproviča, J.Zagorska. Latvijas Lauksaimniecības universitāte. Pārtikas tehnoloģijas fakultāte. Jelgava: SIA Jelgavas tipogrāfija, 200-202. lpp.

**Dabiņa-Bicka I., Z. Krūma, R.Riekstiņa-Dolģe** (2012) Fenolu savienojumi alkoholisko dzērienu ražošanā. **No:** *Bioloģiski aktīvās vielas pārtikas produktos*. Red.: E.Straumīte, R.Galoburda, Z.Krūma, I.Ciproviča, J.Zagorska. Latvijas Lauksaimniecības universitāte. Pārtikas tehnoloģijas fakultāte. Jelgava: SIA Jelgavas tipogrāfija, 213-217. lpp.

### **Publications – 5**

- Dabina-Bicka I.**, Karklina D., Rakcejeva T., Sniedzane R., Kviesis J. (2010) Dynamics of vitamins C and E in barley products during malting. **In:** *Research for Rural Development 2010. Annual 16th International Scientific Conference Proceedings*. 19-21 May, 2010, Jelgava Latvian University of Agriculture. Jelgava: LLU. Vol.1, p. 111-116. (EBSCO)
- Dabina-Bicka I.**, Karklina D., Kruma Z. (2011) Polyphenols and vitamin E as potential antioxidants in barley and malt. **In:** *FOODBALT-2011: 6th Baltic conference on food science and technology "Innovations for food science and production"*: conference proceedings, 5-6 May, 2011, Jelgava. Latvia University of Agriculture. Faculty of Food Technology. Jelgava: LLU. p. 121-126. (SCOPUS)
- Dabina-Bicka I.**, Karklina D., Kruma Z. (2011) Antiradical activity of different barley varieties and malt types. **In:** *Research for Rural Development 2011. Annual 17th International Scientific Conference Proceedings*. 18-20 May, 2011, Jelgava. Latvian University of Agriculture, Jelgava: LLU. Vol. 1, p. 87-92. (EBSCO)
- Dabina-Bicka I.**, Karklina D., Kruma Z. (2011) Evaluation of total phenolic contents of barley varieties and malt. **In:** *International Food Congress "Novel approaches in food industry"*. NAFI 2011: *proceedings* [elektroniskais resurss]. Çeşme-Izmir, Turkey, 26-29 May, 2011. Ege University. Faculty of Engineering. Department of Food Engineering. Bornova, Izmir. Vol.2, p.673-678. CD format.
- Dabiņa-Bicka I.**, Karklina D., Kruma Z., Dimins F. (2013) Bioactive compounds in Latvian barley beer. *Latvijas Lauksaimniecības Universitātes Raksti. (iesniegts publicēšanai / handed in to publications)*.

*The results of the research work have been presented in eight international conferences and congresses in Latvia, Turkey, South Africa, the Czech Republic, Lithuania, as well as in the annual international food exhibition „Rīga Food 2010, 2011”.*

- Dabina-Bicka I.**, Karklina D., Rakcejeva T., Sniedzane R., Kviesis J. Dynamics of vitamins C and E in barley products during malting. **In:** *Research for Rural Development 2010. Annual 16th International Scientific Conference Proceedings*. 19-21 May, 2010, Jelgava, Latvian University of Agriculture. (Mutiskais referāts / oral presentation).
- Dabina-Bicka I.**, Karklina D., Sniedzane R. Extract substances, Proteins and Starch content in Hull-less Barley Bred in Latvia. **In:** *15<sup>th</sup> World Congress of Food Science and Technology*, 22-29 August, 2010, Cape Town, South Africa. (Stenda referāts / poster presentation)
- Šabovics M., Skudrs I., **Dabiņa-Bicka I.**, Ozola L., Gedrovica I., Ozoliņa V., Kozlinskis E., Kunkulberga D., Straumīte E., Kerčs G. Graudi un to pārstrādes produkti inovatīvu produktu izstrādē. *15. Starptautiskā izstāde „RīgaFood 2010”*, 10. septembris, 2010, Latvija, Rīga. (Mutiskais referāts / oral presentation).



- Dabina-Bicka I.**, Karklina D., Kruma Z. Polyphenols and vitamin E as potential antioxidants in barley and malt. **In:** *FOODBALT-2011: 6th Baltic conference on food science and technology "Innovations for food science and production": conference proceedings*, 5-6 May, 2011, Jelgava, Latvia University of Agriculture, Faculty of Food Technology. (Stenda referāts / poster presentation).
- Dabina-Bicka I.**, Karklina D., Kruma Z. Antiradical Activity of Different Barley Varieties and Malt Types. **In:** *Research for Rural Development 2011. Annual 17th International Scientific Conference*. 18-20 May, 2011, Jelgava, Latvian University of Agriculture. (Mutiskais referāts / oral presentation).
- Dabina-Bicka I.**, Karklina D., Kruma Z. Evaluation of total phenolic contents of barley varieties and malt. **In:** *International Food Congress "Novel Approaches in Food Industry"*. NAFI 2011: proceedings [elektroniskais resurss]. May 26-29, 2011, Çeşme-Izmir, Turkey, Ege University, Faculty of Engineering, Department of Food Engineering. (Stenda referāts / poster presentation).
- Šabovics M., Skudrs I., **Dabiņa-Bicka I.**, Ozola L., Kozlinskis E., Kunkulberga D., Straumīte E., Kerčs G., Dimiņš F., Kļava D., Kantiķe I. Jaunākie pētījumi par graudiem un to pārstrādes produktiem. **No:** *16. Starptautiskā izstāde „RīgaFood 2011”*, 9. septembris, 2011, Latvija, Rīga. (Mutiskais referāts / oral presentation).
- Dabina-Bicka I.**, Karklina D., Kruma Z., Dimins F., Kapitonovs S., Changes in content of antioxidant substances during barley wort production. **In:** *FOODBALT-2012: 7<sup>th</sup> Baltic conference on food science and technology "Innovative and Healthy Food for Consumers"*, May 17-18, 2012, Kaunas, Lithuania, Kaunas University of Technology, Department of Food Technology. (Mutiskais referāts / oral presentation).
- Dabiņa-Bicka I.** Dynamics of antioxidants during barley production. **In:** *PhD Study Trip Finland & Baltics – 2012: student conference of Holland Wageningen university*. 16 May, 2012, LUA, Jelgava, Latvia. (Mutiskais referāts / oral presentation).
- Dabina-Bicka I.**, Karklina D., Kruma Z., Dimins F. (2012) Bioactive compounds in Latvian barley beer. **In:** *International conference on new knowledge on chemical reactions during food processing and storage "Chemical reactions in foods VII"*. 14-16 November, 2012, Prague, Czech Republic, Institute of Chemical Technology, Department of Food Analysis and Nutrition. (Stenda referāts / poster presentation).

## SATURS / CONTENT

ANOTĀCIJA .....	2
ANNOTATION .....	6
Darbā ievietoto tabulu saraksts / <i>List of inserted tables</i> .....	13
Darbā ievietoto attēlu saraksts / <i>List of inserted figures</i> .....	16
Promocijas darbā lietoto apzīmējumu un saīsinājumu skaidrojums / .....	19
<i>The explanation of abbreviations and nomenclature used in the thesis</i> .....	19
IEVADS / <i>INTRODUCTION</i> .....	21
1. PROBLEMĀTIKAS RAKSTUROJUMS / <i>DESCRIPTION OF PROBLEMS</i> .....	24
1.1. Miežu raksturojums / <i>Characterization of barley</i> .....	24
1.2. Mieži – iesala un alus izejviela / <i>Barley raw material of malt and beer</i> .....	28
1.3. Nozīmīgāko miežu graudu antioksidantu satura izvērtējums alus ieguvē / <i>Appraise of important antioxidants during beer production</i> .....	31
1.4. Antioksidantu izmaiņas tehnoloģiskajā etapā mieži – iesals un tās raksturojums / <i>Changes of antioxidants in step barley – malt and their characterization</i> .....	40
1.4.1. Dažādu iesala veidu fizikāli-ķīmiskais un tehnoloģiskais raksturojums / <i>Characterization of physical- chemical and technological parameters of different malts</i> .....	40
1.4.2. Diedzētu miežu ķīmiskās izmaiņas kaltēšanas laikā / <i>Chemical changes of germinated grain during kilning</i> .....	42
1.4.3. Antioksidantu satura izmaiņas iesala ražošanas laikā / <i>Changes of antioxidants during malt production</i> .....	43
1.5. Antioksidantu izmaiņas tehnoloģiskajā etapā iesals – misa un tās raksturojums / <i>Changes of antioxidants in step malt – wort and their characterization</i> .....	45
1.5.1. Mīsas fizikāli ķīmiskais un tehnoloģiskais raksturojums / <i>Characterization of physical-chemical and technological parameters of wort</i> .....	45
1.5.2. Antioksidantu satura izmaiņas iejāvas un mīsas ražošanas laikā / <i>Changes of antioxidants during mash and wort production</i> .....	46
1.5.3. Apiņu izvērtējums mīsas un alus antiradikālās aktivitātes veidošanā / <i>Evaluation of hops to forming of antiradical activity of wort and beer</i> .....	48
1.6. Antioksidantu izmaiņas tehnoloģiskajā etapā misa – alus un tās raksturojums / <i>Changes of antioxidants in step wort – beer and their characterization</i> .....	49
1.6.1. Alus fizikāli-ķīmiskais un tehnoloģiskais raksturojums / <i>Characterization of physical-chemical and technological parameters of beer</i> .....	49
1.6.2. Endogēno antioksidantu dinamikas raksturojums etapā misa – alus / <i>Characterization of antiradical activity dynamics in step wort – beer</i> .....	50
Problemātikas apskata kopsavilkums .....	52
<i>Problems Review Summary</i> .....	53
2. MATERIĀLI UN METODES / <i>MATERIALS AND METHODS</i> .....	54
2.1. Pētījumu laiks un vieta / <i>Time and place of the research</i> .....	54
2.2. Pētījuma objekta raksturojums / <i>Description of the object of the research</i> .....	54
2.2.1. Mieži / <i>Barley</i> .....	54
2.2.2. Miežu šķirņu un līniju atlases kritēriji / <i>Standart of judgement for barley variety or line selection</i> .....	55
2.2.3. Komerčiāli ražotu iesala paraugu raksturojums / <i>Characterization of commercially produced malt</i> .....	55
2.2.4. Apiņi / <i>Hops</i> .....	56
2.2.5. Raugs / <i>Yeast</i> .....	56

2.2.6. Komerčiāli ražoti alus paraugi / <i>Samples of commercial produced beers</i> .....	56
2.3. Iesala un alus gatavošanas tehnoloģija / <i>Malt and beer production technology</i> ...	57
2.3.1. Iesala gatavošanas tehnoloģija / <i>Malt production technology</i> .....	57
2.3.2. Iejasvas un misas gatavošanas tehnoloģija / <i>Mash and wort production technology</i> .....	59
2.3.3. Alus gatavošanas tehnoloģija / <i>Beer production technology</i> .....	59
2.3.4. Alus receptūra / <i>Beer prescription</i> .....	60
2.4. Pētījuma struktūra / <i>The structure of the research</i> .....	61
2.5. Pētījumā izmantotās analīžu metodes / <i>Methods of analysis used for research</i> .....	65
2.5.1. Miežu, iesala, iejvas, misas un alus paraugu analīzēm izmantotās metodes <i>Methods used for barley, malt, wort and beer sample analysis</i> .....	65
2.5.2. Kopējo fenolu satura noteikšana / <i>Determination of total phenolic content</i> .....	66
2.5.3. Atsevišķo fenolu satura noteikšana / <i>Determination of individual phenolic compounds</i> .....	67
2.5.4. Antiradikālās aktivitātes noteikšana / <i>Determination of antiradical activity</i> .....	68
2.6. Datu matemātiskā apstrāde un interpretācija / <i>Mathematical statistics, data analysis and interpretation</i> .....	69
3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA / <i>RESULTS AND DISCUSSION</i> .....	70
3.1. Miežu fizikāli-ķīmisko parametru un endogēno antioksidantu satura izvērtējums / <i>Physicaly-chemical parameters and content of endogenous antioxidants of barley</i> .....	70
3.1.1. Miežu fizikāli-ķīmisko parametru izvērtējums / <i>Physicaly-chemical parameters of barley</i> .....	71
3.1.2. Miežu graudu endogēno antioksidantu izvērtējums / <i>Evaluation of endogenous antioxidants in barley grain</i> .....	73
3.1.3. Fenolskābju un flavanolu antiradikālā aktivitāte / <i>Antiradical activity of phenolic acid and flavanols</i> .....	78
3.1. nodaļas kopsavilkums .....	79
<i>Summary of Chapter 3.1</i> .....	80
3.2. Miežu un iesala bioaktīvo vielu salīdzinājums un antioksidantu satura izmaiņas iesala ražošanas laikā / <i>Comparison of bioactive substances in barley and malt and changes of antioxidants during malt production</i> .....	80
3.2.1. C un E vitamīna satura izmaiņas iesala gatavošanas laikā laboratorijas apstākļos / <i>Changes of content of vitamin C and E during malt production in laboratory scale</i> .....	80
3.2.2. Kopējo fenolu satura izmaiņas iesala gatavošanā / <i>Changes of total phenolic content during malt production</i> .....	83
3.2.3. Atsevišķo fenolu izmaiņas iesala gatavošanā / <i>Changes of individual phenolics during malt production</i> .....	84
3.2.4. Antiradikālās aktivitātes izmaiņas iesala gatavošanā / <i>Changes of antiradical activity during malt production</i> .....	87
3.2.5. Endogēnie antioksidanti komerciāli ražotos iesalos / <i>Endogenous antioxidants in commercial sorts of malts</i> .....	88
3.2. nodaļas kopsavilkums .....	94
<i>Summary of Chapter 3.2</i> .....	94

3.3. Lejavas un misas fizikāli-ķīmiskais raksturojums un antioksidantu dinamika misas gatavošanas laikā / <i>Characterization of mash and wort physical-chemical parameters and dynamics of antioxidants during wort production</i> .....	95
3.3.1. Kailgraudu iesala nepārcukurošanās iemesli / <i>Reasons of hull-less malt non saccharification</i> .....	96
3.3.2. Lejavošanas un misas vārīšanas procesa ietekme uz kopējo fenolu saturu / <i>Influence of mashing and boiling to total phenolic content</i> .....	98
3.3.3. Lejavošanas un vārīšanas procesa ietekme uz atsevišķiem fenoliem / <i>Influence of mashing and boiling to individual phenols</i> .....	100
3.3.4. Lejavošanas un misas vārīšanas procesa ietekme uz antiradikālo aktivitāti ievāvā un misā / <i>Influence of mashing and boiling to antiradical activity of mash un wort</i> .....	108
3.3.5. Apiņu nozīme misas antioksidatīvo vielu veidošanā / <i>Part of hops in development of wort antioxidant substances</i> .....	113
3.3. nodaļas kopsavilkums .....	114
<i>Summary of Chapter 3.3.</i> ....	115
3.4. Alus fizikāli-ķīmiskais raksturojums un antioksidantu dinamika etapā misa – alus / <i>Characterization of beer physical-chemical parameters and dynamics of antioxidants in step wort – beer</i> .....	116
3.4.1. Kopējo fenolu saturs alū pēc raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas procesiem / <i>Total phenolic content in beer after fermentation, maturation and filtration</i> .....	117
3.4.2. Raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas procesu ietekme uz atsevišķu fenolu kvantitatīvajām izmaiņām / <i>Influence of fermentation, maturation and filtration to changes of individual phenols</i> .....	119
3.4.3. E vitamīna dinamika misas un alus gatavošanas laikā / <i>Dynamics of vitamin E during wort and beer production</i> .....	125
3.4.4. Raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas procesa ietekme uz alus antiradikālo aktivitāti / <i>Influence of fermentation, maturation, filtration on antiradical activity of beer</i> .....	125
3.4.5. Apiņu nozīme alus antioksidatīvo vielu veidošanā / <i>Part of hops in development of beer antioxidant substances</i> .....	127
3.4.6. Antioksidantu sastāva izvērtējums komerciāli ražotās alus šķirnēs / <i>Assessment of antioxidants compounds in commercially produced beer</i> .....	129
3.4. nodaļas kopsavilkums .....	134
<i>Summary of Chapter 3.4.</i> .....	135
SECINĀJUMI .....	137
CONCLUSIONS.....	137
INFORMĀCIJAS AVOTI / <i>INFORMATION SOURCES</i> .....	139
PIELIKUMI / <i>APPENDIXES</i> .....	150

**Darbā ievietoto tabulu saraksts / List of inserted tables**

<b>Tabulas numurs / The number of table</b>	<b>Tabulas nosaukums / The title of the table</b>	<b>Lpp. / pp.</b>
1.1.	Miežu graudu ķīmiskais sastāvs un enerģētiskā vērtība / <i>Chemical composition and energy value of barley</i>	26
1.2.	Kvalitātes prasības alus miežiem / <i>Quality desires of beer barley</i>	29
1.3.	Brīvo fenolskābju saturs miežu graudu nobriešanas laikā / <i>Content of free phenolic acids during barley maturation, mg g<sup>-1</sup> sausnas / DW</i>	36
1.4.	Vitamīnu stabilitāte pārtikā dažādu ārējo faktoru ietekmē / <i>Stability of vitamins in food by affect of the different outside factors</i>	39
1.5.	Alus iesala kvalitātes prasības / <i>Quality requirements of beer malt</i>	40
1.6.	Iesala veidi un svarīgāko tehnoloģisko procesu parametri / <i>Type and parameters of technological process of malt production</i>	42
1.7.	Fenolskābju saturs iesalā / <i>The content of phenolic acids in malt</i>	44
1.8.	Atsevišķo fenolskābju kvantitatīvās izmaiņas iejavošanas un misas vārīšanas laikā / <i>Changes of individual phenolic acids during mashing and wort boiling, μmol dm<sup>-3</sup></i>	48
1.9.	Apiņu fenoli / <i>Phenolics in hops</i>	49
1.10.	Alus kvalitātes rādītāji / <i>Parameters of beer quality</i>	50
1.11.	Atsevišķo fenolskābju kvantitatīvās izmaiņas alus gatavošanas laikā / <i>Changes of individual phenolic acids during beer production, μmol dm<sup>-3</sup></i>	52
2.1.	Miežu šķirņu un līniju raksturojums / <i>Description of barley varieties and lines</i>	54
2.2.	Komerciāli ražotu iesalu raksturojums / <i>Description of commercially produced malt</i>	55
2.3.	Pētījumā izmantotās alus šķirnes / <i>Commercial beer types used in the reserch</i>	56
2.4.	Alus receptūra uz 1 dekalitru gatavā alus / <i>Beer prescription on 1 decalitre beer</i>	60
2.5.	Pētījumā analizēto paraugu apzīmējumi / <i>Codes of analysed samples used in the reserch</i>	61
2.6.	Miežu un iesala paraugu analīzēm izmantotie standarti un analīžu metodes / <i>Standards and analytical methods used for analysis of barley and malt</i>	65
2.7.	Iejasas un misas analīzēm izmantotie standarti un analīžu metodes / <i>Standards and analytical methods used for analysis of mash and wort</i>	66
2.8.	Augstefektīva šķidrums hromatogrāfa režīmi fenolu analīzēm / <i>Settings on high performance liquid chromatography for analysis of phenols</i>	67

<b>Tabulas numurs / The number of table</b>	<b>Tabulas nosaukums / The title of the table</b>	<b>Lpp. / pp.</b>
2.9.	Standartvielu raksturojums / <i>Characterization of standard substances</i>	68
3.1.	Miežu šķirņu un līniju atlasas parametri / <i>Selection parameters of barley varieties and lines</i>	70
3.2.	Miežu fizikāli-ķīmiskie rādītāji dažādos ražas gados / <i>Physical-chemical indices of barley depending on harvested year</i>	71
3.3.	Benzoskābes atvasinājumi miežu graudos / <i>Benzoic acid derivatives of barley, mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas / DW</i>	75
3.4.	Kanēļskābes atvasinājumi miežu graudos / <i>Cinnamic acid derivatives of barley, mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas / DW</i>	75
3.5.	Flavanoli miežu graudos / <i>Flavanols of barley, mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas / DW</i>	76
3.6.	Fenolskābju un flavanolu antiradikālā aktivitāte / <i>Antiradical activity of phenolic acids and flavanols, g</i>	78
3.7.	Atsevišķie fenoli un E vitamīna saturs komerciāli ražotos iesala un PR iesala paraugos / <i>Individual phenols and vitamin E in samples of commercial malt and PR malt samples</i>	90
3.8.	Korelācija starp fenolu savienojumiem un antiradikālo aktivitāti iesalā / <i>Correlation between phenolic compounds and antiradical activity in malt</i>	93
3.9.	Kontrolējamo fizikāli-ķīmisko parametru izmaiņas iejavošanas un misas vārīšanas laikā / <i>Changes of monitored physical-chemical parameters during mashing and wort boiling</i>	96
3.10.	Iesalu fizikāli-ķīmiskie parametri / <i>Physical-chemical parameters of malt</i>	97
3.11.	Benzoskābes atvasinājumu izmaiņas iejavošanas un misas vārīšanas laikā / <i>Changes of derivatives of benzoic acids during mashing and wort boiling, mg l<sup>-1</sup></i>	102
3.12.	Kanēļskābes atvasinājumu izmaiņas iejavošanas un misas vārīšanas laikā / <i>Changes of cinnamic acid derivatives during mashing and wort boiling, mg l<sup>-1</sup></i>	105
3.13.	Flavanolu izmaiņas iejavošanas un misas vārīšanas laikā / <i>Changes of flavanols during mashing and wort boiling, mg l<sup>-1</sup></i>	107
3.14.	Korelācija starp atsevišķiem fenolu savienojumiem iejavā un misā / <i>Correlation between individual phenols in mash and wort</i>	110
3.15.	Korelācijas starp kopējo fenolu saturu un atsevišķiem fenolu savienojumiem iejavā un misā / <i>Correlation between total phenolic content and individual phenols in mash and wort</i>	111
3.16.	Korelācija starp antiradikālo aktivitāti un fenolu savienojumiem iejavā un misā / <i>Correlation between antiradical activity and individual phenols in mash and wort</i>	112
3.17.	Kopējo fenolu satura atšķirības misā ar un bez apiņiem / <i>Total fenolic content in wort with and without additive of hops, %</i>	113

<b>Tabulas numurs / The number of table</b>	<b>Tabulas nosaukums / The title of the table</b>	<b>Lpp. / pp.</b>
3.18.	Antiradikālās aktivitātes atšķirības misā ar un bez apiņiem / <i>Antiradical activity in wort with and without additive of hops, %</i>	114
3.19.	Fizikāli-ķīmisko parametru izmaiņas alus raudzēšanas un nogatavināšanas laikā / <i>Changes of monitored physical-chemical parameters during fermentation and maturation of beer</i>	116
3.20.	Komerčiāli ražotu gaišā un tumšā alus šķirņu fizikāli-ķīmiskie parametri / <i>Physical-chemical parameters of commercial light and dark beers</i>	117
3.21.	Benzoskābes atvasinājumu izmaiņas raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas laikā / <i>Changes of benzoic acid derivatives during fermentation, maturation, filtration, mg l<sup>-1</sup></i>	120
3.22.	Kanēļskābes atvasinājumu izmaiņas raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas laikā / <i>Changes of cinnamic acid derivatives during fermentation, maturation, filtration, mg l<sup>-1</sup></i>	122
3.23.	Flavanolu izmaiņas raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas laikā / <i>Changes of flavanols during fermentation, maturation, filtration, mg l<sup>-1</sup></i>	124
3.24.	Apiņu pievienošanas ietekme uz kopējo fenolu saturu etapā misa – alus / <i>Influence of hops addition on total phenolic content in wort – beer step, mg GAE l<sup>-1</sup>, %</i>	127
3.25.	Apiņu pievienošanas ietekme uz antiradikālo aktivitāti etapā misa – alus / <i>Influence of hops addition on antiradical activity in wort – beer step, μmol TE l<sup>-1</sup>, %</i>	128
3.26.	Atsevišķie fenoli 17 komerciālajās alus šķirnēs / <i>Individual phenolic contents 17 commercial beers, mg l<sup>-1</sup></i>	131

**Darbā ievietoto attēlu saraksts / List of inserted figures**

<b>Attēlu numurs / The number of figures</b>	<b>Attēla nosaukums / The title of the figure</b>	<b>Lpp / pp.</b>
1.1.	Plēkšņainie un kailgraudu mieži / <i>Flaky un hull-less barley</i>	25
1.2.	Plēkšņaino miežu grauda uzbūve / <i>Structure of flaky barley grain</i>	26
1.3.	Antioksidantu darbības shēma / <i>Schema of antioxidant action</i>	31
1.4.	Benzoskābes atvasinājumu molekulārā struktūra / <i>Molecular structure of benzoic acid derivatives</i>	32
1.5.	Kanēļskābes atvasinājumu molekulārā struktūrformula / <i>Structure of cinnamic acid derivatives</i>	33
1.6.	Hlorogēnskābes struktūrformula / <i>Structure of chlorogenic acid</i>	34
1.7.	Epikatehīnu un katehīnu struktūrformula / <i>Structure of catechin and epicatechin</i>	34
1.8.	Tokoferolu un tokotriinolu ķīmiskā struktūra / <i>Structure of tocopherol and tocotrienol</i>	37
1.9.	L-askorbīnskābes oksidēšanās par dehidro-L-askorbīnskābi: 1) L-askorbīnskābe, 2) dehidro-L-askorbīnskābe / <i>Oxidation of L-ascorbic acid to dehydro-L-ascorbic acid: 1) L-ascorbic acid, 2) dehydro-L-ascorbic acid</i>	39
1.10.	Iesalu daudzveidība alus ražošanā / <i>Diversity of malt in beer production</i>	41
1.11	Mailarda reakcijas dažādo posmu shēma: 1) reducējošie cukuri, 2) aminosavienojumi, 3) Amadori starpposmi, 4) karbonilsavienojumi, 5) akrilamīds, a) pārgrupēšanās / <i>Scheme of different stages of Maillard reaction: 1) reducing sugars, 2) amino compounds, 3) Amadori intermediate, 4) carbonyl compounds, 5) acrylamide, a) rearrangement</i>	43
2.1.	Iesala gatavošanas tehnoloģija / <i>Technology of malt production</i>	57
2.2.	Iesala kaltēšanas tehnoloģija ražošanas apstākļos / <i>Technology of malt production in manufacturing</i>	58
2.3.	Iesala kaltēšanas tehnoloģija laboratorijas apstākļos / <i>Technology of malt production in laboratory</i>	58
2.4.	Iejavas un misas paraugu sagatavošanas tehnoloģija / <i>Technology of mash and wort sample preparation</i>	59
2.5.	Alus paraugu gatavošanas tehnoloģija / <i>Technology of beer sample preparation</i>	60
2.6.	Pētījuma struktūra: 1. mieži – iesals, 2. iesals – misa, 3. misa – alus / <i>Structure of the research 1. barley – malt, 2. malt – wort, 3. wort – beer</i>	63-64
3.1.	Kopējo fenolu saturs miežos dažādos ražas gados / <i>Total phenolic content of barley by different harvested years, mg GAE 100 g<sup>-1</sup> sausnas / DW</i>	74



Attēlu numurs / The number of figures	Attēla nosaukums / The title of the figure	Lpp / pp.
3.2.	Antiradikālā aktivitāte miežos dažādos ražas gados / <i>Antiradical activity of barley by different harvested years</i> , $\mu\text{mol TE } 100 \text{ g}^{-1}$ sausnas / DW	77
3.3.	E vitamīna izmaiņas iesalā laboratorijas apstākļos / <i>Changes of vitamin E during malt production in laboratory</i> , mg $100 \text{ g}^{-1}$ sausnas / DW	81
3.4.	C vitamīna izmaiņas laboratorijas apstākļos gatavotā iesalā / <i>Changes of vitamin C during malt production in laboratory</i> , mg $100 \text{ g}^{-1}$ sausnas / DW	82
3.5.	Kopējo fenolu saturs miežos un attiecīgajā iesalā dažādos ražas gados / <i>Total phenolic content of barley and corresponding malt by different harvested years</i> , mg GAE $100 \text{ g}^{-1}$ sausnas / DW	83
3.6.	Atsevišķo fenolu saturs kailgraudu miežos KI un attiecīgajā iesalā KIL / <i>Individual phenols of hull-less barley KI and corresponding malt KIL</i> , mg $100 \text{ g}^{-1}$ sausnas / DW	84
3.7.	Atsevišķo fenolu saturs kailgraudu miežos KII un attiecīgajā iesalā KIIL / <i>Individual phenols of hull-less barley KII and corresponding malt KIIL</i> , mg $100 \text{ g}^{-1}$ sausnas / DW	85
3.8.	Atsevišķo fenolu saturs plēkšņainos miežos P un attiecīgajā iesalā PL / <i>Individual phenols of flaky barley P and corresponding malt PL</i> , mg $100 \text{ g}^{-1}$ sausnas / DW	86
3.9.	Antiradikālā aktivitāte miežos un attiecīgajā iesalā dažādos ražas gados / <i>Antiradical activity of barley and corresponding malt by different harvested years</i> , $\mu\text{mol TE } 100 \text{ g}^{-1}$ sausnas / DW	88
3.10.	Kopējo fenolu saturs komerciāli ražotos iesalos un PR iesalā / <i>Total phenolic content of commercial malt and PR malt</i> , mg GAE $100 \text{ g}^{-1}$ sausnas / DW	89
3.11.	Antiradikālā aktivitāte komerciāli ražotos iesalos un PR iesalā / <i>Antiradical activity of commercial malt and PR malt</i> , $\mu\text{mol TE } 100 \text{ g}^{-1}$ sausnas / DW	91
3.12.	Kopējo fenolu satura dinamika iejavošanas un misas vārīšanas laikā / <i>Dynamics of total phenolic content during mashing and wort boiling</i> , mg GAE $\text{l}^{-1}$	99
3.13.	Kopējo fenolu satura izmaiņas iejavošanas un misas vārīšanas posmos / <i>Changes of total phenolic content in steps of mashing and wort boiling</i> , %	100
3.14.	Galluskābes dinamika iejavošanas un misas vārīšanas laikā / <i>Dynamics of gallic acid during mashing and wort boiling</i> , mg $\text{l}^{-1}$	101
3.15.	Kafijskābes dinamika iejavošanas un misas vārīšanas laikā / <i>Dynamics of caffeic acid during mashing and wort boiling</i> , mg $\text{l}^{-1}$	103
3.16.	Ferulskābes dinamika iejavošanas un misas vārīšanas laikā / <i>Dynamics of ferulic acid during mashing and wort boiling</i> , mg $\text{l}^{-1}$	104
3.17.	Katehīnu dinamika iejavošanas un misas vārīšanas laikā / <i>Dynamics of catechins during mashing and wort boiling</i> , mg $\text{l}^{-1}$	107

Attēlu numurs / The number of figures	Attēla nosaukums / The title of the figure	Lpp / pp.
3.18.	Antiradikālās aktivitātes dinamika iejavošanas un misas vārīšanas laikā / <i>Dynamics of antiradical activity during mashing and wort boiling, <math>\mu\text{mol TE l}^{-1}</math></i>	108
3.19.	Antiradikālās aktivitātes izmaiņas iejavošanas un misas vārīšanas posmos / <i>Changes of antiradical activity in steps of mashing and wort boiling, %</i>	109
3.20.	Kopējo fenolu satura dinamika raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas procesu laikā / <i>Dynamics of total phenolic content during fermentation, maturation and filtration, mg GAE l<sup>-1</sup></i>	118
3.21.	Galluskābes dinamika raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas laikā / <i>Dynamics of gallic acid during fermentation, maturation and filtration, mg l<sup>-1</sup></i>	119
3.22.	Kafijskābes dinamika raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas laikā / <i>Dynamics of caffeic acid during fermentation, maturation and filtration, mg l<sup>-1</sup></i>	121
3.23.	Ferulskābes dinamika raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas laikā / <i>Dynamics of ferulic acid during fermentation, maturation and filtration, mg l<sup>-1</sup></i>	122
3.24.	Katehīnu dinamika raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas laikā / <i>Dynamics of catechins during fermentation, maturation and filtration, mg l<sup>-1</sup></i>	124
3.25.	E vitamīna dinamika misas vārīšanas, raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas laikā / <i>Dynamics of vitamin E during wort boiling, fermentation, maturation and filtration, mg l<sup>-1</sup></i>	125
3.26.	Antiradikālās aktivitātes dinamika raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas procesu laikā / <i>Dynamics of antiradical activity during fermentation, maturation and filtration, <math>\mu\text{mol TE l}^{-1}</math></i>	126
3.27.	Kopējo fenolu saturs dažādos komerciāli ražotos alus paraugos / <i>Total phenolic content of vary commercial beers, mg l<sup>-1</sup></i>	129
3.28.	Antiradikālā aktivitāte dažādos komerciāli ražotos alus paraugos / <i>Antiradical activity of vary commercial beers, mg l<sup>-1</sup></i>	132
3.29.	Komerciāli ražotu alus klasteru sadalījums pēc fizikāli-ķīmiskiem rādītājiem / <i>Cluster distribution of commercial beers by physical-chemicaly indices</i>	133
3.30.	Komerciāli ražotu alus klasteru sadalījums pēc fenolu satura / <i>Cluster distribution of commercial beers by contents of phenols</i>	134

**Promocijas darbā lietoto apzīmējumu un saīsinājumu skaidrojums /  
The explanation of abbreviations and nomenclature used in the thesis**

°C	celsija grāds / <i>degree Celsius</i>
µg	mikrogrami / <i>microgram</i>
µm	mikroni / <i>microns</i>
µmol	mikromoli / <i>micromols</i>
1 n	1 normāls / <i>1 normal</i>
AA / ARA	antiradikālā aktivitāte / <i>antiradical activity</i>
AEŠH / HPLC	augstefektīva šķidrums hromotogrāfs / <i>high-performance liquid chromatography</i>
AF / IP	atsevišķie fenoli / <i>individual phenolic</i>
ANOVA	dispersijas analīze / <i>analysis of variance</i>
AOAC	Oficiālā analītiskās ķīmijas asociācija / <i>Association of Official Analytical Chemists</i>
apgr./min	apgriezieni minūtē / <i>revolutions per minute</i>
ASV / USA	Amerikas Savienotās Valstis / <i>the United States of America</i>
BA / DBA	benzoscābes atvasinājumi / <i>derivatives of benzoic acid</i>
ben / <i>ben</i>	p-hidroksibenzoscābe / <i>p-hydroxibenzoic acid</i>
Ca	kalcijs / <i>calcium</i>
cer / <i>sy</i>	ceriņskābe / <i>syringic acid</i>
DFPH / DPPH	2,2-difenil-1-pikrilhidrazila radikālis / <i>2,2-diphenyl-1-pikrilhidrazyl radical</i>
dm <sup>3</sup>	kubikdecimentrs / <i>cubic decimeter</i>
DP	diastatiskais spēks / <i>diastatic power</i>
DU	dekstrīnu vienības / <i>dextrin units</i>
DW	sausna / <i>dry weight</i>
EBC	Eiropas alus darītāju konvents / <i>European Brewery Convention</i>
epi / <i>epi</i>	epikatehīni / <i>epicatechins</i>
F	flavanoli / <i>flavanols</i>
FAN	neolbaltumvielu slāpekļis / <i>free amino nitrogen</i>
fer / <i>fer</i>	ferulskābe / <i>ferullic acid</i>
g	grams / <i>gram</i>
g 100 g <sup>-1</sup>	grami 100 gramos produkta / <i>grams per 100 grams of the product</i>
GAE	galluskābes ekvivalents / <i>gallic acid equivalent</i>
gal / <i>gal</i>	galluskābe / <i>gallic acid</i>
gs	gadsimts / <i>century</i>
hlo / <i>chlo</i>	hlorohēnskābe / <i>chlorogenic acid</i>
hl	hektolitri / <i>hectolitre</i>
KA / DCA	kanēļskābes atvasinājumi / <i>derivatives of cinnamic acid</i>
kaf / <i>caf</i>	kafijskābe / <i>caffeic acid</i>
kat / <i>cat</i>	katehīni / <i>catechins</i>
KFS / TPC	kopējais fenolu saturs / <i>total phenolic content</i>
kg	kilograms / <i>kilogram</i>
kJ	kilodžouls / <i>kilojoule</i>
KI	kailgraudu miežu paraugs / <i>sample of hull-less barley PR-3528</i>
KII	kailgraudu miežu paraugs / <i>sample of hull-less barley PR-3537</i>
KIII	kailgraudu miežu paraugs / <i>sample of hull-less barley PR-3475</i>
KIV	kailgraudu miežu paraugs / <i>sample of hull-less barley PR-L-400</i>
KIL	kailgraudu miežu iesals / <i>malt of hull-less barley PR-3528</i>

KIIL	kailgraudu miežu iesals / <i>malt of hull-less barley PR-3537</i>
kum / <i>cum</i>	kumarīnskābe / <i>cumaric acid</i>
l	litrs / <i>litre</i>
LLU / <i>LUA</i>	Latvijas Lauksaimniecības universitāte / <i>Latvia University of Agriculture</i>
lpp. / <i>p.</i>	lappuse / <i>page</i>
LVS	Latvijas valsts standarts / <i>Latvian Standard</i>
LZP / <i>LCS</i>	Latvijas Zinātnes padome / <i>Latvian Council of Science</i>
maks / <i>max</i>	maksimums / <i>maximum</i>
min	minimums / <i>minimum</i>
mg	miligrami / <i>milligram</i>
ml	mililitrs / <i>millilitre</i>
ni	nav identificēts / <i>not identified</i>
nm	nanometrs / <i>nanometer</i>
nk	nav konstatēts / <i>not establish</i>
Nr. p. k. / <i>No</i>	numurs pēc kārtas / <i>numbers in sequential order</i>
OBV	olbaltumvielas / <i>proteins</i>
p	p-vērtība / <i>p-value</i>
P	plēkšņainie mieži / <i>flaky barley</i>
pH	ūdeņraža jonu koncentrācija šķīdumā / <i>concentration of the hydrogen ion in solution</i>
PKIL	plēkšņaino un kailgraudu miežu paraugi, sagatavoti laboratorijā / <i>samples of flaky and hull-less barley prepared in laboratory</i>
PKILa	plēkšņaino un kailgraudu miežu paraugi, sagatavoti laboratorijā ar apiņiem / <i>samples of flaky and hull-less barley prepared in laboratory with hop</i>
PL	plēkšņaino miežu paraugi, sagatavoti laboratorijā / <i>samples of flaky barley prepared in laboratory</i>
PLa	no plēkšņainiem miežiem laboratorijas apstākļos sagatavoti paraugi ar apiņiem / <i>samples with hop to get flaky barley in laboratory</i>
PR	plēkšņaino miežu paraugi, sagatavoti ražošanā / <i>samples of flaky barley prepared in factory</i>
PRa	no plēkšņainiem miežiem ražošanas apstākļos sagatavoti paraugi ar apiņiem / <i>samples with hop to get flaky barley in factory</i>
PTF	Pārtikas tehnoloģijas fakultāte / <i>Faculty of Food Technology</i>
r	korelācijas koeficients / <i>correlation coefficient</i>
R <sup>2</sup>	determinācijas koeficients / <i>coefficient of determination</i>
sin / <i>sin</i>	sinapīnskābe / <i>sinapic acid</i>
sk.	skatīt / <i>see</i>
SN / <i>SD</i>	standartnovirze / <i>standard deviation</i>
t	temperatūra / <i>temperature</i>
tilp.% / <i>vol.%</i>	tilpuma procenti / <i>volumetric percentage</i>
t ha <sup>-1</sup>	tonnas no hektāra / <i>ton from hectare</i>
tab.	tabula / <i>table</i>
TE	troloks ekvivalents / <i>trolox equivalent</i>
u.c. / <i>et al.</i>	un citi / <i>and others</i>
UV	ultravioleti / <i>ultra-violet</i>
van / <i>van</i>	vanilīnskābe / <i>vanillic acid</i>
VZ	‘Verhältniszahl’ – attiecību skaitlis / <i>relation number</i>
ZBL	zema blīvuma lipoproteīns / <i>low density lipoprotein</i>

## IEVADS / INTRODUCTION

Pamatizejviela alus gatavošanai ir iesals. To ķīmiskā sastāva pamatkomponente ir ciete, kas fermentu darbības rezultātā ievavas vārīšanas procesā sadalās mono un disaharīdos un pāriet pārraudzējamā suspensijā. Iegūtajā suspensijā no ievavas pāriet arī citas iesala ekstraktvielas – olbaltumvielas, vitamīni, minerālvielas, fermenti, fenoli u.c. (Кунце, 2003).

Iesala gatavošanai pamatā izmanto plēkšņainos (*Hordeum vulgare* L.) miežus, bet kailgraudu miežu izmantošana pēdējos gados pasaulē tiek atzīta kā viens no potenciāli attīstāmajiem virzieniem pārtikā un dzērienu rūpniecībā. Kailgraudu miežu graudiem konstatēts augsts ekstraktvielu saturs, kas savukārt nodrošina augstāku etanola saturu gala produktā vai lielāku alus iznākumu. Šī iemesla dēļ alus ražošanas uzņēmumiem kailgraudu miežu iesala izmantošana varētu būt ekonomiski izdevīgāka. Tos veiksmīgi izmanto viskija (Agu *et al.*, 2009) un pārtikas iesala ražošanā (Bhatty, 1996), bet to lietošana alus gatavošanai līdz šim nav plaši pētīta.

Latvijā ir tikai viena 2011. gadā reģistrēta kailgraudu miežu šķirne ‘Irbe’, kaut gan pirmie izmēģinājumi ar tiem Priekuļos veikti jau 19. gadsimta un pagājušā gadsimta 20. – 30. gados turpināti Valsts Stendes graudaugu selekcijas institūtā. Arī pasaulē pēdējos desmit gados aktualizēta un atsākta kailgraudu miežu selekcija un pētījumi. Salīdzinoši ar plēkšņainiem miežiem, kailgraudu mieži raksturojas ar lielāku endospermu, un līdz ar to ar augstāku bioaktīvo savienojumu, tajā skaitā fenolu un vitamīnu, saturu, kuriem piemīt antioksidatīvas īpašības un tos klasificē kā antioksidantus.

Antioksidanti ir vielas, kas palīdz aizsargāt organismu no brīvo radikāļu pārprodukcijas. Brīvie radikāļi spēj izraisīt šūnu bojājumu, vājinot imūnsistēmu un veicinot infekciju un dažādu deģeneratīvu slimību attīstīšanos. Zinātnieki uzskata, ka brīvo radikāļu radītie bojājumi ir organisma novecošanās pamatā (Beckman, Ames, 1998; Barja, 2004). Ar uzturu uzņemtajiem antioksidantiem ir nozīmīga loma aizsardzībā pret apkārtējās vides nelabvēlīgo ietekmi. Tie spēj labvēlīgi ietekmēt cilvēka organisma aizsardzību no koronārajām, sirds-asinsvadu slimībām un vēža izraisītājiem. Tādēļ pēdējā laikā aug zinātnieku, pārtikas ražotāju un patērētāju interese par antioksidantiem un to saturu uzturlīdzekļos, kā arī vēlme veidot produktu klāstu vai mainīt ražošanas tehnoloģijas par labu funkcionāliem produktiem ar paaugstinātu uzturvērtību un pozitīvu ietekmi uz cilvēka veselību (Kahkonen *et al.*, 1999; Hall, 2001). Savienojumus ar antioksidatīvām īpašībām visvairāk pārstāv augu valsts – dārzeņi, augļi, augu eļļas, saknes, garšaugi un graudaugi (Kahkonen *et al.*, 1999; Hinneburg *et al.*, 2006). Antioksidantu aktivitāti rakturo to antiradikālā aktivitāte.

Iesala un miežu antiradikālo aktivitāti galvenokārt veido fenoli – flavonoīdi un atsevišķas fenolskābes, piemēram, kafijnskābe (Pejin *et al.*, 2009). 70–80% polifenolu, kurus satur alus, nonāk tajā no iesala (miežiem), bet pārējie 20–30% – no apiņiem. Franču zinātnieks P.Goupy (1999) ir izpētījis, ka grauzdētu miežu ekstrakta antiradikālā aktivitāte ir augstāka nekā negrauzdētu miežu ekstraktam. Iesala antiradikālā aktivitāte palielinās kaltēšanas procesa laikā, tāpēc ir izteikta hipotēze, ka tieši Maillarda reakcijas rezultātā rodas produkti, kas paaugstina iesala antiradikālo aktivitāti (PinDer *et al.*, 2001).

Polifenolu ietekme uz veselību ir atkarīga no to uzņemtā daudzuma un biopieejamības (Manach, 2004). Jau 1976. gadā ASV pētnieks J.Kuhnau aprēķināja, ka viens Amerikas iedzīvotājs dienā uzņem aptuveni 1 g polifenolu, kas procentuāli

sadalās: 16% flavanolu, flavonu un flavanonu; 17% antocianidīnu; 20% katehīnu un 45% ‘biflavonu’ (Kuhnau, 1976). Vācijā ir veikts pētījums par hidroksikanēļskābju un hidroksibenzoskābju patēriņu vienā dienā, attiecīgi – 211 un 11 mg dienā. Kafijskābe ir viena no visvairāk patērētajām fenolskābēm – 206 mg dienā un to uzņem ar kafiju. Vidēji Vācijas iedzīvotājs dienā ar pārtiku uzņem no 6 līdz 987 mg fenolu<sup>1</sup>. Latvijā šādi aprēķini nav veikti.

Miežu graudi un no tā gatavotais iesals satur arī citus savienojumus ar antioksidantu īpašībām kā C, E vitamīnus, kas ir svarīgi savienojumi cīņā ar organismā esošajiem brīvajiem radikāļiem.

C vitamīns kopā ar  $\alpha$ -tokoferolu kavē tauku oksidēšanos, radikāļu un nitrozamīna veidošanos organismā un pārtikas produktos. Tādēļ E vitamīnu, un īpaši  $\alpha$ -tokoferolu, sauc arī par „antikancerogēnu”. E vitamīns cilvēka organismā darbojas kā nepiesātināto taukskābju, karotīnu, kā arī fermentu antioksidants (Byers, Perry, 1992; Baltess, 1998).

Eiropas Savienībā kopumā vērojams alus patēriņa kritums, bet Latvijā alus patēriņš audzis no 70 līdz 81 litram uz vienu iedzīvotāju gadā<sup>2</sup>. Alus ir trešais populārākais dzēriens pasaulē, un tāpēc arvien aktuālāks kļūst jautājums par alus ietekmi uz cilvēka veselību.

Alus pieder pie alkoholiskajiem dzērieniem un tāpēc alu saista ciešā kontekstā ar alkoholisma problēmu. Parādot etanola negatīvo ietekmi uz cilvēka veselību, veiktajos pētījumos maz ir pievērsta uzmanība pārējiem savienojumiem, kas nonāk gala produktā no augu izcelsmes izvīelām, kurām piemīt noteikta bioloģiskā aktivitāte. Tikai pagājušā gadsimta beigās, veicot pētījumus par sarkanvīna ietekmi uz dažādu slimību norisi, konstatēja arī etanolu saturošu augu izcelsmes alkoholisko dzērienu pozitīvās īpašības.

Izpētot antioksidantu dinamiku alus ražošanas procesa dažādos posmos un izvērtējot atsevišķu antioksidantu satura izmaiņas tehnoloģisko režīmu ietekmē, iespējams mainīt vai pilnveidot alus ražošanas procesu ar mērķi maksimāli saglabāt bioloģiski aktīvo vielu saturu gala produktā.

Latvijā šādi pētījumi par antioksidantu saturu un to izmaiņām alus gatavošanas procesā ar vietējiem selekcionētiem kailgraudu miežu graudiem un Latvijā audzētiem plēkšņainiem miežu graudiem un no tiem gatavotu iesalu un alu nav veikti.

Promocijas darba **pētījuma objekts** ir Latvijā audzētas plēkšņaino miežu šķirnes: ‘Class’, ‘Roland’ un Latvijā selekcionētas un audzētas kailgraudu miežu šķirne vai līnijas: ‘PR–3528’ (Irbe), ‘PR–L-400’, ‘PR–3537’ un ‘PR–3475’.

Promocijas darba **hipotēze** – plēkšņaino un kailgraudu miežu šķirnes un līnijas nosaka alū esošo endogēno antioksidantu (fenolu, C un E vitamīnu) saturu, kas variē izmantoto tehnoloģisko procesu ietekmē, iegūstot iesalu un alu.

---

<sup>1</sup> Phenolic acid intake of adults in a Bavarian subgroup of the national food consumption survey (1998) [Skatīts:28.11.2001] Pieejams / Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9698647>

<sup>2</sup> Alus patēriņš Latvijā pieaudzis no 70 līdz 81 litram uz vienu cilvēku [Skatīts: 15.05.2013.] Pieejams / Available: <http://www.diena.lv/latvija/zinas/alus-paterins-latvija-pieaudzis-no-70-lidz-81-litram-uz-vienu-cilveku-13909276>

Promocijas darba hipotēzi pierāda ar **aizstāvamām tēzēm**:

- 1) endogēno antioksidantu saturu miežos nosaka šķirne un tips (kailgraudu vai plēkšņainie),
- 2) antioksidantu saturu iesalā būtiski ietekmē iegūšanas tehnoloģija un iesala veids,
- 3) endogēno antioksidantu saturs mainās iejavošanas pauzēs un misas vārīšanas laikā,
- 4) misas raudzēšana un alus filtrācija būtiski ietekmē atsevišķu antioksidantu saturu un antiradikālo aktivitāti,
- 5) fenolu sastāvs gatavā alū ir atkarīgs no alus veida (tumšais vai gaišais) un šķirnes.

**Promocijas darba mērķis** ir izpētīt kailgraudu un plēkšņaino miežu graudos esošo antioksidantu dinamiku, gatavojot iesalu un alu.

Darba mērķa sasniegšanai ir izvirzīti šādi **uzdevumi**:

- 1) noteikt un salīdzināt plēkšņaino un kailgraudu miežu graudu fizikāli-ķīmiskos rādītājus un to atbilstību alus ražošanas izejvielu kvalitātes prasībām,
- 2) analizēt jauno Latvijā selekcionēto kailgraudu miežu līniju un šķirnes piemērotību iesala un alus ražošanai, lietojot tradicionālas tehnoloģijas,
- 3) noteikt endogēno antioksidantu – fenolu, C un E vitamīnu – saturu un to izmaiņas tehnoloģiskajos etapos: mieži – iesals, iesals – misa, misa – alus,
- 4) pētīt antiradikālās aktivitātes un kopējo fenolu satura dinamiku tehnoloģiskajos etapos: mieži – iesals, iesals – misa, misa – alus,
- 5) veikt alus ražošanas tehnoloģisko etapu izvērtējumu endogēno antioksidantu saglabāšanai produktā,
- 6) identificēt antiradikālās aktivitātes, kopējo un atsevišķo fenolu, E un C vitamīnu savstarpējo mijiedarbību alus gatavošanā,
- 7) klasificēt komerciāli ražotos un pētījumā sagatavotos alus paraugus pēc pamatrādītājiem un fenolu savienojumu satura.

Promocijas darba **novitāte un zinātniskais nozīmīgums**.

Izpētīta plēkšņaino un kailgraudu miežu graudu līniju un šķirņu endogēno antioksidantu dinamika iesala un alus ražošanas procesā to bioloģiskās vērtības noteikšanai un saglabāšanai.

Noteiktas E un C vitamīnu izmaiņas nozīmīgākajos iesala un alus ražošanas posmos.

Izanalizētas kailgraudu miežu graudu izmantošanas iespējas iesala un alus ražošanā, izmantojot esošās iesala un alus ražošanas iekārtas un tehnoloģijas.

Promocijas darba **tautsaimnieciskā nozīme**.

Izpētot Latvijā selekcionētu jauno kailgraudu miežu graudu līniju un šķirnes rādītājus un izvērtējot to izmantošanas iespējas iesala un alus rūpniecībā, iegūtie dati dod priekšstatu selekcijas darbu tālākai veikšanai amilolītisko fermentu aktivitātes paaugstināšanai, kā arī olbaltumvielu un  $\beta$ -glikānu satura samazināšanai kailgraudu miežu graudos.

Izvēloties iesalu ar augstu antiradikālo aktivitāti un optimālus iesala un alus ražošanas tehnoloģiskos režīmus, alū tiek paaugstināts bioloģiski aktīvo vielu saturs.

Fenolu sastāva un to īpašību izziņāšana ļauj prognozēt alus bioloģisko vērtību, kā arī procesus, kuru rezultātā, veidojas nelabvēlīga alus smarža/garša un koloidālas nogulsnes, kas būtiski var izmainīt gatavā alus kvalitāti.

# 1. PROBLEMĀTIKAS RAKSTUROJUMS / DESCRIPTION OF PROBLEMS

## 1.1. Miežu raksturojums / Characterization of barley

Mieži (*Hordeum vulgare* L.) ir viens no senākajiem kultūraugiem, kas veido lielu daļu no pārtikā un lopbarībā, kā arī iesala ražošanā izmantojamiem graudiem. Arheoloģiskajos izrakumos ir atklāts, ka savvaļas mieži ir izmantoti cilvēku uzturā jau pirms 23 000 gadu (Weiss *et al.*, 2004)<sup>3</sup>. Mieži ir vieni no pirmajiem lauksaimniecības kultūraugiem līdzās kviešiem, pupām, lēcām, datēti apmēram pirms 10 000 gadu Tuvajos Austrumos (Harlan, Zohary, 1966). Pirmā zināmā miežu alus recepte datēta jau 2 800 gadus pirms Kristus dzimšanas – Babilonijā. Kopš seniem laikiem miežu ūdens ir izmantots dažādiem medicīnas nolūkiem<sup>4</sup>. Tibetā mieži jau kopš 5. gs. ir bijusi plaša patēriņa prece. Viduslaiku Eiropā maize, kas tika gatavota no miežiem un rudziem, bijusi zemnieku pārtika, bet kviešu produkti bijuši tikai augstdzimušo uzturā. Miežiem bija svarīga loma arī antīkajā grieķu kultūrā, miežu maize bija svarīga pārtikas daļa, kura deva spēku.

Mieži agrīni tika vispāratzīti kā spēcinošas garšas un augstas uzturvērtības pārtika. Romas gladiatori bija zināmi kā „miežu ēdāji”, jo pārtika, gatavota no miežu graudiem, deva tiem spēku un izturību (Baik, Ullrich, 2008). Ņemot vērā mūsdienās pieejamās zināšanas un informāciju, miežu iekļaušana ikdienas daudzveidīgajā produktu sarakstā un patēriņā, pozitīvi ietekmē cilvēka veselību. Miežos un no tiem gatavotajos pārtikas produktos esošo  $\beta$ -glikānu saturs samazina asins holesterīnu un glikēmisko indeksu (Baik, Ullrich, 2008).

Mieži (*Hordeum vulgare* L.) ir kultūraugs, kas piemērojas dažādiem apstākļiem, tāpēc ģeogrāfiskā ziņā plaši izplatīts. Pasaules mērogā pēc sējplatības tie ir ceturtajā vietā. Ziemeļu puslodē tos audzē no Polārā loka līdz Ziemeļāfrikai. Tie tiek audzēti visos kontinentos, izņemot Antarktīdu. Latvijā pēdējos gados miežu sējplatības un arī kopražā ievērojami samazinājusies, graudu raža nerasniedz pat 2,0 t ha<sup>-1</sup>. Taču daudzu saimniecību izmēģinājumu rezultāti liecina, ka Latvijā iespējams regulāri iegūt 4,0–5,5 t ha<sup>-1</sup> miežu graudu ražas<sup>5</sup>.

**Miežu iedalījums un grauda uzbūve.** Kultivētie mieži ir cēlušies no savvaļas miežiem, kuri, lai gan retāk, mūsdienās vēl sastopami savvaļā Tuvajos Austrumos (Afganistānā, Irākā, Irānā, Izraēlā, Jordānijā, Kirgizstānā, Libānā, Pakistānā, Sīrijā un Turcijā).

Mieži, tāpat kā kvieši un rudzi, pieder pie *Poaceae* dzimtas, kura sevī ietver arī citus nozīmīgus lauksaimniecības augus, kā rīsus, kukurūzu un auzas. Mieži pieder pie *Hordeum* ģints, kurā ietilpst vēl 32 sugas<sup>4</sup>. Tie ir vieni no ģenētiski visatšķirīgākajiem graudaugiem.

No miežu audzēšanas un izmantošanas viedokļa miežu šķirnes tiek iedalītas:

- 1) divkanšu un seškanšu mieži,

---

<sup>3</sup> Department of Anthropology, Peabody Museum, Harvard University, 11 Divinity Avenue, Cambridge, MA 02138 [skatīts 18.08.2011.] Pieejams / Available:

<http://www.pnas.org/search?fulltext=barley&submit=yes>

<sup>4</sup> Senākie zināmie. Mieži. [Skatīts 18.08.2011.] Pieejams / Available:

<http://www.cetrassezonas.lv/lv/produkti/graudaugi/ingredient.php?id=38434>

<sup>5</sup> Kailgraudu miežu selekcijas virzība Priekuļos [Skatīts 21.05.2013.] Pieejams / Available:

<http://www.priekuliselekcija.lv/zp/kgm.pdf>



- 2) vasaras un ziemas mieži,
- 3) plēkšņainie un kailgraudu mieži.

Ziemas miežus sēj rudenī, bet vasaras – agri pavasarī. Galvenokārt tie atšķiras ar ražību, ziemas miežu ražība ir par  $\frac{1}{3}$  lielāka nekā vasaras miežiem. Tas izskaidrojams ar veģetācijas perioda ilgumu (Кунце, 2003).

Divkanšu miežiem graudi veidojas tikai vidējās vārpiņās, līdz ar to visi graudi izvietojas divās vertikālās rindās. Seškanšu miežiem graudi attīstās visās trijās vārpiņās un ir sakārtoti sešās rindās. Divkanšu miežiem graudi ir rupjāki, izlīdzinātāki un simetriski. Seškanšu miežiem graudi ir neizlīdzinātāki, malējās vārpiņās sīkāki un asimetriski<sup>6</sup>. Iesala ražošanai, kas tiek izmantots alus gatavošanā, pārsvarā tiek selekcionēti un audzēti divkanšu plēkšņainie vasaras mieži.

Pēc grauda struktūras miežus iedala plēkšņainajos un kailgraudu miežos (1.1. attēls). Galvenā to atšķirība ir plēksnes esamība vai neesamība. Abos gadījumos, graudam augot, ir plēksne, taču ražas novākšanas brīdī kailgraudu miežiem tā viegli atdalās.



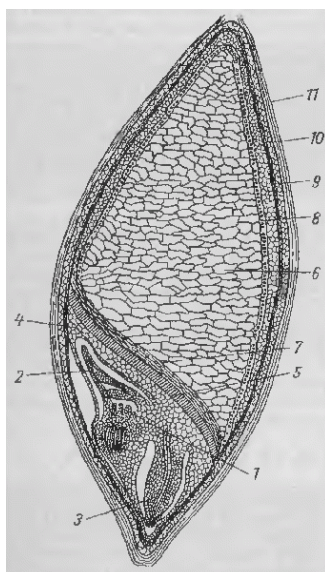
**1.1. att. Plēkšņainie un kailgraudu mieži**  
*Fig. 1.1. Flaky and hull-less barley<sup>7</sup>*

Miežu grauds sastāv no plēksnes, sēklapvalka, aleirona slāņa un endospermas ar noteiktu procentuālo īpatsvaru no kopējā grauda svara (1.2. attēls).

**Miežu grauda ķīmiskais sastāvs.** Katrai grauda daļai ir atšķirīgs ķīmiskais sastāvs un ietekme uz miežu graudu kvalitāti.

<sup>6</sup>Vasarāju labības. [Skatīts 13.11.2011.] Pieejams / Available: [http://www.laukutikls.lv/images/stories/Piena\\_rokasgramata/Augkopiba/vasaraju\\_labibas1.pdf](http://www.laukutikls.lv/images/stories/Piena_rokasgramata/Augkopiba/vasaraju_labibas1.pdf)

<sup>7</sup>Miežu klasifikācija [Skatīts 22.05.2013.] Pieejams / Available: <http://wheat.pw.usda.gov.html> [http://wheat.pw.usda.gov/BarleyTNP/IMap/image/nud\\_dom.gif](http://wheat.pw.usda.gov/BarleyTNP/IMap/image/nud_dom.gif)



**1.2. att. Plēkšņaino miežu grauda uzbūve**  
**Fig. 1.2. Structure of flaky barley grain<sup>8</sup>**

1) Dīglis / *Germ*, 2) Lapu dīglis / *Germ of leaf*, 3) Saknes dīglis / *Germ of root*, 4) Vairodziņš / *Scutellum*, 5) Epitēlijslānis / *Epithelium layer*, 6) Endosperma / *Endosperm*, 7) Izlietotas tukšas šūnas / *Spent empty cell*, 8) Aleirona slānis / *Aleiron layer*, 9) Sēklapvalks jeb testa / *Seeds pericarp or testa*, 10) Graudapvalks jeb perikarpa / *Grain pericarp*, 11) Plēksne / *Flake*

Galvenās miežu grauda ķīmiskās sastāvdaļas ir atspoguļotas 1.1. tabulā. Kopējo ogļhidrātu saturs, kas ir miežu grauda dominējošā frakcija, ir 70–85%, un kā svarīgākais ogļhidrāts ir ciete. Tā veido lielāko endospermas daļu – miežu grauda sausnā ciete variē 63–68% (Кунце, 2003), šī endospermas sastāvdaļa būtiski ietekmē miežu kvalitāti un nosaka turpmākās graudu izmantošanas iespējas pārstrādē (Xu-dong *et al.*, 2006).

Ciete sastāv no polimēriem – amilozes un amilopektīna. Ciete grauda endospermā akumulējas cietes granulu (graudiņu) veidā, kuri ir ietverti olbaltumvielu matricā, kas izkārtojās kārtās ar dažādu amilozes un amilopektīna saturu. Miežiem, kā arī kviešiem un rudziem ir divu veidu cietes granulas – lielās A (>10 μm) un mazās B (<10 μm). Gatavos graudos tikai 10–15% ir A tipa granulas, bet tās veido apmēram 90% no kopējā cietes svara. A tipa cietes granulas satur vairāk amilozes nekā mazās B tipa granulas. Ģenētiski cietes granulu izmērus, izvietojumu un to attiecības endospermā regulē vairāki gēni<sup>9</sup>.

**1.1. tabula / Table 1.1**

**Miežu graudu ķīmiskais sastāvs un enerģētiskā vērtība /  
 Chemical composition and energy value of barley**

Rādītāji / <i>Indices</i>		X <sub>min</sub> –X <sub>max</sub>	Avots / <i>Source</i>
Mitruma saturs / <i>Moisture content</i> , %		14–15	Кунце 2003
Ogļhidrāti / sausas <i>Carbohydrates</i> , % <i>DW</i>	Kopējie / <i>Total</i>	70–85	Кунце 2003
	Ciete / <i>Starch</i>	63–68	Кунце 2003
	Cukuri / <i>Sugars</i>	1.8–2.0	Кунце 2003

<sup>8</sup> Сырье [Skatīts: 16.09.2011] Pieejams / Available: <http://wolfgangkunze.narod.ru/01.html>

<sup>9</sup> Miežu graudu cietība – alus un lopbarības graudu kvalitātes raksturošanai [Skatīts 01.11.2011.] Pieejams / Available: [http://la.lv/index.php?option=com\\_content&view=article&id=309859:miezu-graudu-cietiba-alus-un-lopbaribas-graudu-kvalittes-raksturoanai&catid=17](http://la.lv/index.php?option=com_content&view=article&id=309859:miezu-graudu-cietiba-alus-un-lopbaribas-graudu-kvalittes-raksturoanai&catid=17)

1.1. tabulas nobeigums / *The end of the Table 1.1*

Rādītāji / <i>Indices</i>		$X_{\min}-X_{\max}$	Avots / <i>Source</i>
Ogļhidrāti / sausas <i>Carbohydrates, %</i> <i>DW</i>	Celuloze / <i>Cellulose</i>	4–5	Briggs <i>et al.</i> , 1981
	Hemiceluloze / <i>Hemicelluloses</i>	8–10	Briggs <i>et al.</i> , 1981
	$\beta$ -glikāni / <i><math>\beta</math>-glucane</i>	2.5–11.3	Thondre <i>et al.</i> , 2011
Olbaltumvielas / <i>Protein, %</i>		8–16	Кунце 2003
Tauki / <i>Fat, %</i>		1.2–3.0	Кунце 2003
Minerālvielas / <i>Mineral substances, %</i>		2–4	Кунце 2003
Fenoli / <i>Phenols,</i> GAE kg <sup>-1</sup> , sausas / <i>DW</i>		211.4–572.8	Dvorakova <i>et al.</i> , 2008
Vitamīni / <i>Vitamins, <math>\mu</math>g g<sup>-1</sup></i>	B <sub>1</sub> (tiamīns)	1.2–16	Briggs <i>et al.</i> , 1981
	B <sub>2</sub> (riboflavīns)	0.8–3.7	Briggs <i>et al.</i> , 1981
	E ( $\alpha$ -tokoferols)	2.1–5.2	Briggs <i>et al.</i> , 1981
Enerģētiskā vērtība / <i>Energy value,</i> kJ 100 g <sup>-1</sup> sausas / <i>DW</i>		1468–1590	Briggs <i>et al.</i> , 1981

Ekstraktvielas, no kurām lielākā daļa ir ciete, ir nozīmīgākais rādītājs alus miežiem. Plēkšņaino miežu šķirnēm ir 2,2–4% zemāks cietes saturs nekā kailgraudu miežu līnijām<sup>5</sup>. No miežiem ar augstāku ekstraktvielu saturu gatavā produkta iznākums ir lielāks vai ar augstāku etanola saturu. No ekonomiskā viedokļa, kailgraudu miežu izmantošana ļautu iegūt alu ar zemāku pašizmaksu.

Svarīgs rādītājs, izvērtējot miežu kvalitāti no aldaru viedokļa, ir arī olbaltumvielu saturs. Kailgraudu miežiem salīdzinājumā ar plēkšņainajiem miežiem olbaltumvielu ir vairāk vidēji par 0,8%, un tajos ir samērā augsts polisaharīdu  $\beta$ -glikānu saturs (vidēji 5,9%); tas ir pozitīvs rādītājs izmantošanai pārtikā<sup>16</sup>, bet alus ražošanas procesā  $\beta$ -glikāni apgrūtina iejaves un alus filtrāciju.

Tauku saturs graudos variē atkarībā no šķirnes. Mieži vidēji satur 12–30 g tauku kg<sup>-1</sup> sausas, taču iesala un alus gatavošanai to saturs nav būtisks un tie neietekmē produkta kvalitāti.

Kokšķiedras vairāk ir plēkšņainajos miežos, tās mazāk ir kailgraudu miežos.

Visos graudos ir maz kalcija, tā saturs nepārsniedz 1 g kg<sup>-1</sup> sausas. Tas palielina skābes līmeni alus gatavošanas procesos, kas atkarībā no tehnoloģisko procesu uzstādījuma, ir gan pozitīvs, gan negatīvs faktors alus gatavošanā. Fosfora saturs ir augstāks, un tas ir 3–5 g kg<sup>-1</sup> sausas. Fosfors graudos daļēji ir pārstāvēts vienkāršu neorganisku savienojumu veidā, bet lielākā tā daļa atrodas organisku kompleksu molekulās, ko sauc par fitātiem<sup>9</sup>. Alus gatavošanas procesā tie ir svarīgi, tie stabilizē pH iejavošanas un misas vārīšanas laikā un nodrošina aktīvu rauga darbību misas raudzēšanas procesā (Кунце, 2003).

**Miežu uzturvērtība.** Tāpat kā ikvienā graudaugā, arī miežos ir daudz uzturvielu, kuras nepieciešamas katram cilvēkam. Miežu putraimi un graudi, kuri ir vismazāk apstrādāti, satur vairāk derīgu vielu (Lui, 2007). Salīdzinot ar kviešiem, tie satur vairāk  $\beta$ -glikānu, līdz ar to pieskaitāmi pie produktiem ar augstu šķiedrvielu saturu, kas samazina holesterīna līmeni asinīs (Belicka, Bleidere, 2005). Miežus iesaka lietot uzturā diabēta pacientiem, jo tie stabilizē glikozes līmeni asinīs, kā arī tie izceļas ar augstu minerālvielu saturu, īpaši daudz atrodams kālijs, magnijs un fosfors, kas

atjauno organisma funkcijas<sup>10</sup>. Tajos ir aminoskābes, kas regulē cukura līmeni asinīs, mieži satur B grupas vitamīnus un pavisam nedaudz tauku. Mieži ir bagātīgs tokolu avots, ieskaitot tokoferolus un tokoltrienolus, kas zināmi kā holesterīna reducētāji LDL serumā. Mieži palielina potenci, padara cilvēku spēcīgāku un normalizē gremošanas sistēmu (Velioglu *et al.*, 1998; Collins, 2010).

**Miežu izmantošana.** Miežu augstvērtīgums lielā mērā ir atkarīgs no tā, kādam nolūkam tie audzēti un izmantoti. Miežus audzē galvenokārt lopbarības, pārtikas un alus ražošanas vajadzībām. Pēdējā laikā miežu patēriņa sadalījums ir šāds: apmēram 2/3 no pasaulē izaudzētā tiek izmantots lopbarībā, 1/3 iesala ražošanai un tikai 2% miežu tiek patērēti pārtikas produktu ražošanai (Ragae *et al.*, 2006; Dunford, 2012). Turklāt interese par miežiem kā pārtikas produktu, pēdējos gados ir atjaunojusies daudzos pasaules reģionos, īpaši Āzijā un Ziemeļāfrikā, pateicoties miežu uzturvērtībai (Baik, Ullrich, 2008).

Vasaras mieži ir viens no svarīgākajiem vasarāju kultūraugiem ar plašu pielietojumu. No miežu graudiem iegūst putraimus, miltus (nelielos daudzumos), iesalu, miežu kafiju, spirtu, raugu. Taču lielāko miežu graudu daudzumu izmanto lopbarībā. Kailgraudu miežus malšanai, putraimu, grūbu un pārtikas iesala ražošanai var izmantot tieši, jo tiem nav jāatdala plēksnes (She *et al.*, 2000).

## 1.2. Mieži – iesala un alus izejviela / *Barley raw material of malt and beer*

Alus ražošanā pamatizejviela ir plēkšņainie mieži (*Hordeum vulgare* L.). Tie tiek izmantoti, jo satur vairāk cietes (63–65%) un fermentus nekā citi graudaugi. Iejavošanas procesa laikā fermentu ietekmē ciete sadalās viegli pārraudzējamās vielās (glikoze, maltoze u.c.) (Кунце, 2003). Miežu graudi satur graudapvalkus, kas iejavas filtrācijas procesā veido filtrslāni.

Kompleksa sakarība starp endospermas strukturālajiem komponentiem – cieti, proteīnu un β-glikāniem – nosaka tādu graudu kvalitātes rādītāju kā graudu cietība. Šo rādītāju var lietot, lai raksturotu graudu kvalitāti dažādiem miežu izmantošanas virzieniem. Cietes saturs, cietes granulu attiecības un izvietojums grauda endospermā ietekmē alus miežu kvalitāti. Iesala ražošanas procesā graudiem dīgstot, α-amilāzes un β-amilāzes fermentu ietekmē ciete daļēji sāk hidrolizēties līdz maltozei un dekstrīniem (Sun, Henson, 1990) arī olbaltumvielas daļēji tiek sadalītas ar fermentu palīdzību (Shewry, 1993). Iesals ir pirmējais produkts, ko tālāk izmanto alus ražošanas procesā, tāpēc alus miežu šķirnei ir svarīgi graudu kvalitātes rādītāji, kas ietekmē iesala iznākumu – ekstraktvielu un cietes saturs. Vērtīga alus miežu šķirnes īpašība ir spēja veidot cieti ar iespējami lielāku A tipa (> 10 μm) granulu skaitu, jo tas dod lielāku ekstraktvielu un iesala iznākumu, augstāku tā kvalitāti<sup>9</sup>.

2008.18.08. Ministru kabineta noteikumos Nr. 663<sup>11</sup> „Prasības pārtikas kvalitātes shēmām, to ieviešanas, darbības, uzraudzības un kontroles kārtība” ir noteikti kvalitātes rādītāji alus miežiem (1.2. tabula).

Kailgraudu miežus pārtikā lietojušas jau senās civilizācijas. Ir valstis, kur kailgraudu mieži ir viens no svarīgākajiem pārtikas avotiem. Tiem, atšķirībā no tradicionāli audzētajiem plēkšņainajiem miežiem, graudu plēksnes nav saaugušas ar graudiem, kuļot tās ir viegli atdalāmas (līdzīgi kā kviešiem) (Taketa *et al.*, 2004). Šie mieži galvenokārt tiek audzēti kā alternatīvs graudaugs kukurūzai rajonos, kur klimats nav labvēlīgs tās audzēšanai. Tā kā plēkšņu galvenā sastāvdaļa ir kokšķiedra, tām nav

<sup>10</sup> Veselīga pārtika [Skatīts 08.08.2011.] Pieejams / Available: [http://www.stendeselekcija.lv/index\\_lv.php?category=39](http://www.stendeselekcija.lv/index_lv.php?category=39)

nekādas vērtības, un tās nevar izmantot ne lopbarībā, ne pārtikā. Līdz ar to kailgraudu miežu graudos ir augstāks vērtīgo uzturvielu (kopproteīna, aminoskābju, cietes, vitamīnu u.c.) saturs (Bhatty, 1999). Kailgraudainība atzīta par vienu no vēlamajām lopbarības miežu pazīmēm, jo kailgraudu miežiem ir lielāka enerģētiskā vērtība nekā plēkšņainajiem miežiem. Kailgraudu mieži ir ekonomiski izdevīgāki, ražas iegūšanai tiem nepieciešams mazāk mēslojuma. Putnkopībā noskaidrots, ka kailgraudu miežu barība pozitīvi ietekmē olu masu un barības izmantošanas efektivitāti (Trogh *et al.*, 2005).

**1.2. tabula / Table 1.2**  
**Kvalitātes prasības alus miežiem / Quality requirements of beer barley<sup>11</sup>**

<b>Rādītājs / Parameter</b>	<b>Rādītāja lielums / Value of parameter</b>	<b>Kontrole / Control</b>
Dīgtspēja / <i>Germination</i> , %	min. 95	Kontroli veic operators katrai graudu partijai, pieņemot graudus pārstrādei / <i>to manage the operator for each party receive grains for processing</i>
Olbaltumvielu saturs sausnā / <i>Protein in DW</i> , %	līdz 11.8 ieskaitot / <i>till 11.8 including</i>	
Mitrums / <i>Moisture</i> , %	ne vairāk kā 14 / <i>neither more than 14</i>	
Tīrība (citi augi vai piemaisījumi) / <i>Cleanness (other plants and addition)</i> , %	maks. 2.0 / <i>max. 2.0</i>	
Kaitēkļu invāzija / <i>Invasion of vermin</i>	nav pieļaujama / <i>no allowable</i>	

Plēkšņainajiem miežu graudiem plēksne ar cementējošu vielu cieši apņem graudu, bet kailgraudu miežiem graudi viegli atdalās no plēksnēm, tāpēc kailgraudu miežiem ir vairākas priekšrocības, ja salīdzina to graudu fizikālās pazīmes ar plēkšņainajiem miežiem. Tā kā kailgraudu miežu ražai nav plēksnes, tad parasti tie pēc tilpummasas skaitliskās vērtības atbilst kviešiem. Arī Valsts Stendes graudaugu selekcijas institūtā novērtētajām kailgraudu miežu šķirnēm tilpummasa variēja no 738,0 līdz 798,3 g l<sup>-1</sup>, kas bija būtiski augstāka nekā plēkšņainajiem miežiem (635,7–712,2 g l<sup>-1</sup>)<sup>12</sup>.

Kailgraudu miežu milti, salīdzinot ar mīksto kviešu miltiem, satur vairāk kokšķiedras, vairāk β-glikānu un kopproteīna (10–20%), turklāt aminoskābju satura ziņā kailgraudu miežu olbaltumvielas ir vērtīgākas par plēkšņaino miežu un kviešu olbaltumvielām. Ogļhidrātu, tauku saturs un enerģētiskā vērtība ir augstāka, savukārt pelnu un kokšķiedras saturs – zemāks. Lai ražotu maizi ar augstāku šķiedrvielu saturu, kviešu miltus var aizstāt ar kailgraudu miežu miltiem, palielinot miežu milto īpatsvaru līdz 20–30%. Cietes saturs atkarībā no amilopektīna un amilozes attiecības kailgraudu miežos var būt 47–68%. E vitamīns un tā aktīvās sastāvdaļas ir unikāli antioksidanti un to saturs ir lielāks, salīdzinājumā ar citiem graudaugiem<sup>10</sup>.

Kailgraudu miežiem piemīt arī veselību uzlabojošas īpašības – tie samazina holesterīna saturu asinīs, pozitīvi ietekmē cukura diabēta slimnieku vielmaiņu, samazina

<sup>11</sup>MK noteikumi Nr.663. no 18.08.2008. Prasības pārtikas kvalitātes shēmām, to ieviešanas, darbības, uzraudzības un kontroles kārtība [Skatīts 17.05.2013.] Pieejams / Available: <http://www.likumi.lv/doc.php?id=180014>

<sup>12</sup> Mieži govju un cūku barībā, 52 miežu šķirņu salīdzinājums. [Skatīts: 24.04.2013.] Pieejams / Available: [http://la.lv/index.php?option=com\\_content&view=article&id=333484:miei-govju-un-cku-barb&Itemid=134](http://la.lv/index.php?option=com_content&view=article&id=333484:miei-govju-un-cku-barb&Itemid=134)

saslimšanas risku ar vēzi, tāpēc tos ieteicams izmantot pārtikas produktos<sup>10</sup>. Holesterīna satura samazināšanu nodrošina paaugstināts  $\beta$ -glikānu un E vitamīna saturs. Kailgraudu mieži ir gan ekonomiskāki (nav nepieciešama plēksnes mehāniska atdalīšana, un tos var tieši izmantot pārstrādē), gan veselīgāki, jo pārstrādes procesā līdz ar plēksnēm netiek atdalīts neaizvietošanas aminoskābes un vitamīnus saturošais grauda ārējais slānis.

Kailgraudu miežu izmantošana pēdējos gados pasaulē tiek atzīta kā viens no potenciāli attīstāmajiem virzieniem pārtikā un dzērienu rūpniecībā. Agu *et al.* (2009) ir pievērsis uzmanību kailgraudu miežu izmantošanai Skotu viskija ražošanā, pamatojot to ar iespēju iegūt zemāku enerģijas un laika patēriņu, jo kailgraudu mieži ātrāk uzsūc un atdod mitrumu attiecīgi mērcēšanas un kaltēšanas laikā. Kā arī plēkšņu neesamība nodrošina mazāku ražošanas atkritumu daudzumu (drabiņas).

Diedzēšanas laikā kailgraudu mieži producē amilolītiskos fermentus, kurus raksturo dekstrīnu vienības (DU) un diastatiskais spēks (DP) (Agu *et al.*, 2009). 4.–5. diedzēšanas dienā kailgraudu mieži uzrāda 23 DU un 80 DP, taču tas ir mazāks kā plēkšņaino miežu paraugiem – 48 DU un 133 DP (Agu *et al.*, 2008). Kaltēšanas procesā, temperatūrai saniedzot 85 °C, kailgraudu miežos amilolītiskie fermenti un  $\beta$ -glikanāze samazinās par  $\frac{3}{4}$ , bet proteolītisko fermentu aktivitāte par  $\frac{1}{2}$  (Bhatty, 1996). Zemāks amilolītisko fermentu saturs, iespējams, saistīts ar grauda modifikācijas pakāpi iesala gatavošanas laikā. Plēksne ne tikai pasargā dīgli no iesala gatavošanas tehnoloģisko procesu ietekmes, bet arī palīdz saglabāt vairāk mitruma grauda iekšienē tālākai grauda modifikācijai iesala gatavošanas laikā (Bathgate, 1989). Agu *et al.* (2009) atzīst, ka ir iespējams iegūt labas kvalitātes kailgraudu miežu iesalu, izmainot iesala ražošanas tehnoloģiskos apstākļus atbilstoši kailgraudu miežu īpatnībām.

Pēc iesala iejavošanas, izmantojot tradicionālo tehnoloģiju, miežu plēksnes kalpo kā filtrslānis drabiņu atdalīšanai no šķidrās frakcijas – misas. Vairākos pētījumos tā ir aprakstīta kā problēma kailgraudu miežu iesala pielietošanai alkohola ražošanā, taču Agu *et al.* (2009) ierosina daļēji aizvietot plēkšņaino miežu iesalu ar kailgraudu miežu iesalu, tādējādi nodrošinot kvalitatīvu filtrācijas procesu. Ar daļēju aizvietošanu iespējams atrisināt arī iepriekšminēto problēmu, kas saistīta ar zemo amilolītisko fermentu aktivitāti kailgraudu iesalā un attiecīgi tā iejavā un misā.

Pētījumos (Agu *et al.*, 2002; Edney, Langrell, 2004) vairākkārt uzsvērts, ka kailgraudu mieži satur vairāk  $\beta$ -glikānu nekā plēkšņainie mieži, kas ir negatīvs rādītājs no aldaru viedokļa, jo apgrūtina filtrācijas procesu alus ražošanas laikā. Arī paaugstinātais olbaltumvielu saturs kailgraudu miežos nav labvēlīgs faktors alus gatavošanas laikā. Arī Bhatty (1996) pētījumos ieguvis līdzīgus rezultātus. Tāpēc autori uzsver, ka ir jāpievērš selekcionāru uzmanība jaunu kailgraudu miežu šķirņu izstrādei ar samazinātu  $\beta$ -glikānu un olbaltumvielu saturu.

Taketa *et al.* (2004) apstiprina, ka kailgraudu miežus var izmantot alus ražošanā, jo tiem konstatēts augsts ekstraktvielu iznākums, kas savukārt nodrošina austāku etanola saturu. Kailgraudu miežu graudu šķirnes ir piemērotas arī iesala ekstrakta gatavošanai, bet Bhatty (1996) atzīmē kailgraudu miežu iesala izmantošanu tieši pārtikas iesalam, kas piemērots graudu pārslu ražošanā un kā piedeva piena un maizes rūpniecībā. Tā paaugstināto uzturvērtību nodrošina augstāks  $\beta$ -glikānu un olbaltumvielu saturs, salīdzinot ar plēkšņaino miežu šķirnēm.

Latvijā kailgraudu mieži ražošanas sējumos līdz šim nav audzēti, un ir tikai viena 2011. gadā reģistrēta kailgraudu miežu šķirne 'Irbe', kaut gan pirmie izmēģinājumi ar tiem Priekuļos veikti jau 19. gadsimta un pagājušā gadsimta 20.–30. gados turpināti Valsts Stendes graudaugu selekcijas institūtā. Arī pasaulē

pēdējos desmit gados aktualizēta un atsākta kailgraudu miežu selekcija un pētījumi (Ahokas, 2006)<sup>13</sup>. Tie parāda, ka kailgraudu miežus var veiksmīgi izmantot viskija (Agu *et al.*, 2009) un pārtikas iesala ražošanā (Bhatty, 1996), bet to lietošana alus gatavošanai nav plaši izpētīta.

### 1.3. Nozīmīgāko miežu graudu antioksidantu satura izvērtējums alus ieguvē / *Appraise of important antioxidants during beer production*

#### Antioksidanti miežu graudos.

Antioksidanti ir savienojumi, kas aizkavē vai pilnībā inhibē oksidēšanās procesus. Oksidēšanās reakcijas veicina brīvie radikāļi, kas, uzsākot oksidēšanās ķēdes reakcijas, spēj izraisīt šūnu bojājumu (Niki, 1987). Antioksidanti pārtrauc šīs reakcijas, reaģējot ar brīvajiem radikāļiem, kā arī kavējot citas, ar oksidēšanās procesiem saistītas, reakcijas<sup>14</sup>. Antioksidatīvā aktivitāte vai īpašības tiek raksturotas ar dažādām metodēm, kuru pamatā ir antioksidantu spēja saistīt brīvos radikāļus, reducēt dzelzs vai vara jonus, antioksidantu spēja aizsargāt molekulu, kura pakļauta brīvo radikāļu iedarbībai, kā arī inhibēt zema bīvuma lipoproteīnu (Lopez-Alsarcon, Denicola, 2013). Zinātniskajā literatūrā atsevišķi tiek izdalīts termins antiradikālā aktivitāte, kas tieši raksturo savienojumu spēju reaģēt ar brīvajiem radikāļiem. Tās mērīšanai pētījumos, kuri saistīti ar pārtikas produktiem, izmanto DFPH<sup>•</sup> radikāļa saistīšanas metodi (Zhao *et al.*, 2008).

Pārtikā nozīmīgākie ir antioksidanti, kas satur fenolu grupas. Fenolu tipa antioksidantu darbība izskaidrojama ar to spēju satvert un piesaistīt radikāļus, turklāt pozitīva loma ir to spējai radikāļus stabilizēt rezonances ceļā (Baltess, 1998). Kā redzams reakcijā (1) un (2) 1.3. attēlā, fenoli veido radikāļus, kas stabilizēti ar aromātiskās rezonances sistēmu. Gala produkti, kas veidojas reakcijā (3) un (4) 1.3. attēlā, ir relatīvi stabili, un rezultātā autooksidēšanās radikāļu ķēde tiek saīsināta. Reakciju shēmā attēlots (1.3. attēls), ka viena antioksidanta molekula savienojas ar diviem radikāļiem. Teorētiski maksimāli iegūstamais stehiometriskais faktors ir n=2, bet praksē n vērtība ir starp 1 un 2 atkarībā no izmantotā antioksidanta. Antioksidanti, neskaitot to galveno funkciju – radikāļu saistīšanu, var arī daļēji reducēt hidroksiperoksīdus hidroksi- savienojumos (Belitz *et al.*, 2004).



#### 1.3. att. Antioksidantu darbības shēma /

*Fig. 1.3. Schema of antioxidant action* (Belitz *et al.*, 2004)

Literatūrā antioksidantus klasificē pēc to izcelsmes, ķīmiskās struktūras, šķīdības un darbības mehānisma. Šajā nodaļā ir raksturoti tie antioksidanti, kas ir

<sup>13</sup> Kailgraudu miežu raksturojums [Skatīts: 16.09.2011] Pieejams / Available: <http://raksti.daba.lv/referaati/2006/jmazversite/izm.html>

<sup>14</sup> Oxidative Stress: Oxidants And Antioxidants [Skatīts: 22.05.2013] Pieejams / Available: <http://ep.physoc.org/content/82/2/291.long>



sastopami miežos un kuriem ir nozīme alus gatavošanas procesā. Aktīvākie savienojumi, kas darbojas kā antioksidanti pārtikā, ir A, C, E vitamīni un β-karotīns, kā arī dažādi fenoli. Vispopulārākie un izplatītākie vitamīni ar antioksidatīvām īpašībām ir askorbīnskābe (C vitamīns), tokoferoli (E vitamīns) un β-karotīns. Pirmie divi ir atrodamī miežu graudu sastāvā. Vitamīni ir būtiski cilvēka uzturā, nodrošinot daudzu vielmaiņas procesu darbību (Кушце, 2003).

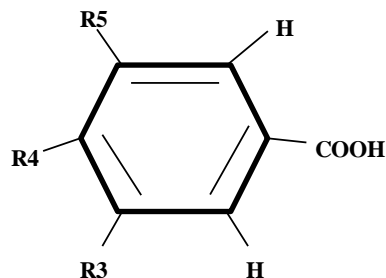
Polifenoli ir augos sastopamas ķīmiskas vielas, kuru molekulā ir vairāk par vienu fenola grupu. Polifenolu antioksidantu galvenais avots ir pārtika. Tie ir sastopami augļos un ogās (ābolos, dzērvenēs, vīnogās, bumbieros, zemenēs u.c.), un dārzeņos (kāpostos, sīpolos, brokoļos u.c.), arī sarkanvīnā, šokolādē, zaļajā tējā un daudzos graudaugos. Polifenolu antioksidantu iedarbība izpaužas to spējā reaģēt ar brīvajiem radikāļiem un veicināt metālu saistīšanos hēllātu kompleksos<sup>15</sup>.

Vairākumam no antioksidantiem, īpaši flavonoīdiem, piemīt plaša bioloģiskā efektivitāte – pretiekaisuma, pretmikrobu, antialerģiska, antitrombotiska. Antiradikālā aktivitāte ir nozīmīga īpašība, kas ir svarīga dzīvības norisēm. Pateicoties šai īpašībai cilvēka organismā norisinās daudzas bioloģiskas funkcijas, tādas kā pretvēža aktivitāte, novecošanas kavēšana, antimutagenitāte (Velioglu *et al.*, 1998; Pietta, 2000).

**Fenoli.** Fenoli ir organiski aromātiskie savienojumi, kuros hidroksilgrupas tieši saistītas ar aromātiskās struktūras (benzola gredzena) oglekļa atomiem.

Fenolu savienojumus iedala vairākās klasēs atkarībā no aromātisko ciklu skaita un struktūras elementiem, kas savieno šos gredzenus savā starpā (Pietta, 2000). Nozīmīgākās fenolu savienojumu klases graudaugos ir fenolskābes un flavanoīdu grupas flavanoli.

Fenolskābes iedala divās klasēs: benzoskābes atvasinājumi (1.4. attēls) un kanēļskābes atvasinājumi (1.5. attēls). Hlorogēnskābe ir kafijskābes esters, tās struktūrformula ir norādīta atsevišķi (1.6. attēls).



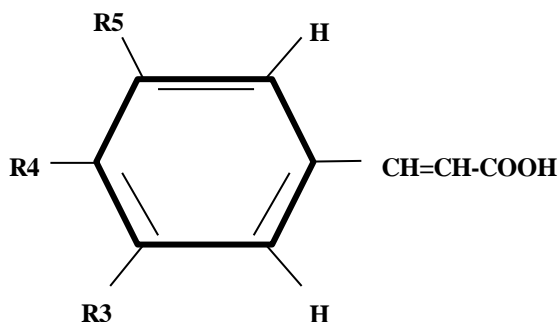
R3	R4	R5	Fenolskābe / Name of the acid
H	OH	H	<i>p</i> -hidroksibenzoskābe / <i>p</i> -hydroxibenzoic acid
OH	OH	OH	Galluskābe / Gallic acid
OCH <sub>3</sub>	OH	H	Vanilīnskābe / Vanillic acid
OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	Ceriņskābe / Syringic acid

**1.4. att. Benzoskābes atvasinājumu struktūrformula**  
**Fig. 1.4. Structure of benzoic acid derivatives** (Dvorakova, 2007)

<sup>15</sup>Cilvēka bioķīmija un molekulārā bioloģija. Polifenolu antioksidanti [Skatīts: 22.05.2013] Pieejams / Available: <http://www.scribd.com/doc/50073980/106/Polifenolu-antioksidanti>



Benzoskābes atvasinājumi uzturā lietojamus augos, ar dažiem izņēmumiem, atrodasniecīgos daudzumos. Visnozīmīgākā no tām ir galluskābe, kas ievērojamos daudzumos atrodas tējā. Pārtikas produktos biežāk sastopami kanēļskābes atvasinājumi, kā nozīmīgākos var minēt *p*-kumarīnskābi, kafijskābi, ferulskābi. Šīs skābes reti ir atrodamas brīvā formā, izņemot pārtikas produktos, kur tās pakļautas saldēšanas, sterilizēšanas vai raudzēšanas procesiem (Manach, 2004).

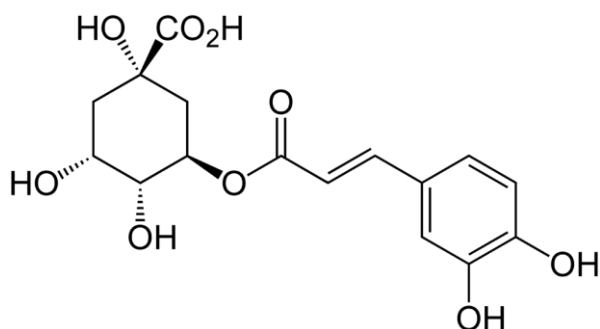


R3	R4	R5	Fenolskābe / Name of the acid
H	OH	H	<i>p</i> -kumarīnskābe / <i>p-coumaric acid</i>
OCH <sub>3</sub>	OH	H	Ferulskābe / <i>Ferulic acid</i>
OH	OH	H	Kafijskābe / <i>Caffeic acid</i>
OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	Sinapīnskābe / <i>Sinapic acid</i>

**1.5. att. Kanēļskābes atvasinājumu struktūrformula**

*Fig. 1.5. Structure of cinnamic acid derivatives* (Dvorakova, 2007)

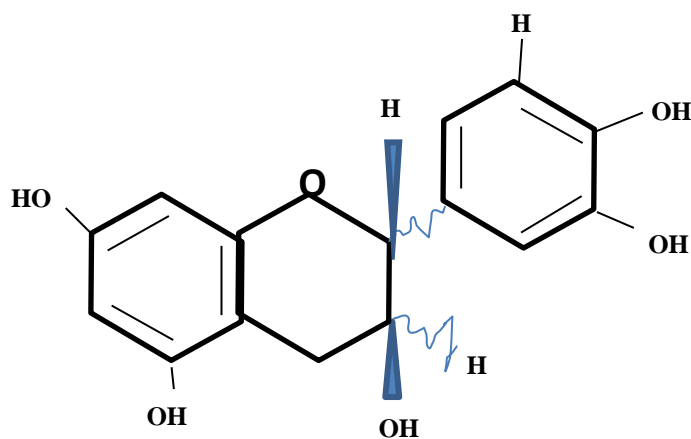
Kafijskābe gan brīvā, gan esterificētā formā ir nozīmīgākā fenolskābe augļos un sastāda 75–100% no kanēļskābes atvasinājumiem. Ferulskābe savukārt ir nozīmīgākā fenolskābe graudos (Kahkonen *et al.*, 1999; Manach, 2004). Ferulskābes saturs kviešu graudos ir aptuveni 0,8–2 g kg<sup>-1</sup> sausnas, kas ir līdz pat 90% no visiem kviešos esošiem polifenoliem (Ragae *et al.*, 2006). Ferulskābe galvenokārt ir atrodama grauda ārējā daļā. Grauda aleirona slānis un graudapvalks satur 98% no visas ferulskābes. Tās saturs dažādos graudu miltos ir tieši saistīts ar sijāšanas smalkumu, graudapvalki ir galvenais polifenolu avots. Šī pati likumsakarība ir attiecināma arī uz citām fenolskābēm, līdz ar to plēkšņaino miežu graudu šķirnes satur lielāku polifenolu saturu nekā kailgraudu mieži. Rīsu un auzu milti satur gandrīz to pašu polifenolu daudzumu, kādu kviešu milti – 63 mg kg<sup>-1</sup> sausnas, turpretim kukurūzas milti satur trīs reizes vairāk polifenolu (Manach, 2004). Savukārt miežos to saturs svārstās 0,2–1,3 mg GAE g<sup>-1</sup> sausnas (Kahkonen *et al.*, 1999). Nordkvist *et al.* (1984) un Holtenkjolen *et al.* (2006) piekrīt, ka ferulskābe pārsvarā atrodas grauda aleirona slānī, bet *p*-kumarīnskābe vairāk ir koncentrēta plēksnēs. Šis apgalvojums gan nav viennozīmīgs, jo atšķirības var izraisīt arī fenolu ekstrakcijas veids no pētāmā parauga (Bonoli *et al.*, 2004; Dvorakova *et al.*, 2008).



**1.6. att. Hlorogēnskābes struktūrformula**  
**Fig. 1.6. Structure of chlorogenic acid**<sup>16</sup>

Flavanoli. Flavanoli tiek aplūkoti kā antioksidanti, kas reaģē ar lipīdu radikāliem un pārveido tos stabilākos savienojumos (Goupy *et al.*, 1999; Lee, Kim, 2010). Dabā eksistē abās monomēru (katehīni) (1.7. attēls) un polimēru (proantociānīni) formās. Katehīnu klātbūtne nozīmīgos daudzumos ir konstatēta gan augļos, gan graudaugos, bet īpaši lielā daudzumā tie atrodas sarkanvīnā un zaļajā tējā, attiecīgi 300 mg l<sup>-1</sup> un 200 mg l<sup>-1</sup> (zaļās tējas uzlējuma) (Manach, 2004). Katehīni un epikatehīni ir dominējošie flavanoli augļos, turpretim gallokatehīni un epigallokatehīni ir atrasti pākšaugos, vīnogās un nozīmīgākos daudzumos tējā (Arts *et al.*, 2000). Proantociānīni, kas ir zināmi arī ar nosaukumu kondensētie tannīni var būt gan dimēri, gan oligomēri, gan katehīnu polimēri. Dažos augļos (vīnogās, ābolos, ogās) un dzērienos (vīnā, sidrā, tējā un alū), veidojot kompleksus savienojumus ar olbaltumvielām, proantociānīni ir atbildīgi par savelkošas un miecējošas garšas veidošanu un intensitāti (Zhy *et al.*, 1997).

Kā izpētījusi Dvorakova *et al.* (2008), katehīnu saturs ir nozīmīgi mazāks plēkšņaino miežu graudos (11–15,5 μg g<sup>-1</sup> miežiem un 0,9–5,9 μg g<sup>-1</sup> iesalam), salīdzinājumā ar kailgraudu miežiem 15–17 μg g<sup>-1</sup> un 10,6–12,1 μg g<sup>-1</sup> iesalam, kas ir pretējs rezultāts Holtenkjolen *et al.* (2006) pētījumos iegūtajiem rezultātiem.



**1.7. att. Epikatehīnu un katehīnu sturktūformula**  
**Fig. 1.7. Structure of catechin and epicatechin** (Dvorakova, 2007)

<sup>16</sup>What is chlorogenic acid? [Skatīts: 30.08.2013.] Pieejams / Available: <http://greencoffeebeanmaxreviewed.net/benefits-of-chlorogenic-acid-in-green-coffee/>

**Fenolu nozīme.** Augos fenoli darbojas kā antioksidanti, antimikrobiāli savienojumi, fotoreceptori. Fenolu savienojumi būtiski ietekmē arī pārtikas produktu īpašības. Tie ietekmē sensorās īpašības, kā garšu, viskozitāti, cietību (Brenes-Balbuena, 1992; Tan, 2000), flavonoīdi paaugstina uzturvērtību, nodrošina antioksidanta īpašības, kuras nosaka fenola uzbūve (hidroksilgrupa aromātiskajā gredzenā) (Balasundram *et al.*, 2006). Priekšstats, ka fenolskābes ir ļoti svarīga pārtikas fenolu antioksidantu grupa, ir pamatojams ar ievērojamu skaitu pētījumu, kas pierāda, ka šīs komponentes cilvēka zarnu traktā nemetabolizējas pirms to absorbcijas (Plumb *et al.*, 1999; Ghiselli, 2000; Olthof *et al.*, 2003). Sarežģītākie fenolu savienojumi mikroorganismu ietekmē organismā sadalās, piemēram, proanticianidīni (Deprez *et al.*, 2000), tādēļ to patiesā antiradikālā aktivitāte *in vivo* būtu pārskatāma (Szwajgier, Bancarzewska, 2011).

**Fenolu veidošanās augos.** Atkarībā no miežu šķirnes tie var saturēt 1,2–1,5 g kg<sup>-1</sup> polifenolus (Lugasi, 2003). Liela nozīme polifenolu saturam miežu un citu kultūraugu graudos ir ne tikai graudaugu šķirnes īpatnībām, bet arī apkārtējās vides faktoriem, gan klimatiskajiem (augšnes tips, saules starojuma intensitāte, nokrišņu daudzums), gan arī agronomiskajiem (audzēšana siltumnīcās vai atklātā laukā, bioloģiskās lauksaimniecības metodes, hidroponika) (Manach, 2004). Augšana „stresa” apstākļos palielina polifenolu, īpaši fenolskābju, saturu miežos, turpretim ilgstoša novāktas ražas uzglabāšana, kā arī tādu pusfabrikātu kā miežu putraimu un miltu uzglabāšana to saturu samazina, jo tie tiek pakļauti oksidēšanās procesiem (Manach, 2004). Mitrā un vidēji mitrā vidē augam nav nepieciešams šos savienojumus veidot (Jayasingne *et al.*, 2003). Taču ne visi savienojumi vienādi reaģē uz klimata izmaiņām, atsevišķu savienojumu saturs būtiski nemainās, savukārt citus tas ietekmē būtiski. Skarbi klimatiskie un vides apstākļi veicina pastiprinātu *p*-kumarīnskābes un hidrobenzoscābju veidošanos (Javanmardi *et al.*, 2002).

Brīvo fenolu savienojumu saturu ietekmē auga veģetatīvā stadija, piemēram, ābolu un piparu gatavošanās procesā to sastāvā esošo fenolu koncentrācija samazinās (Burda *et al.*, 1990; Beta *et al.*, 2000). Pašreizējo nepietiekamo zināšanu dēļ ir ļoti grūti noteikt katrai augu dzimtai galvenos apstākļus, kas ietekmē katra fenola savienojuma saturu (Manach, 2004). Virsmas flavonoīdi sevišķi daudz sintezējas augos, kuri aug savvaļā sausus apstākļos, un aizsargā augu pret ultravioleto starojumu (Grayer *et al.*, 1996).

**Fenolu izmaiņas miežu uzglabāšanas laikā.** Tehnoloģiskie procesi un uzglabāšanas apstākļi ietekmē fenolu savienojumu saturu produktos (Pinelo *et al.*, 2004). Pēc ražas novākšanas, graudu nobriešanas laikā strauji samazinās polifenolu saturs (1.3. tabula).

Kā izpētījuši M. Naczka, E. Shahidi (2004a), nenobriedušos miežu graudos ir 3–7 reizes lielāks fenolskābju saturs nekā miežu graudos 19–42 dienas pēc novākšanas. 1.3. tabulā redzams, ka miežu graudu uzglabāšanas laikā nozīmīgākie zudumi konstatēti salicilskābei un vanilīnskābei, bet vismazāk uzglabāšana ietekmē *o*- un *p*-kumarīnskābju zudumus.

**Fenolu antiradikālā aktivitāte.** Kā viena no nozīmīgākajām savienojumu klasēm, kam piemīt antiradikālā aktivitāte, ir fenolu savienojumi, kuru antioksidatīvās īpašības nosaka hidroksilgrupa aromātiskajā ciklā, taču arī pārējās ciklā esošās sastāvdaļas ietekmē to spēju reaģēt ar radikāļiem (Shahidi, Wanasundara, 1992). Tas izskaidro fenolskābju dažādo antioksidatīvo aktivitāti (Rice-Evans *et al.*, 1996).

Nozīmīgas ir reakcijas, kuru rezultātā veidojas vairāk vai mazāk polimerizētas vielas, kas būtiski ietekmē organoleptiskos rādītājus (Manach, 2004). Fenolu antiradikālā aktivitāte ir atkarīga no to polimerizācijas pakāpes. Daļēji polimerizējušies,

fenoli ir spēcīgāki antioksidanti, taču pēc noteiktas molekulas polimerizācijas pakāpes sasniegšanas to aktivitāte samazinās (Saint-Cricq de Gaulejac *et al.*, 1999; Lu, Foo, 2000).

Kahkonen *et al.* (1999) pētījumos ferulskābe uzrādīja vidēju, kafijskābe – augstu, bet *p*-kumarīnskābe ļoti augstu antiradikālās aktivitātes līmeni. Ferulskābe (4-hidroksi-3-metoksikanēļskābe) ir izplatītākais mazmolekulārais fenols miežos u.c. graudos (Lee, 2000). Miežos lielāko ieguldījumu antiradikālajā aktivitātē dod katehīni un kopā ar procianidīnu B3 un prodelfinidīnu B3 tie veido 53% no miežu antiradikālās aktivitātes (Leitao *et al.*, 2012).

Graudaugi satur plašu fenolu savienojumu spektru. Nozīmīgākos daudzumos ir atrastas tādas fenolskābes kā iepriekšminētā ferulskābe, kafijskābe, *p*-hidroksibenzoskābe, *p*-kumarīnskābe, protokatehīns, vanilīnskābe un ceriņskābe. Graudos šīs fenolskābes galvenokārt ir sastopamas saistītā veidā, veidojot savienojumus ar cukuriem, taukskābēm un olbaltumvielām (Kahkonen *et al.*, 1999).

Dordevic *et al.* (2010) nav atradis korelāciju starp kopējo fenolu saturu un radikāļa DFPH saistīšanas spēju graudos. Miežu graudi ar augstāku kopējo fenolu saturu ne vienmēr uzrāda augstāku antiradikālo aktivitāti, kas ir saskaņā arī ar Brand-Williams *et al.* (1995) pētījuma rezultātiem.

### 1.3. tabula / Table 1.3

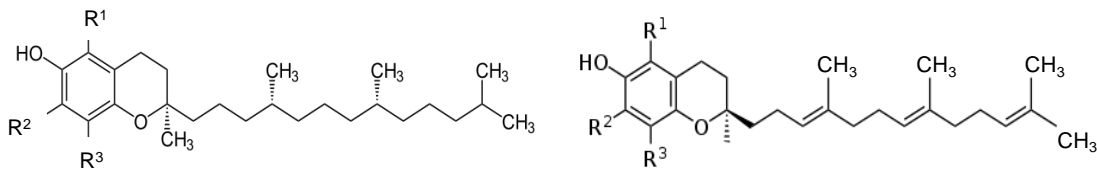
**Brīvo fenolskābju saturs miežu graudu nobriešanas laikā /**  
**Content of free phenolic acids during barley maturation, mg g<sup>-1</sup> sausnas / DW**  
 (Naczk, Shahidi, 2004a)

Fenolskābes / <i>Phenolic acids</i>	Dienas pēc ražas novākšanas / <i>Days after harvesting</i>		
	19	31	42
Salicilskābe / <i>Salicylic acid</i>	0.85	0.28	0.06
<i>p</i> -hidroksibenzoskābe / <i>p-hydroxybenzoic acid</i>	5.65	2.76	1.82
Vanilīnskābe / <i>Vanillic acid</i>	2.11	0.56	0.11
<i>o</i> -kumarīnskābe / <i>o-coumaric acid</i>	0.31	0.12	0.11
<i>m</i> -kumarīnskābe / <i>m-coumaric acid</i>	0.76	0.21	0.12
<i>p</i> -kumarīnskābe / <i>p-coumaric acid</i>	0.92	1.72	0.36
Ceriņskābe / <i>Syringic acid</i>	1.86	0.84	0.23
Ferulskābe / <i>Ferulic acid</i>	14.80	12.72	2.58
Sinapīnskābe / <i>Sinapic acid</i>	0.28	0.13	0.05

**E vitamīns.** Tokoferoli ir fenoli, kuru bioloģiskā aktivitāte ir saistīta ar to antioksidantu aktivitāti.  $\alpha$ -tokoferolu saturs pārtikā tiek uzskatīts kā vissvarīgākais, jo tam piemīt vislielākā bioloģiskā aktivitāte no visiem tokoferoliem (deMan, 1999). Taču, neskatoties uz to, ka no tokoferolu maisījuma vislielākā E vitamīna aktivitāte piemīt tieši  $\alpha$ -tokoferolam, tā antioksidatīvās spējas ir vismazākās. Ar  $\gamma$ -tokoferolu ir otrādi (Belitz *et al.*, 2004). Tokoferolu un tokotrienolu bioloģiskā aktivitāte ir atkarīga

no metilgrupu skaita un izvietojuma benzola gredzenā, kā arī no asimetriskā oglekļa konfigurācijas ķēdē (1.8. attēls). E vitamīns ir taukos šķīstošs vitamīns, kas pārrauj radikāļu ķēžu reakciju lipīdu peroksidēšanās laikā<sup>16</sup>.

E vitamīna antioksidatīvā aktivitāte ir balstīta vienīgi uz tokoferol-tokoferil jonu *red-oks* sistēmu (Ball, 2006).



Tokoferoli / *Tocopherols*

Tokotrienoli / *Tocotrienols*

R1	R2	R3	Tokoferoli / <i>Tocopherols</i>	Tokotrienoli / <i>Tocotrienols</i>
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$\alpha$ -tokoferols / <i><math>\alpha</math>-tocopherol</i>	$\alpha$ -tokotrienols / <i><math>\alpha</math>-tocotrienol</i>
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	$\beta$ -tokoferols / <i><math>\beta</math>-tocopherol</i>	$\beta$ -tokotrienols / <i><math>\beta</math>-tocotrienol</i>
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$\gamma$ -tokoferols / <i><math>\gamma</math>-tocopherol</i>	$\gamma$ -tokotrienols / <i><math>\gamma</math>-tocotrienol</i>
H	H	CH <sub>3</sub>	$\delta$ -tokoferols / <i><math>\delta</math>-tocopherol</i>	$\delta$ -tokotrienols / <i><math>\delta</math>-tocotrienol</i>

### 1.8. att. Tokoferolu un tokotrienolu struktūrformula

Fig. 1.8. Structure of tocopherol and tocotrienol<sup>17</sup>

E vitamīns ir vispārējs apzīmējums, kas pārstāv četrus tokoferolus un četrus tokotrienolus, kuriem piemīt dažāds bioloģiskais potenciāls. Tokoferoli veido lielāko E vitamīna aktivitāti (Shahidi, Naczka, 1995), un, aplūkojot E vitamīnu,  $\alpha$ -tokoferols ir visiedarbīgākais šīs grupas pārstāvis. Termins tokoferols (tocopherol) tieši attiecas uz tokolu metilgrupas aizvietotāju atvasinājumiem un nav sinonīms apzīmējumam E vitamīns. Tokotrienolu ieguldījums E vitamīna bioloģiskajā aktivitātē pārtikas produktos tiek uzskatīts par relatīvi niecīgu, tādēļ praktiskākam pielietojumam tokotrienolu zudumi ir mazsvarīgi un E vitamīna saturs ir pielīdzināms  $\alpha$ -tokoferolu saturam produktā (Ball, 2000).

Dabā tokoferoli un tokotrienoli eksistē neesterificētā formā un lielā mērā sastopami riekstos, sēklās, augļos, dārzeņos un zālaugos. Rietumu diētā galvenais E vitamīna avots ir graudaugu sēklu eļļas un margarīns, kā arī produkti, kuru gatavošanā tie izmantoti.

Tokoferoli ir svarīgi antioksidanti pārtikā, īpaši augu eļļās. Ar nelieliem izņēmumiem, dzīvnieku un dārzeņu produkti satur apmēram no 0,5 līdz 1,5 mg 100<sup>-1</sup> g, augu eļļas no 10 līdz 60 mg 100<sup>-1</sup> g un graudu asnu eļļa, kas ir bagātīgs E vitamīna avots – no 150 līdz 500 mg 100<sup>-1</sup> g (deMan, 1999). Graudi un graudu produkti arī ir labs E vitamīna avots. Mieži, atkarībā no šķirnes un audzēšanas apstākļiem, vidēji satur 3,7–4,8 mg 100 g<sup>-1</sup> (Peyrat-Maillard *et al.*, 2001). Tokoferolu izkliede vai sadale grauda daļās viscaur nav vienmērīga, līdz ar to dažādu pakāpju miltu ekstrakcija var uzrādīt dažādu tokoferolu saturu. Iesala gatavošanas laikā, īpaši dīdēšanas procesā, E vitamīna saturs palielinās (Rakčejeva, Skudra, 2004), bet, kaltējot zaļiesalu tā saturs

<sup>17</sup> *Tocotrienol Vitamin E*: [Skatīts: 28.11.211.] Pieejams / Available: <http://seasonscream.com/cream-ingredients/tocotrienol-vitamin-e/>

būtiski samazinās. Gaišajā iesalā, ko izmanto alus ražošanā, vidēji ir 2,0–2,5  $\mu\text{g g}^{-1}$  E vitamīna (Briggs, 1998). E vitamīna saturs alū palielinās apiņu pievienošanas rezultātā, un gala produktā tas atkarīgs no E vitamīna satura izejvielās (iesals, apiņi) un to izmantošanas daudzuma atbilstoši alus gatavošanas receptūrai. E vitamīns ir stabilāks alū ar zemāku pH un alkohola saturu<sup>18</sup>. Apstrādes procesi un uzglabāšana var būtiski ietekmēt tokoferolu zudumus produktā (Shin *et al.*, 1997). Pēc vairāku pētījumu datiem, mazākie tokoferolu zudumi ir sasaldētiem produktiem un ūdenī vārītiem vai tvaicētiem produktiem (deMan, 1999; Ball, 2006).

Tokoferoli un tokotrienoli strauji noārdās UV un saules staru ietekmē (1.4. tabula). Vitamers lēnām oksidējas atmosfēras skābekļa klātbūtnē. Oksidēšanos paātrina gaisma, karsēšana, sārmaina vide, smagie metāli. Tokotrienoli, pateicoties to nepiesātinātām saitēm, ir daudz jutīgāki uz noārdīšanos nekā tokoferoli. Vitamers var izturēt karsēšanu skābā un sārmainā vidē, ja nav pieļauta skābekļa un UV starojuma ietekme (Tyopponen, Hakkarainen, 1985).

Vairāki pētījumi ir pierādījuši, ka E vitamīna biopieejamība cilvēka organismā ir aptuveni 70%, un nav atšķirības starp  $\alpha$ -tokoferolu absorbciju un tā acetātesteriem (Ball, 2000).

**C vitamīns** ir ūdenī šķīstošs vitamīns. Askorbīnskābe ir polāra, jo hidroksilgrupu izvietojums padara to viegli šķīstošu ūdenī, kas ir labvēlīgs faktors tās absorbcijai organismā. Tāpēc C vitamīns spēj reaģēt ar brīvajiem radikāļiem un aktīvo skābekli. C vitamīns ir pirmais antioksidants, kas tika izmantots aizsardzībai pret brīvo radikāļu nodarītajiem kaitējumiem<sup>17</sup>.

Askorbīnskābe (E 300) un tās nātrijs, kalcijs un kālijs sāļi pārtikas rūpniecībā tiek lietoti kā antioksidanti un sinerģisti. Askorbīnskābi lieto, lai novērstu taukus saturošu produktu (margarīna, kausētu tauku) oksidatīvo bojāšanos, iedarbojoties uz tiem nevis kā antioksidantam, bet pirmām kārtām kā sinerģistam, atjaunojot fenolu savienojumus un saistot prooksidantu (metālu jonus) (Belitz *et al.*, 2004).

C vitamīns (L-askorbīnskābe) ir sastopams visās dzīvajās šūnās, kur tas ietekmē oksidēšanās-reducēšanās reakcijas. Lielākie L-askorbīnskābes avoti pārtikā ir augļi un dārzeņi. Mieži nesatur C vitamīnu, bet tā aktīva sintēze sākas miežu dīdēšanas laikā, gatavojot iesalu (Rakčejeva, Skudra, 2004). Zaļiesala kaltēšanas laikā C vitamīna saturs strauji samazinās un tālākos alus ražošanas termiskās apstrādes procesos tas metabolizējas. Alus, kas ražots, izmantojot tikai pamatizejvielas – ūdeni, iesalu un apiņus –, nesatur C vitamīnu. Taču bieži C vitamīns kā piedeva tiek pievienots alus filtrācijas laikā, uzlabojot alus krāsu, ogļskābās gāzes saistīšanas spēju un pagarinot alus uzglabāšanas laiku.

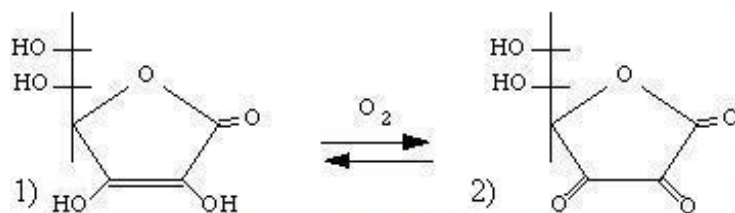
Pēc ķīmiskās struktūras (1.9. attēlā) C vitamīns sastāv no laktona cikla ar divām hidroksilgrupām tajā, diviem hirāliem oglekļa atomiem, kas ir unikāli savā struktūrā, jo nesatur karboksilgrupu, bet gan ir skābes molekula<sup>19</sup>.

Daudzi vitamīni ir nestabili noteiktu procesu vai uzglabāšanas apstākļu ietekmē (deMan, 1999; Кунце, 2003). C vitamīns ir visnestabilākais no visiem vitamīniem un ir viegli inaktivējams dažādu pārstrādes procesu un uzglabāšanas laikā. C vitamīna noārdīšanos ietekmē šādi faktori: temperatūra, pH, skābekļa klātbūtne (1.9. attēls), fermenti, metāla jonu inhibitori, ūdens, gaisma un produkta sildīšanas laiks (Machlin, 1991).

---

<sup>18</sup> *The production and the study of vitamin enriched beers*: [Skatīts: 01.01.2013.] Pieejams / Available: [http://phd.lib.uni-corvinus.hu/332/3/nagymate\\_emese\\_ten.pdf](http://phd.lib.uni-corvinus.hu/332/3/nagymate_emese_ten.pdf)

<sup>19</sup> *Structure of antioxidant vitamins*: [Skatīts: 28.11.211.] Pieejams / Available: <http://www.cs.stedwards.edu/chem/Chemistry/CHEM43/CHEM43/Antioxidants/Antioxidants.HTML>



1.9. att. L-askorbīnskābes oksidēšanās par dehidro-L-askorbīnskābi:<sup>20</sup>

1) L-askorbīnskābe, 2) dehidro-L-askorbīnskābe

Fig. 1.9. Oxidation of L-ascorbic acid to dehydro-L-ascorbic acid:

1) L-ascorbic acid, 2) dehydro-L-ascorbic acid

Oksidēšanās pakāpe aug smago metālu, īpaši vara un dzelzs jonu, kā arī fermentu ietekmē (deMan, 1999). Pakļaušana skābekļa iedarbībai, ilgstošai karsēšanai skābekļa klātbūtnē un gaismas ietekmei graužoši iedarbojas uz C vitamīna saturu pārtikā (1.4. tabula). Fermenti, kas satur  $\text{Cu}^{2+}$  un  $\text{Fe}^{2+}$  jonu prostētiskās grupas, efektīvi katalizē askorbīnskābes noārdīšanos.

1.4. tabula / Table 1.4

Vitamīnu stabilitāte pārtikā dažādu ārējo faktoru ietekmē /

Stability of vitamins in food by affect of the different outside factors (deMan, 1999)

Nestabils pie: / Unstable at:								
Vitamīns / Vitamin	Vitāmers / Vitamer	UV gaisma / UV light	Karsēšana / Heating <sup>a</sup>	O <sub>2</sub>	Skāba vide / Sour medium	Bāziska vide / Alkaline medium	Metāli / Metals <sup>b</sup>	Optimālie apstākļi / Optimum conditions
E vitamīns / Vitamin E	Tokoferoli / Tocopherol	-	+	+	+	+	+	Vēsa vide ar neitrālu pH / Cool environment with neutral pH
	Tokoferol esteri / Tocopherol esters	-	-	-	+	+	-	Laba stabilitāte / Good stability
C vitamīns / Vitamin C	Askorbīnskābe / Ascorbic acid	-	-	+ <sup>b</sup>	-	+	+	Slēgtā vidē ar neitrālu pH / Locked environment with neutral pH

ai.e., 100° C

<sup>b</sup>šķīdumos ar  $\text{Fe}^{++}$  un  $\text{Cu}^{++}$  / in solution with  $\text{Fe}^{++}$  un  $\text{Cu}^{++}$

<sup>20</sup> Chemical and Biological Properties of Vitamin C. [Skatīts 10.03.2009.] Pieejams / Available: <http://www.netsci-journal.com/97v4/97014/vitc2.html>

Askorbīnskābe oksidējas skābekļa klātbūtnē neitrālā un sārmainā vidē. Skābā vidē vitamīns ir stabilāks. Pie faktoriem, kas veicina C vitamīna noārdīšanos apstrādes laikā, jāmin karstuma apstrāde un izskalošana šķīdumos. Tā, piemēram, blanšējot dārzeņus ar karstu ūdeni, tos pilnīgi pārklājot ar ūdeni, tie var zaudēt līdz pat 80%, bet ielejot pusi no sākotnējā ūdens daudzuma – 40% C vitamīna (deMan, 1999).

Askorbīnskābei ir ļoti daudz tehnisku pielietojumu pārtikas rūpniecībā. To izmanto kā līdzekli brūnēšanas novēršanai dārzeņu un augļu pārstrādē; kā antioksidantu zivju un piena rūpniecībā, kas kavē tauku oksidēšanos; kā krāsas stabilizētāju gaļas pārstrādē; kā skābekļa „savācēju” alus ražošanā (deMan, 1999).

#### 1.4. Antioksidantu izmaiņas tehnoloģiskajā etapā mieži – iesals un tās raksturojums /

##### *Changes of antioxidants in steps barley – malt and their characterization*

#### 1.4.1. Dažādu iesala veidu fizikāli-ķīmiskais un tehnoloģiskais raksturojums / *Characterization of physical-chemical and technological parameters of different malts*

Vadoties pēc 18.08.2008. Ministru kabineta notikumiem Nr. 663<sup>11</sup> „Prasības pārtikas kvalitātes shēmām, to ieviešanas, darbības, uzraudzības un kontroles kārtība”, ir noteikti kvalitātes rādītāji alus iesalam (1.5. tabula).

1.5. tabula / Table 1.5

#### Alus iesala kvalitātes prasības / *Quality requirements of beer malt*<sup>13</sup>

Rādītājs / <i>Parameters</i>	Rādītāja lielums / <i>Value of parameter</i>	Kontrole / <i>Control</i>
Krāsa / <i>Color</i> , EBC	raksturīga attiecīgās krāsas iesalam / <i>characteristic for each color malt</i>	Graudu pārstrādātājs veic kontroli katrai produktu partijai / <i>Grain processing to manage the for each party</i>
Mitrums / <i>Moisture</i> , %	ne vairāk kā 6 / <i>neither more than 6</i>	
Iejavas skābums / <i>Sourness of mash</i> , ml 1n NaOH 100 ml <sup>-1</sup>	0.9–1.3	
pH	5–7	
Pārcukurošanās / <i>Saccharification</i> , min	5–30	
Ekstraktvielas sausā vielā / <i>Extract in dry weight</i> , %	ne mazāk kā / <i>neither more than</i> 75 – miežiem / <i>barley</i> 70 – kviešiem / <i>wheat</i> 70 – rudziem / <i>rye</i>	
Kaitēkļu invāzija / <i>Invasion of vermin</i>	nav pieļaujama / <i>not allowed</i>	

Taču no alus ražotāju viedokļa šīs prasības ir ļoti nepilnīgas, un tās ir rekomendējošas nevis obligātas. Lielās alus darītavas Latvijā labprātāk vadās pēc pasaulē ieviestā *Analytica-EBC* standartu apkopojuma alus ražotājiem. Tajā ir minēti vēl tādi iesala kvalitātes rādītāji kā friabilitāte, viskozitāte, β-glikānu saturs u.c. Prasības



ekstraktvielu saturam un pārcukurošanās laikam *Analytica-EBC* standartā<sup>21</sup> ir augstākas nekā Ministru Kabineta noteikumos Nr. 663. minētajās, respektīvi, ekstraktvielu saturam jābūt ne mazākam par 80%, bet apcukurošanās laiks ne lielāks par 15 minūtēm.

Iesala ražošanas pamatā ir fermentu aktivizēšana, palielinot mitruma saturu graudā un tālāk šo aktivizēto fermentu spēja modificēt grauda endospermu. Miežu diedzēšanas laikā uzkrājas  $\alpha$ - un  $\beta$ -amilāzes, proteāzes,  $\beta$ -glikanāzes u.c., kas ir pamatā visam tālākajam alus darīšanas procesam (alus tehnoloģisko shēmu skatīt 5. pielikumā). Iesala gatavošana noslēdzas ar kaltēšanu, kas aprakstītas 1.4.2. un 2.3.2. apakšnodaļās. Pasaulē ar katru gadu tiek ražots arvien vairāk alus šķirņu, un katra ir īpaša ar savu garšu, aromātu, krāsu, putu veidošanas spēju un garšas pilnību, kā arī ar citām īpašībām, kas raksturo alus kvalitāti. Lai iegūtu šīs īpašās atšķirības, aldari ir spiesti meklēt risinājumus, un vispopulārākais no tiem ir izmantot dažādu iesalu. Šos „dažādos” iesalus sauc par speciālā tipa iesaliem un kā atskaites punkts jeb „normālais” iesals tiek uzskatīts gaišais Pilzenes tipa iesals (Кунце, 2003).

Ir divi galvenie faktori, kas ietekmē iesala dažādību. Pirmkārt, tas ir izejmateriāls – mieži, kvieši, rudzi, tritikāle. Otrkārt un galvenokārt izmaiņas tehnoloģiskā procesa norisē. Apskatot no miežiem gatavotos iesalu tipus, kā populārākie jāmin gaišais Pilzenes tipa iesals, tumšais Minhenes tipa iesals, tumšais Vīnes tipa iesals, karamelu iesals, dedzinātais iesals u.c. (1.10. attēls). Iesala tipu tehnoloģiskais process atšķiras gan ar graudu mērcēšanas pakāpi, gan ar diedzēšanas intensitāti, bet svarīgākais posms ir diedzēto graudu kaltēšanas beigu temperatūru atšķirības.



**1.10. att. Iesalu daudzveidība alus ražošanā**  
**Fig. 1.10. Diversity of malt in beer production**

Gaišā jeb Pilzenes tipa iesala kaltēšanas process notiek temperatūrā, kas kaltēšanas beigās nepārsniedz 80 °C. Līdz ar to šim iesalam piemīt gaiši zeltaina krāsa, kuru izsaka EBC vienībās – 2,5–3,5 EBC. Tumšā iesala ražošanas mērķis ir sasniegt maksimāli lielāku Mailarda reakcijas produktu (melanoidīnu) saturu gatavā iesalā. Melanoidīni veido tumšā iesala specifisko aromātu un tumšo krāsu. Proporcioniāli iegūstamā iesala krāsas intensitātei palielinās arī kaltēšanas temperatūra (1.6. tabula).

---

<sup>21</sup> *European brewery convention 18th standard malt* [Skatīts 10.03.2009.] Pieejams / Available: <http://www.europeanbreweryconvention.org/PDF/AC%2018th%20EBC%20standard%20malt%20FV.pdf>

1.6. tabula / Table 1.6

**Iesala veidi un svarīgāko tehnoloģisko procesu parametri /**  
**Type and parameters of technological process of malt production (Кунице, 2003)**

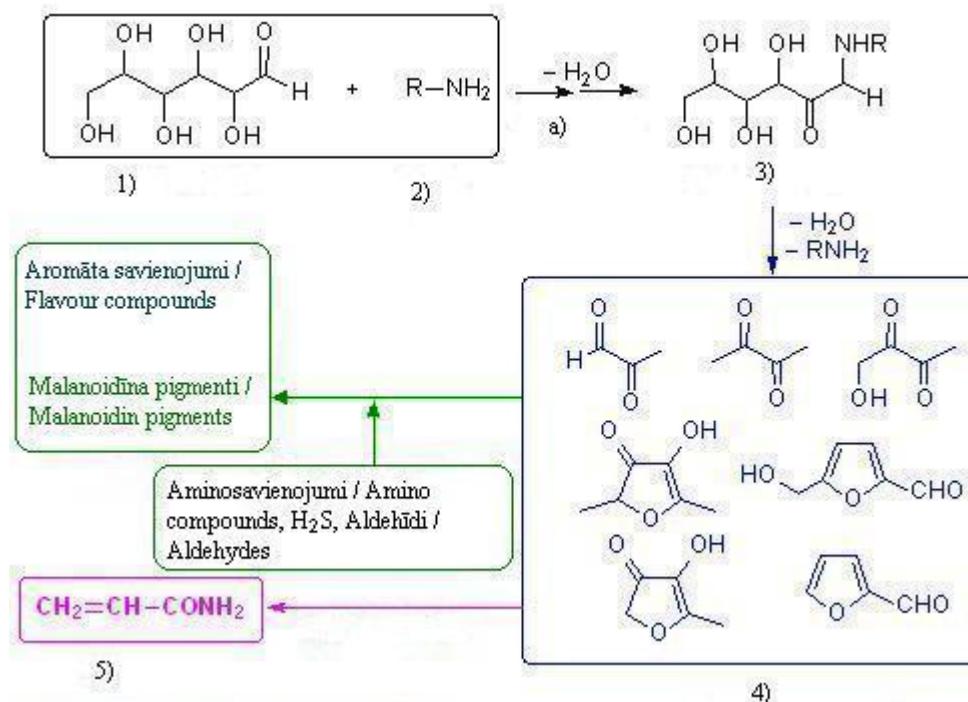
<b>Iesala tips / Types of malt</b>	<b>Krāsa / Color, EBC</b>	<b>Mērcēšanas pakāpe (mitruma saturs) / Steeping level (moisture content), %</b>	<b>Kaltēšanas temperatūra / Kilning temperature, °C</b>
Pilzenes / <i>Pilsener</i>	2.5–3.5	42–44	< 80
Minhenes / <i>Munich</i>	15 –25	48–50	105
Vīnes tumšais / <i>Vienne dark</i>	5.5–6.0	44–46	90
Karameļu iesals / <i>Caramel malt</i>	30–150	44	150–180
Dedzinātais iesals / <i>Dark malt</i>	1300–2500	–	175–230

**1.4.2. Diedzētu miežu ķīmiskās izmaiņas kaltēšanas laikā /**  
**Chemical changes of germinated grain during kilning**

Kaltējot diedzētus miežus, izmainās to krāsa, garša un sensorās īpašības. Šīs izmaiņas ir izskaidrojamas ar dažādu reakciju norisi kaltēšanas laikā. Viena no reakcijām, kas notiek, kaltējot augstā temperatūrā, ir nefermentatīvā brūnēšana – Mailarda reakcija, kurā iesaistās reducējušie cukuri un aminoskābes (Maillard, 1913).

Nefermentatīvā reakcija – Mailarda reakcija – tiek uzskatīta par vienu no svarīgākajiem ķīmijas fenomeniem, kas būtiski ietekmē pārtikas kvalitāti termiskās apstrādes laikā. Mailarda reakcijas rezultātā izmainās produkta krāsa, aromāts, garša, struktūra un uzturvērtība (Hurrell, Finot, 1985; Labuza, Baiser, 1992). Mailarda reakcija var būt arī nevēlama, īpaši gadījumos, kad produkts pēc tā termiskās apstrādes iegūst nepatīkamu garšu, intensīvu krāsu (Labuza, Baiser, 1992), kā arī veidojas cilvēkam kaitīgi savienojumi, piemēram, kancerogēna viela – akrilamīds, (Mottram *et al.*, 2002; Stadler *et al.*, 2002).

Mailarda reakcija norisinās vairākās stadijās (1.11. attēls), un daudzos zinātniskos pētījumos ir norādīts, ka reakcijas norises ātrums ir atkarīgs no reakciju izraisošo vielu koncentrācijas, to proporcijām, ķīmiskās izcelsmes, temperatūras, karsēšanas laika, ūdens daudzuma un pH (Buera *et al.*, 1987; Nursten, 2005; Maillard *et al.*, 2007), kā arī no ūdens aktivitātes (Bell, 1995).



**1.11. att. Mailarda reakcijas dažādo posmu shēma:<sup>22</sup> 1) reducējošie cukuri, 2) aminosavienojumi, 3) Amadori starpposmi, 4) karbonsavienojumi, 5) akrilamīds, a) pārgrupēšanās**  
**Fig. 1.11. Scheme of different stages of Maillard reaction: 1) reducing sugars, 2) amino compounds, 3) Amadori intermediate, 4) carbonyl compounds, 5) acrylamide, a) rearrangement**

Kaltēšanas laikā Mailarda reakcijas rezultātā veidojas arī augstāks polifenolu saturs. Šis novērojums izvirza hipotēzi, ka efektīvāka flavonoīdu un fenolskābju ekstrakcija misā ir iespējama pēc iesala kaltēšanas (Dvorakova *et al.*, 2008). Kaltēšanas laikā hidrolītiskie fermenti atbrīvo saistītās fenolskābes, kā arī kaltēšanas process veicina šūnu sienīņu sadalīšanos, tādējādi nodrošinot labāku fenolskābju ekstrakciju, kas galvenokārt atrodas grauda ārējā slānī (Maillard *et al.*, 1996; Bamforth, 2006).

### 1.4.3. Antioksidantu saturs izmaiņas iesala ražošanas laikā / *Changes of antioxidants during malt production*

Endogēno antioksidantu saglabāšana miežos pēdējā laikā izraisa lielu pētnieku interesi (Inns *et al.*, 2007). Savienojumi, kas pieder antioksidantu grupai, kā fenolu savienojumi, iesala gatavošanas un iejavošanas laikā atbrīvojas un pāriet gala produktā alū.

Diedzēšanas laikā dažādu grauda endospermas fizikālu modifikāciju rezultātā veidojas bioaktīvie savienojumi. Pēc Sharma, Gujral (2010) pētījuma, kopējo polifenolu saturs iesala gatavošanas laikā samazinās pēc 12 diedzēšanas stundām. Līdzīgu rezultātu pēc graudu mērcēšanas un diedzēšanas ir konstatējis arī Lu *et al.* (2007). Tas var būt skaidrojams ar to, ka polifenoli reaģē ar pārējiem savienojumiem, tiem ekstrahējoties

<sup>22</sup> French Fries Deep Frying. [Skatīts 11.11.2009.]. Pieejams / Available: [http://www.iufost.org/TechnicalReports/kuala\\_lumpur/Lineback.ppt](http://www.iufost.org/TechnicalReports/kuala_lumpur/Lineback.ppt).

mērcēšanas ūdenī. Savukārt tālāk pēc 24 stundu diedzēšanas šis rādītājs strauji aug. Tian *et al.* (2004) apgalvo, ka kopējo fenolu satura palielinājums diedzēšanas laikā veidojas uz brīvo fenolskābju rēķina, pateicoties šūnu sienīņu noārdīšanās procesiem diedzēšanas laikā.

Samaras *et al.* (2005) konstatējis, ka ferulskābe kaltēšanas temperatūru ietekmē reaģē ar Mailarda reakcijas starpproduktu glikozes atvasinājumiem un prolīnu, un secinājis, ka līdz ar karsēšanas laiku pieaug Mailarda reakcijas produktu antioksidatīvās īpašības, veidojot augstāku antiradikālo aktivitāti iesalā. Vairākumā apskatīto pētījumu kopējo fenolu saturs un antiradikālā aktivitāte iesala paraugos ir būtiski augstāki nekā attiecīgo miežu paraugos (Goupy *et al.*, 1999; Dvorakova *et al.*, 2008). Tāpat Dvorakova *et al.* (2008) savos pētījumos apgalvo, ka kopējo fenolu un antiradikālās aktivitātes pieaugums iesala gatavošanas laikā nav atkarīgs no miežu veida – plēkšņainie vai kailgraudu, bet gan no miežu šķirnes.

Iesalam ir augstāka antiradikālā aktivitāte nekā attiecīgajiem miežiem, tādēļ var secināt, ka tieši iesala gatavošanas tehnoloģiskie procesi ir būtiski antiradikālās aktivitātes pieaugumā, īpaši vēlākās diedzēšanas fāzēs un kaltēšanā (Leitao *et al.*, 2012). Ir atrasta cieša korelācija starp krāsas veidošanās intensitāti un radikāļu saistīšanas spēju  $r=0.914$ , taču šī savstarpējā krāsas intensitātes un antiradikālās aktivitātes mijiedarbība nav līdz galam izskaidrota (Nursten, 2005).

Miežu iesals ir bagāts fenolskābju avots gan saistītā, gan brīvā formā un dominējošie no tiem abās formās ir ferulskābe, vanilīnskābe un *p*-kumarīnskābe (1.7. tabula). Ir novērots, ka pretēji antiradikālās aktivitātes pieaugumam, katehīni miežos iesala kaltēšanas laikā samazinās (Dvorakova *et al.*, 2008). Pretēju secinājumu izdarījis Maillard *et al.* (1996), ka visas fenolskābes iesalā ir vairāk nekā attiecīgajos miežos, bet proporcijas starp grupām paliek līdzīgas. Vairāki pētījumi norāda, ka šī sakarība ir spēkā arī attiecībā uz antiradikālo aktivitāti miežos un no tiem ražotā iesalā (Dvorakova *et al.*, 2008; Zhao *et al.*, 2008; Pejin *et al.*, 2009). Leitao *et al.* (2012) pētījumos novērojis katehīnu satura samazinājumu, kā arī antiradikālās aktivitātes samazinājumu iesala gatavošanas laikā, ko skaidro ar glikozilēšanās reakcijām iesala gatavošanas laikā, bet kopējais fenolu saturs šajā procesā palielinās. Autors arī atzīmē, ka lielāks ieguldījums iesala antiradikālajā aktivitātē ir no ferulskābes un sinapīnskābes, tie ir 52% no kopējās antiradikālās aktivitātes.

1.7. tabula / Table 1.7

Fenolskābju saturs iesalā / *The content of phenolic acids in malt*  
(D. Szwajgier, 2009)

Fenolskābes / <i>Phenolic acids</i>	Brīvo fenolskābju saturs / <i>Content of free phenolic acid,</i> $\mu\text{mol } 100 \text{ g}^{-1} \text{ DW}$	Brīvo un saistīto fenolskābju saturs / <i>Content of free and bound phenolic acid</i> $\mu\text{mol } 100 \text{ g}^{-1} \text{ DW}$
Protekatehīnskābe / <i>Protocatechin acid</i>	*ni	$0.7 \pm 0.06$
<i>p</i> -hidroksibenzoskābe / <i>p-hydroxybenzoic acid</i>	$0.66 \pm 0.07$	$12.47 \pm 1.46$
Hlorogēnskābe / <i>Chlorogenic acid</i>	$1.16 \pm 0.06$	$3.95 \pm 0.25$
Vanilīnskābe / <i>Vanillic acid</i>	$3.21 \pm 0.18$	$44.78 \pm 3.02$
Ceriņskābe / <i>Siringic acid</i>	$0.35 \pm 0.05$	$1.31 \pm 0.05$
Kafijskābe / <i>Caffeic acid</i>	$0.44 \pm 0.06$	$1.67 \pm 0.06$

1.7. tabulas nobeigums / *The end of the Table 1.7*

<b>Fenolskābes / Phenolic acids</b>	<b>Brīvo fenolskābju saturs / Content of free phenolic acid, <math>\mu\text{mol } 100 \text{ g}^{-1} \text{ DW}</math></b>	<b>Brīvo un saistīto fenolskābju saturs / Content of free and bound phenolic acid <math>\mu\text{mol } 100 \text{ g}^{-1} \text{ DW}</math></b>
<i>p</i> -kumarīnskābe / <i>p-coumaric acid</i>	1.34 ± 0.18	15.65 ± 0.73
Ferulskābe / <i>Ferulic acid</i>	13.90 ± 0.15	50.16 ± 2.63
Sinapīnskābe / <i>Sinapic acid</i>	0.13 ± 0.04	0.49 ± 0.04

\*ni – nav identificēts / *not identified*

Nav atrasta cieša korelācija starp antiradikālo aktivitāti un kopējo fenolu saturu iesalā (Maillard *et al.*, 1996). Taču starp dominējošiem fenoliem – katehīniem un ferulskābi – Dvorakova (2008) ir konstatējusi ciešu korelāciju ( $n=30$ ,  $r=0,767$ ,  $p<0,05$ ). Dati par korelācijām starp kopējo fenolu saturu un antiradikālo aktivitāti miežos ir pretrunīgi. Dordevic *et al.* (2010) nav noteicis korelāciju starp šiem rādītājiem, bet Zhao *et al.* (2008) savukārt konstatējis ciešu korelāciju ( $p<0,01$ ) starp kopējo fenolu saturu un antiradikālo aktivitāti miežos, tam piekrīt arī Fardet *et al.* (2008), kas noteicis korelāciju starp šiem rādītājiem visos graudaugos, izņemot kukurūzu. Zhao *et al.* (2006) ieguvusi ciešas korelācijas starp kopējo fenolu saturu un atsevišķiem fenoliem, tādiem kā katehīni, ferulskābe, vanilīnskābe un *p*-kumarīnskābi miežos.

### **1.5. Antioksidantu izmaiņas tehnoloģiskajā etapā iesals – misa un tās raksturojums / *Changes of antioxidants in steps malt – wort and their characterization***

#### **1.5.1. Misas fizikāli-ķīmiskais un tehnoloģiskais raksturojums / *Characterization of physical -chemical and technological parameters of wort***

Etapā iesals – misa ietilpst tādi tehnoloģiskie procesi kā iesala drupināšana, iejavošana, iejavas filtrācija, misas vārīšana, dzesēšana un aerācija. Šī etapa galvenais mērķis ir no cietās frakcijas – iesala – ekstrahēt šķīdumā organiskos savienojumus un fermentu darbības rezultātā kompleksos savienojumus (ciete) sadalīt vienkāršajos savienojumos (maltoze, glikoze, saharoze u.c.) (Briggs *et al.*, 2004). Ekstrakcijas process jeb iejavošana notiek trīs pakāpēs:

- 1) olbaltumvielu pauze 52–57 °C, līdz 10 min,
- 2) maltozes pauze 62–65 °C, līdz 10 min,
- 3) cietes hidrolīze jeb pārcukurošanās pauze 70–72 °C, 20 minūtes vai līdz pilnīgai cietes sadalīšanās pakāpei (Кунце, 2003).

Tālākajā tehnoloģiskajā procesā pārcukurotā iejava tiek filtrēta, atdalot cieto frakciju – drabiņas – un iegūstot šķidro frakciju – misu –, kura tiek intensīvi vārīta kopā ar apiņiem. Misas vārīšana tiek uzskatīta par „pagrieziena punktu” alus darīšanas procesā, kuras laikā notiek mikrobioloģiski un fizikāli procesi, kā arī neskaitāmas sarežģītas ķīmiskas reakcijas: iejavošanas laikā darbojošos fermentu inaktivācija, misas ietvaice, apiņu savienojumu ekstrahēšana misā, kā arī olbaltumvielu kompleksu savienojumu veidošanās, kas izkrīt nogulsnēs (Hough *et al.*, 1999). Sasniedzot misas blīvumu atbilstoši katrai alus receptūrai, tā tiek dzesēta un bagātināta ar skābekli, kas nepieciešams raugu darbībai misas fermentācijas procesā (alus tehnoloģisko shēmu skatīt 5. pielikumā).

Alus darīšanas laikā iesalā un apiņos esošie polifenolu savienojumi reaģē ar olbaltumvielām:

- 1) misas vārīšanas laikā veidojot karstās nogulsnes,
- 2) dzesēšanas laikā veidojot aukstās nogulsnes,
- 3) noguldīšanas un uzglabāšanas laikā, kad lēnām veidojās pārejošā un nepārejošā duļķainība jeb nogulsnes (Hough *et al.*, 1999).

Šīs nogulsnes tiek uzskatītas par vienu no lielākajām aldaru problēmām, jo tās pasliktina produkta kvalitāti alus darīšanas un uzglabāšanas laikā, īpaši, iegūstot alu ar ilgu realizācijas termiņu. Tāpēc aldari jau sākotnēji tiecas maksimāli atdalīt olbaltumvielu-polifenolu kompleksos savienojumus. Koagulēto olbaltumvielu daudzums ir cieši saistīts ar misas pH, misas vārīšanas ilgumu un intensitāti (Hough *et al.*, 1999).

Etapā iesals – misa galvenie kontrolējamie fizikāli-ķīmiskie parametri ir pH un sausnas %. Nevārītas misas pH var svārstīties vidēji no 5,09–6,06, bet vārītai misai – vidēji no 4,9–5,7 (Hough *et al.*, 1999). Šo rādītāju nozīmīgi ietekmē alus darīšanā izmantojamo izejvielu pH un katras alus darītavas vēlamās garšas un krāsas īpašības gala produktam, tāpēc bieži pH misai var būt pat 6,2–6,6. Sausna tiek kontrolēta atbilstoši uzstādītajam tehnoloģiskajam procesam un alus receptūrai. Gaišajām alus šķirnēm misa satur vidēji 9–13% sausnas, bet tumšajām alus šķirnēm 14–17% sausnas (Кунице, 2003).

### **1.5.2. Antioksidantu satura izmaiņas iejivas un misas ražošanas laikā / *Changes of antioxidants during mash and wort production***

Gan iesala veids, gan iejavošanas process būtiski ietekmē kopējo fenolu saturu un antiradikālās aktivitātes rādītājus misā. Antiradikālo aktivitāti misā no iesala ar zemāku antiradikālo aktivitāti var paaugstināt ar iejavošanas procesu (Zhao, Zhao, 2012). Svarīga loma kopējo fenolu satura veidošanā iejavošanas laikā ir ūdens un sasmalcināta iesala attiecībai (Szwajgier, 2009).

Miežu iesals ir bagāts fenolskābju avots, taču tikai ierobežots daudzums pāriet misā. Tam piekrīt arī Szwajgier (2009) un atzīmē, ka tikai neliela daļa no iesala fenoliem konstatēta misā (ferulskābe, vanilīnskābe, *p*-kumarīnskābe). Gaišais iesals satur 42,4–70,2  $\mu\text{g g}^{-1}$  ferulskābes un 6,1–13,0  $\mu\text{g g}^{-1}$  *p*-kumarīnskābes, bet misa, kas vārīta no šī iesala, satur 3,95–5,73  $\text{mg kg}^{-1}$  un 0,17–0,50  $\text{mg kg}^{-1}$  attiecīgo fenolskābju (Vanbeneden *et al.*, 2007).

Tāpat kā miežos, miežu iesalā, arī misā dominējošā fenolskābe ir ferulskābe un *p*-kumarīnskābe, kurām pēc kvantitātes seko hlorogēnskābe un kafijskābe (Szwajgier, Bancarzewska, 2011). Brīvā formā misā, kas vārīta no gaišā Pilzenes tipa iesala, ferulskābes saturs svārstās no 35,47 $\pm$ 3,28 līdz 117,51 $\pm$ 4,40  $\text{mg dm}^{-3}$ . Atšķirības ferulskābes saturā misas paraugos ir pamatojamas ar dažādu misas un ūdens attiecību, kā arī ar iesala partijas vai šķirnes dažādību. Misas vārīšanas laikā (80 minūtes 100–100,5 °C temperatūrā), kurai sekoja misas dzidrināšana (separācija) virpulī, ferulskābes izmaiņas bija nenozīmīgas. Līdzīgi netika novērots arī *p*-kumarīnskābes samazinājums (Szwajgier, Bancarzewska, 2011).

Galvenās fenolskābes misā atrodas esteru veidā un ir ūdenī šķīstošas. Jāatzīmē, ka kvantitatīvi mazāk pārstāvētās fenolskābes biežāk ir identificētas misas paraugos ar mazāku sausnu (12%), kas varētu būt skaidrojams ar atšķirībām izejmateriālā. Fenolskābju koncentrācija brīvā formā misā var būt netieši saistīta ar nevēlamu garšas un aromāta veidošanos misas vārīšanas, fermentācijas, alus nobriešanas un uzglabāšanas

laikā (Vanbeneden *et al.*, 2008b). Tādēļ fenolskābju koncentrācijas izmaiņas pilnīgāk izanalizēt var izmantojot to ekstrakciju sārmainā vidē.

Ir konstatēta lineāra sakarība starp ferulskābes zudumu un misas vārīšanas laiku. Vanbenedens (2008b) savos pētījumos secināja, ka ferulskābes saturs pieaug iejavošanas laikā līdz 62 °C izturēšanas pauzei. No šī punkta tālākajā tehnoloģiskajā procesā tā ir nemainīga līdz pārcukurotās iejavas filtrācijai. Pēc filtrācijas ferulskābes satura samazinājums ir skaidrojams ar drabiņu skalojamo ūdeņu atšķaidīšanas pakāpi. Savukārt tālāk autors skaidro, ka ferulskābes satura palielinājums par 10% pēc misas vārīšanas 90 min ir uz ūdens ietvaices rēķina. Pēc apstrādes hidrociklonā ferulskābes saturs samazinās par 9%. Ferulskābei ir svarīga loma misas un alus antioksidantu satura veidošanā, kas dod ievērojamu pienesumu kopējo fenolu saturam alū (Fantozzi *et al.*, 1998; Szwajgier *et al.*, 2005). Liela daļa no kopējiem polifenoliem misā ir ne-tannīnu, ne-flavonoīdu savienojumi, bet galvenokārt fenolskābes. Šī attiecība nemainās pat pēc alus pasterizēšanas un pildīšanas. Ar fenolskābēm bagātu alu var iegūt no misas ar augstu fenolskābju saturu (Szwajgier, Bancarzewska, 2011).

Iesalā esošie flavanoli katehīni un epikatehīni daļēji tiek ekstrahēti iejavošanas laikā, bet ievērojami samazinās misas vārīšanas un fermentācijas procesos (Hough *et al.*, 1999). Tiek uzskatīts, ka tieši flavanoli kopā ar olbaltumvielām veido kompleksus savienojumus un izgulsnējas dažādos alus ražošanas posmos, veidojot koloidālas nogulsnes. Pagarinot misas vārīšanas laiku, ir iespējams samazināt dimēru polifenolu saturu alū (Hough *et al.*, 1999).

Sākotnēji tika uzskatīts, ka šīs nogulsnes ir bagātas ar olbaltumvielām, tādēļ tās sauc par „olbaltumvielu nogulsnēm”, taču vēlākos pētījumos tika konstatēts, ka tās satur arī būtisku polifenolu un ogļhidrātu daudzumu kā arī metālu jonus (Hough *et al.*, 1999). Ik pa laikam tiek veikti jauni pētījumi, kuros alus nogulšņu sastāvā tiek atrasti jauni savienojumi: dekstrīni,  $\beta$ -glikāni, pentozāni u.c., kuru savstarpējā mijiedarbība ar misas un alus olbaltumvielām nav līdz galam izskaidrota, tāpēc polifenolu loma nogulšņu veidošanā ir diskutējama (Hough *et al.*, 1999). Arī Y.H. Hui (2007) apgalvo, ka polifenoli nav tieši saistīti ar olbaltumvielu koagulāciju, jo olbaltumvielu-polifenolu kompleksi, kas savienoti ar ūdeņraža saitēm, ir vāji saistīti un augstās vārīšanas temperatūrās nav stabili.

Kafijskābes satura izmaiņas iejavas un misas gatavošanas laikā nav nozīmīgas, izņemot pēc atdzišanas hidrociklonā tās saturs palielinās, kas var būt skaidrojams ar masas zudumu, samazinoties misas temperatūrai (Szwajgier, Bancarzewska, 2011). Kafijskābe kopā ar hīnskābi veido hlorogēnskābi, tad kafijskābes dinamika ietekmē hlorogēnskābes dinamiku alus ražošanas gaitā. Neliels hlorogēnskābes satura palielinājums ir konstatēts pēc misas atdzišanas hidrociklonā. Sinapīnskābes izmaiņas arī ir nenozīmīgas. Szwajgiers (2011) savā pētījumā piemin, ka brīvā formā sinapīnskābes un hlorogēnskābes saturs koncentrētākā misā (ūdens un iesala attiecība) ir mazāks, nekā misas paraugos ar mazāku koncentrāciju. Autors šo faktu skaidro ar iespējami dažādu iesala partiju piegādi. To apliecina arī protokatehīna identificēšana tikai mazāk koncentrētā misā, bet koncentrētākā misā tās klātbūtne netika identificēta. Atsevišķo fenolskābju dinamika attēlota 1.8. tabulā. Arī *p*-hidroksibenzoskābes saturs koncentrētākā misā (14% blīvumu) ir zemāks nekā misā ar 12% blīvumu. Turklāt 14% misā *p*-hidroksibenzoskābes saturs ir konstants visā misas vārīšanas un atdzišanas laikā. Tas vēlreiz pierāda izejmateriāla – miežu – ķīmiskā sastāva nozīmi fenolu kvantitatē tālākos alus ražošanas procesos. Misas paraugos ir atrasta cieša korelācija starp kopējo fenolu satura rādītāju un antiradikālo aktivitāti (Zhao, Zhao, 2012). Pascoe, Ames (2003) savos pētījumos ir atradis ciešu korelāciju starp *p*-kumarīnskābi un antiradikālo aktivitāti misas vārīšanas laikā.

1.8. tabula / Table 1.8

Atsevišķo fenolskābju kvantitatīvās izmaiņas iejavošanas un misas vārīšanas laikā  
*Changes of individual phenolic acids during mashing and wort boiling,  $\mu\text{mol dm}^{-3}$*   
 (Szwajgier, 2009)

Fenolskābes / <i>Phenoli acid</i>	Iejava / <i>Mash</i> 52 °C	Iejava / <i>Mash</i> 63 °C	Iejava / <i>Mash</i> 72 °C	Misa pēc filtrācijas / <i>Wort after</i> <i>filtration</i>	Misa pēc vārīšanas / <i>Wort after</i> <i>boiling</i>
Hlorogēskābe / <i>Chlorogenic acid</i>	ni	ni	ni	0.19 ± 0.01	0.61 ± 0.03
Vanilīnskābe / <i>Vanillic acid</i>	2.30 ± 0.11	2.60 ± 0.13	1.72 ± 0.21	1.77 ± 0.24	1.32 ± 0.07
Kafijskābe / <i>Caffeic acid</i>	–	0.20 ± 0.01	0.18 ± 0.02	0.24 ± 0.02	0.51 ± 0.06
Ceriņskābe / <i>Syringic acid</i>	–	0.22 ± 0.02	0.12 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.12 ± 0.01
<i>p</i> -kumarīnskābe / <i>p-coumaric acid</i>	0.25 ± 0.02	0.79 ± 0.04	1.25 ± 0.03	0.94 ± 0.07	1.64 ± 0.12
Ferulskābe / <i>Ferulic acid</i>	3.44 ± 0.17	11.39 ± 0.32	9.99 ± 0.15	10.24 ± 0.10	10.27 ± 0.09
Sinapīnskābe / <i>Sinapic acid</i>	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.01
<i>o</i> -kumarīnskābe / <i>o-coumaric acid</i>	0.25 ± 0.02	0.15 ± 0.01	0.23 ± 0.01	0.31 ± 0.01	0.39 ± 0.02
Kopā / <i>Total</i>	6.26 ± 0.33	15.37 ± 0.54	13.52 ± 0.44	14.82 ± 0.47	14.88 ± 0.41

\*ni – nav identificēts / *not identified*

Pētījumi par fenolu izmaiņām iejavošanas un misas gatavošanas tehnoloģisko procesu laikā nav plaši, izņemot, kā iepriekš minēts, vairāki autori detalizēti ir izpētījuši ferulskābes dinamiku iejavas un misas gatavošanas tehnoloģisko procesu ietekmē. Uzglabāšana ietekmē fenolu sastāvu, jo savienojumi viegli oksidējas, arī smalcinot augu audus, polifenoli oksidējas, jo rodas kontakts starp citoplazmas polifenolu oksidāzi un fenolu savienojumiem, kuri atrodas vakuolās (Manach, 2004). Alus ražošanā fenolu oksidatīvo polimerizāciju paaugstina misas aerācija dzesēšanas laikā (Hough *et al.*, 1999).

### 1.5.3. Apiņu izvērtējums misas un alus antiradikālās aktivitātes veidošanā / *Evaluation of hops to forming of antiradical activity of wort and beer*

Polifenolu sastāvs apiņos ir atšķirīgs un tas ir saistīts ar apiņu veidu dažādību (1.9. tabula). Galvenie polifenoli apiņos ir halkons ksantohumols (0,2%) un dihidroflavanols dihidrokvercetīns (0,2%). Ksantohumolu var uzskatīt par raksturojošo apiņu flavonoīdu indikatoru un tā saturu – par raksturīgu izejvielas kvalitātes rādītāju (Stevens *et al.*, 1997). Flavanolu grupu pārstāv kvercetīns un kemferols ar kopīgo saturu 0,16% (salīdzinājumam, flavanolu saturs ginko ir aptuveni 0,9%). Savukārt fenolskābju saturs apiņos ir zems, apmēram 0,1% (Aleksieva *et al.*, 2004).

80% no visiem misā un alū esošajiem fenoliem ekstrahējas no iesala un tikai 20% no apiņiem (Hough *et al.*, 1999).



**1.9. tabula / Table 1.9**  
**Apiņu fenoli / Phenolics in hopss** (Alekseeva *et al.*, 2004)

Parametrs / <i>Parameter</i>	Saturs / <i>Content</i>	
	%	g kg <sup>-1</sup>
Kopējais polifenolu saturs / <i>Total phenolic content</i>	2.800	28.00
Flavonoīdi / <i>Flavanoids</i>	1.500	15.00
Flavonoli / <i>Flavonols</i> :	0.160	1.60
Kvercetīns / <i>Quercetin</i>	0.100	1.00
Kemferols / <i>Kaempferol</i>	0.060	0.60
Isoramnetīns / <i>Isorhamnetin</i>	–	–
Mirecetīns / <i>Myricetin</i>		
Dihidroflavonols / <i>Dihydroflavonol</i>		
Dihidrokvercetīns / <i>Dihydroquercetin</i>	0.250	2.50
Prenilhalkons / <i>Prenilchalcone</i>		
Ksantohumols / <i>Xanthohumol</i>	0.200	2.00
Prenilflavanoni / <i>Prenilflavanons</i> :		
Izoksantohumols / <i>Isoxanthohumol</i>	0.005	0.05
3,4-dihidroksikaneļskābes atvasinājumi / <i>3,4-dihydroxycinnamic acid derivatives</i> :	0.082	0.82
Ferulskābe / <i>Ferulic acid</i>	0.014	0.14
Hlorogēnskābe / <i>Chlorogenic acid</i>	0.033	0.33
Kafijskābe / <i>Caffeic acid</i>	0.035	0.35

Autori savos pētījumos uzskata, ka fenolskābju pienesums līdz ar apiņu pievienošanu misai ir nenozīmīgs salīdzinājumā ar iesalā esošajām, tāpēc to klātbūtni neievēro (Szwajgier, Bancarzewska, 2011). Tam piekrīt Pascoe, Ames (2003), kas, nosakot fenolskābju saturu iejavošanas laikā un alū pēc desmit nedēļu uzglabāšanas, uzsver, ka apiņu pievienošana būtiski neietekmē fenolskābju un kopējo fenolu saturu.

### **1.6. Antioksidantu izmaiņas tehnoloģiskajā etapā misa – alus un tās raksturojums /**

#### ***Changes of antioxidants in steps wort – beer and their characterization***

##### **1.6.1. Alus fizikāli-ķīmiskais un tehnoloģiskais raksturojums / *Characterization of physical-chemical and technological parameters of beer***

Etapā misa – alus galvenās tehnoloģiskās norises ir misas raudzēšana, kā arī iegūtā jaunalus noguldīšana un gatavā alus filtrācija.

Misas fermentācijas process notiek, pateicoties alus rauga *Saccharomyces pastorianus* darbībai. Spirta rūgšanas rezultātā no vienkāršajiem cukuriem veidojas etanols un ogļskābā gāze un līdz ar to samazinās ekstraktvielu saturs alū.

Šajā etapā, kā iepriekš, tiek kontrolētas pH izmaiņas un sausna jeb īstais ekstrakts %, bet kā ļoti būtisks alus kvalitātes rādītājs parādās alkohola saturs tilp.%. Vispārējās alus kvalitātes prasības, kas noteiktas Latvijas Republikas likumdošanā, ir atspoguļotas 1.10. tabulā, pārējos kvalitātes kritērijus nosaka paši alus ražotāji atbilstoši sava uzņēmuma tehniskajiem noteikumiem un izstrādātajai kvalitātes sistēmai.

**1.10.tabula / Table 1.10**  
**Alus kvalitātes rādītāji / Parameters of beer quality<sup>13</sup>**

<b>Rādītājs / Parameter</b>	<b>Rādītāja lielums / Value of parameter</b>	<b>Kontrole / Control</b>
Sausnas masas daļa pirmisā / <i>Dry weight of firts wort, %</i>	10–18 ± 0.5	Kontroli veic produkta ražotājs ne retāk kā reizi gadā / <i>The control manage producer of products not infrequently that ones per year</i>
Spirta tilpuma daļa / <i>Ethanol volume, %</i>	3.8–5.5 ± 0.5 5.5–6.5 ± 1.0	
Skābums vai pH / <i>Sour or pH</i>	Deklarētais / <i>Entered</i>	
Krāsa / <i>color</i>	Deklarētais / <i>Entered</i>	

Daudzi faktori, tādi kā rauga izvēle, rauga ģenerācija un pievienojamais daudzums, misas aerācijas pakāpe, misas ķīmiskais sastāvs un pH, raudzēšanas temperatūra un spiediens ietekmē alus kvalitāti un fenolu, kā arī citu elementu, saturu gala produktā (Hough *et al.*, 1999). Misas galvenās raudzēšanas un jaunalus noguldīšanas laikā veidojas alus garša, aromāts un struktūra. Raudzējot Pilzenes tipa gaišo alu tradicionāli tiek izmantota apakšējā rūgšana, kas notiek zemās temperatūrās 4–13 °C 4–7 diennaktis. Šajā laikā būtiski samazinās jaunalus sausnas saturs un tiek pārraudzēts vidēji 5–10% sausnas. Tālākā noguldīšanas procesā temperatūra tiek uzturēta tuvu 0 °C 14–21 diennakti, atkarībā no pielietojamā raudzēšanas tvertnes tipa.

Visvērtīgākais no uzturvērtības viedokļa un arī no sensorā skatījuma ir tieši nefiltrēts alus, bet, lai pagarinātu realizācijas termiņus, alus tiek filtrēts, mehāniski atdalot lielmolekulāros savienojumus, apiņu sveķus, rauga šūnas un mikroorganismus (Кушце, 2003).

### **1.6.2. Endogēno antioksidantu dinamikas raksturojums etapā misa – alus / *Characterization of antiradical activity dynamics in steps wort – beer***

Alus satur nozīmīgus endogēnos antioksidantus, tādus kā fenolu savienojumus, Mailarda reakcijas produktus un sulfītus (Zhao *et al.*, 2010).

Kā jau iepriekš minēts, fenolu profils un antiradikālā aktivitāte miežos ir atkarīga no šķirnes un nozīmīgi mainās iesala gatavošanas laikā (Lu *et al.*, 2007; Zhao *et al.*, 2008). Dažādas izejmateriāla kvalitatīvās īpašības un alus darīšanas process nosaka nozīmīgas atšķirības fenolu profilā un antiradikālā aktivitātē alū.

Alus kopējo polifenolu summa svārstās 70–242 mg l<sup>-1</sup> un no atsevišķiem fenoliem tajos visaugstākā koncentrācijā ir atrasta ferulskābe 2,48–5,04 mg l<sup>-1</sup>, p-kumarīnskābe 1,72–2,55 mg l<sup>-1</sup> un epikatehīni 0,89–1,48 mg l<sup>-1</sup> (Dvorakova *et al.*, 2007). Kopējo fenolu saturs tumšajam alum kopumā ir lielāks, bet statistiski nav būtisku atšķirību starp gaišo un tumšo alu (Shahidi, Naczk, 1995; Lugasi, 2003). Lugasi (2003) to attiecina arī uz alus antiradikālo aktivitāti. Vidēji gaišā alus šķirnes satur 127–242 mg l<sup>-1</sup> kopējos fenolus, bet bezalkoholiskais alus 70–91 mg l<sup>-1</sup> (Dvorakova *et al.*, 2007). Savukārt tumšā alus šķirnēm kopējo fenolu saturs var sasniegt vidēji no 120 līdz pat 520 mg l<sup>-1</sup> augstus rādītājus<sup>23</sup>.

<sup>23</sup>*Alcoholic beverages. Beer* [Skatīts 17.05.2013.] Pieejams / Available: <http://www.phenol-explorer.eu/reports/38>

Alū konstatēti 67 dažādi fenolu savienojumi (Naczka, Shahidi, 2004b), kuri darīšanas laikā, iespējams, var samazināties pēc katra tehnoloģiskā procesa posma (Olthof *et al.*, 2003). Īpaši tie var samazināties skābekļa klātbūtnē (paaugstinātā temperatūrā) vai veidojot gaistošus aromātiskos savienojumus ar mikroorganismu vielmaiņas produktiem (Hughes, 1997; Walters *et al.*, 1997). Atsevišķo fenolu izmaiņas pēc katra tehnoloģiskā procesa misas fermentēšanas un alus filtrācijas laikā ir atšķirīgas, bet tām ir viena kopīga tendence, izņemot sinapīnskābi, pārējo fenolu saturs etapā misa – alus gala produktā ir mazāks nekā attiecīgās misas paraugā (1.11. tabula).

Apskatot fenolskābju lomu antiradikālās aktivitātes veidošanā alū, jāievēro netikai atsevišķo polifenolu molārā koncentrācija, bet arī struktūra (hidroksilgrupu skaits un izvietojums benzola gredzenā) (Szwajgier, 2009). Analizējot struktūras mijiedarbību deviņām benzo- un kanēļskābēm (*p*-hidroksibenzoskābe, protokatehīns, vanilīnskābe, ceriņskābe, *p*-kumarīnskābe, kafijskābe, ferulskābe un sinapīnskābe), to antiradikālo aktivitāti dažādās oksidēšanās sistēmās, tika konstatēts, ka augstāka antiradikālā aktivitāte piemīt kanēļskābes atvasinājumiem salīdzinājumā ar benzoskābes atvasinājumu antiradikālo aktivitāti (Vanbeneden *et al.*, 2008a). Tas pamatojams ar dubulto saiti propēnskābes virknē, kas stabilizē fenoksilradikāli ar rezonances starpniecību. Metoksi- grupas aizstāšana fenola aromātiskajā gredzenā stabilizē fenoksil- radikāli, kas ir iemesls antiradikālās aktivitātes pieaugumam savienojumā. (Natella *et al.*, 1999). Fenolu savienojumu antiradikālā aktivitāte veidojas, aizstājot dažas metoksi- grupas ar fenola grupām orto- pozīcijā (Cuvelier *et al.*, 1992). Gallusskābe ir ar lielāku antioksidatīvu potenciālu nekā, piemēram, protokatehīnskābe (Cuvelier *et al.*, 1992). Saskaņā ar Cuveliera *et al.*, (1992) pētījumu, kafijskābes esterificēšanās ar hīnskābi (hlorogēnskābe) samazina tās antioksidantu aktivitāti, taču Szwajgier (2009) eksperimenti uzrāda, ka hlorogēnskābe ir iedarbīgāka kā antioksidants nekā kafijskābe. Galvenās alus fenolskābes, tādas kā ferulskābe un vanilīnskābe, veido mazāko daļu no kopējās alus antiradikālās aktivitātes, kamēr mazākumā esošās fenolskābes, tādas kā hlorogēnskābe, sinapīnskābe un ceriņskābe, veido augstāku antiradikālās aktivitātes intensitāti gatavā produktā (Szwajgier, 2009).

Bourne *et al.*, (2000) pētot ferulskābi alū, konstatēja, ka tā viegli asimilējas cilvēka organismā. Alus polifenoli uzlabo lipīdu metabolismu un palielina antioksidantu un antikoagulantu aktivitāti (Gasowski *et al.*, 2004; Fumi *et al.*, 2011).

Ir zināms, ka antiradikālā aktivitāte ir atkarīga no antioksidantu koncentrācijas produktā vai vielā. Sinerģisms starp diviem antioksidantiem alū rada ļoti nozīmīgas perspektīvas kopējam antiradikālās aktivitātes pieaugumam alus rūpniecībā, tādēļ svarīgi ir izziņāt, kura specifiska fenolskābe iedarbojas kā visaktīvākā (Szwajgier, 2009). Kompleksa fenolskābju savienojuma kopējā antiradikālā aktivitāte var būt nozīmīgi mazāka nekā tā ir atsevišķām fenolskābēm. Augstāka divu fenolskābju savienojuma antiradikālā aktivitāte nekā tā ir atsevišķām fenolskābēm tika novērota tikai kafijskābes un sinapīnskābes kompleksā (analizējot ar DFPH metodi) (Szwajgier, 2009).

Garšas un smaržas stabilitāte ir viens no svarīgākajiem alus raksturlielumiem un viens no svarīgākajiem faktoriem, nosakot uzglabāšanas laiku gatavam alum. Ir vispārēji atzīts, ka galvenais faktors, kas izraisa alus kvalitātes nestabilitāti ir oksidēšanās alus darīšanas procesa laikā (Zhao *et al.*, 2010).

Vairāki autori ir konstatējuši ciešu korelāciju starp alus antiradikālo aktivitāti un kopējo fenolu saturu (Lugasi, 2003; Gorjanovic *et al.*, 2010; Piazzon, 2010; Fumi *et al.*, 2011). Savukārt Gorinstein *et al.* (2007) ir konstatējis, ka antioksidantu aktivitāte alū cieši korelē ar flavonoīdu grupas flavanoliem un vidēji cieši ar kopējo fenolu saturu.

**1.11. tabula / Table 1.11**

**Atsevišķo fenolskābju kvantitatīvās izmaiņas alus gatavošanas laikā /**  
**Changes of individual phenolic acids during beer production,  $\mu\text{mol dm}^{-3}$**   
(Szwajgier, 2009)

<b>Fenolskābes / Phenolic acid</b>	<b>Alus pēc raudzēšanas / Beer after fermentation</b>	<b>Alus pēc pēcraudzēšanas / Beer after maturation</b>	<b>Alus pēc filtrēšanas / Beer after filtration</b>	<b>Alus pēc pasterizācijas / Beer after pasteurization</b>
Hlorogēnskābe / <i>Chlorogenic acid</i>	0.58 ± 0.02	0.57 ± 0.05	0.21 ± 0.01	0.22 ± 0.02
Vanilīnskābe / <i>Vanillic acid</i>	1.50 ± 0.11	1.26 ± 0.11	1.18 ± 0.14	0.62 ± 0.07
Kafijskābe / <i>Caffeic acid</i>	0.30 ± 0.04	0.20 ± 0.02	0.18 ± 0.01	0.16 ± 0.02
Ceriņskābe / <i>Siringic acid</i>	0.14 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.11 ± 0.02	0.13 ± 0.01
<i>p</i> -kumarīnskābe / <i>p-coumaric acid</i>	1.27 ± 0.22	1.03 ± 0.07	1.06 ± 0.09	0.98 ± 0.10
Ferulskābe / <i>Ferulic acid</i>	8.57 ± 0.09	7.85 ± 0.45	3.96 ± 0.21	3.74 ± 0.12
Sinapīnskābe / <i>Sinapic acid</i>	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.01
<i>o</i> -kumarīnskābe / <i>o-coumaric acid</i>	0.55 ± 0.04	0.54 ± 0.02	0.33 ± 0.03	0.39 ± 0.01
<b>Kopā / Total</b>	<b>12.94 ± 0.54</b>	<b>12.10 ± 0.74</b>	<b>7.07 ± 0.52</b>	<b>6.28 ± 0.36</b>

Katehīni, epikatehīni, kafijskābe un ceriņskābe uzrāda ciešu korelāciju ar antiradikālo aktivitāti alū ( $p < 0,05$ ) (Zhao *et al.*, 2010). Visi šie savienojumi nozīmīgi ietekmē alus antiradikālo aktivitāti. Kā jau iepriekš minēts, katehīni un ferulskābe ir efektīvākie antioksidanti alū, un antiradikālās aktivitātes palielinājumu vai samazinājumu alus darīšanas laikā nozīmīgi ietekmē katehīnu un ferulskābes kvantitatīvās izmaiņas (Pascoe *et al.*, 2003). Turpretī galluskābe, kas arī ir viens no dominējošiem fenoliem, kas identificēta alus paraugos, uzrāda vāju korelāciju ar antiradikālo aktivitāti (Zhao *et al.*, 2010).

### Problemātikas apskata kopsavilkums

Kailgraudu miežu izmantošana pēdējos gados pasaulē tiek atzīta kā viens no potenciāli attīstāmajiem virzieniem pārtikas un dzērienu rūpniecībā. Neliels skaits autoru atzīst, ka ir iespējams iegūt labas kvalitātes kailgraudu miežu iesalu, izmainot iesala ražošanas tehnoloģiskos apstākļus atbilstoši kailgraudu miežu īpatnībām. Bet ir maz pētījumu par iegūtā iesala izmantošanu tālākā alus ražošanā.

Literatūrā ir publicēti vairāki pētījumi par dominējošās fenolskābes – ferulskābes dinamiku visos iesala un alus gatavošanas etapos: mieži – iesals – misa – alus. Taču pārējie fenoli, kas identificēti iesalā un alū un no kuriem daži tiek atzīti par efektīvākiem antioksidantiem par ferulskābi, tiek apskatīti maz un tikai atsevišķos etapu posmos.

Ņemot kā novērtējumu fenolu tendenci polimerizēties, kas ir iemesls koloidālo nogulšņu veidošanai, tie viscaur ir aplūkoti kā nevēlami savienojumi un tādēļ bieži alus filtrācijas laikā pirms pildīšanas tiek atdalīti, pievienojot PVPP (polivinilpolipirrolidīnu). Tomēr dažiem no šiem fenolu komponentiem piemīt spēcīga antiradikālā aktivitāte. Ir jāatrod kompromiss starp polifenolu antiradikālo aktivitāti un to piedalīšanos alus koloidālās duļķainības un nogulšņu veidošanā.

Atsevišķo fenolu saturs alū atkarīgs no izejmateriāla un alus darīšanas procesa, tādēļ ir svarīgi izvērtēt Latvijā izaudzētu miežu antioksidatīvo potenciālu un izvērtēt visu identificēto endogēno antioksidantu dinamiku etapā: mieži – iesals – misa – alus, kā arī izpētīt to izmaiņas tehnoloģisko precesu ietekmē.

### ***Problems Review Summary***

*Evaluating the sources of scientific literature about the research work on endogenous antioxidants in barley, malt, wort and the following can be concluded:*

*The use of hull-less barley in the world has lately been admitted as one of the most potential developing trends in food and beverage industry.*

*In some of the published research works it has been found and concluded that it is possible to obtain hull-less barley malt in good quality by changing conditions of malt production technology according to the properties of hull-less barley. Unfortunately there is a lack of information available about the application of hull-less barley malt in beer production.*

*In scientific literature, a number of papers present data about the dynamics of predominant phenolic acid – ferulic acid in the step of barley – malt – wort – beer. However, the information about other phenols, which are found to be more effective antioxidants than ferulic acid and are indentified in malt and beer, is insufficient and presented in an individual stages of the whole technological steps mentioned above.*

*One of the reasons of colodial haze formation, which is undesirable substances, is caused by polymerisation properties of phenols. Therefore, before beer filling process, during filtration process phenols are removed by adding PVPP (polyvinylpolypyrrolidone) to beer. However, some of these phenolic compounds have strong antiradical activity. In beer production balance has to be found between phenolic antiradical activity and its participation in the formation of colodial haze.*

*The content of individual phenols in beer depends on the ingredients and the technology of beer production. Therefore it is important to evaluate antioxidative potential of barley cultivated in Latvia and to follow the dynamics of all identified endogenous antioxidants in the steps barley – malt – wort – beer as well as to investigate its changes on the influence of technological processes.*

## 2. MATERIĀLI UN METODEDES / *MATERIALS AND METHODS*

### 2.1. Pētījumu laiks un vieta / *Time and Place of the Research*

Pētījumi veikti laika posmā no 2009. līdz 2012. gadam šādās institūcijās:

1. Latvijas Lauksaimniecības universitātes Pārtikas tehnoloģijas fakultātē, Pārtikas tehnoloģijas katedras laboratorijās (mitruma saturs, pH, sausnas saturs, antiradikālā aktivitāte, kopējais polifenolu saturs), Ķīmijas katedras Dabas vielu ķīmijas zinātniskajā laboratorijā (atsevišķie polifenoli), Lauksaimniecības fakultātes Graudu un sēklu mācību zinātniskajā laboratorijā (cietes un olbaltumvielu saturs, mitruma saturs, tilpummasa, 1000 graudu masa, dīgļspēja),
2. Latvijas Lauksaimniecības universitātes Agronomisko analīžu zinātniskajā laboratorijā (ekstraktvielu saturs),
3. Latvijas Universitātes Bioloģijas institūtā (E vitamīna satura analīzes),
4. Latvijas Valsts Augļkopības institūtā (C vitamīna satura noteikšana),
5. AS „Aldaris” Pildīšanas iecirkņa laboratorijā (alkohola saturs, īstais ekstrakts, sausnas saturs pirmmisā),
6. AS „Vikingmalt” Kauņa, Lietuva, Graudu un iesala laboratorijā (iesala mitrums, ekstraktvielu un olbaltumvielu saturs, Kolbaha indekss, šķīstošais slāpekļis, β-glikāni, diastatiskais spēks, kopējā fermentu aktivitāte, α-amilāze, sausnas sadalīšanās pakāpe, neolbaltumvielu slāpekļis un viskozitāte).

### 2.2. Pētījuma objekta raksturojums / *Description of the Object of the Research*

#### 2.2.1. Mieži / *Barley*

Pētījumā izmantotas divas plēkšņaino miežu (turpmāk tekstā – plēkšņainie mieži) šķirnes ‘Roland’ un ‘Class’ un četras kailgraudu graudu miežu līnijas (turpmāk tekstā – kailgraudu mieži) – ‘PR-3528’, ‘PR-3537’, ‘PR-L-400’, ‘PR-3475’. Kailgraudu miežu graudu līnijas selekcionētas Valsts Priekuļu laukaugu selekcijas institūtā un Valsts Stendes graudaugu selekcijas institūtā un audzētas Valsts Priekuļu laukaugu selekcijas institūtā. 2011. gadā līnija PR-3528 reģistrēta ar šķirnes nosaukumu ‘Irbe’, tāpēc tālāk tekstā saukta kā šķirne nevis līnija. Pētījumā izmantotās miežu šķirnes un līnijas ir divkanšu vasaras mieži (*Hordeum vulgare* L.).

Pētījums veikts trīs gadu garumā, miežu paraugus analizējot 2009., 2010. un 2011. gada rudenī uzreiz pēc ražas novākšanas, kā arī visa gada periodā, izmantojot tos kā izejmateriālu iesala un alus ražošanai.

Detalizēts miežu šķirņu un līniju raksturojums atspoguļots 2.1. tabulā.

#### 2.1. tabula / *Table 2.1*

##### Miežu šķirņu un līniju raksturojums / *Description of barley varieties and lines*

Miežu šķirne vai līnija / <i>Barley variety or line</i>	Izmantošana / <i>Application</i>	Veģetācijas periods / <i>Vegetation period</i>	Reģistrācijas gads / <i>Registration year</i>
‘Roland’	P*; A**	vidēji vēlīna / <i>med-late</i>	1996
‘Class’	P; A	vidēji vēlīna / <i>med-late</i>	2006
‘PR-3528’ (‘Irbe’)	L***; P	vidēji agrīna / <i>early</i>	2011

2.1. tabulas nobeigums / *The end of the Table 2.1*

<b>Miežu šķirne vai līnija / Barley variety or line</b>	<b>Izmantošana / Application</b>	<b>Veģetācijas periods / Vegetation period</b>	<b>Reģistrācijas gads / Registration year</b>
‘PR-3537’	L; P	vidēji vēlīna / <i>med-early</i>	–
‘PR-L-400’	L; P	vidēji agrīna / <i>med-late</i>	–
‘PR-3475’	L; P	vidēji vēlīna / <i>med-late</i>	–

\* P – šķirnes izmantošana pārtikai, izņemot maizi / *variety for food, except for bread*

\*\* A – šķirne pēc pārbaudes atzīta par piemērotu iesala ražošanai / *after testing approved as suitable for malt*

\*\*\* L – šķirnes izmantošana lopbarībai / *variety for fodder*<sup>24</sup>

**2.2.2. Miežu šķirņu un līniju atlases kritēriji /  
Standart of judgement for barley variety or line selection**

Izvēloties miežu šķirnes iesala un alus ražošanai, kā primārie kritēriji tiek izvirzīti šādi rādītāji:

- 1) iespējami augsts ekstraktvielu (>80%) un cietes saturs (>62%) miežos un iesalā, kas nodrošina lielāku gala produkta iznākumu no tā paša izejvielu daudzuma (ekonomiskais rādītājs);
- 2) zemāks olbaltumvielu saturs (<11,5%), kas nodrošina kvalitatīvu tehnoloģisko procesu un gala produkta koloidālo stabilitāti un tā ilgāku uzglabāšanas laiku (kvalitātes rādītājs).

**2.2.3. Komerčiāli ražotu iesala paraugu raksturojums /  
Characterization of commercially produced malt**

Salīdzināšanai pētījumā tika izmantoti četri komerciāli ražoti iesalu veidi: Pilzenes, Minhenes, gaišais karamelu un dedzinātais iesals, ražoti AS „Viking Malt” (Lietuva) un „Slodownia Strzegom” (Polija). Iesalu kvalitātes rādītāji apkopoti 2.2. tabulā.

**2.2. tabula / Table 2.2**

**Komerčiāli ražotu iesalu raksturojums / Description of commercially produced malt**

<b>Anālītiskais rādītājs / Analytical indice</b>	<b>Mērvienība / Unit</b>	<b>Iesala nosaukums (veids) / Title of malt (type)</b>			
		<b>Pilzenes (gaišais) / Pilsner (light)</b>	<b>Minhenes (tumšais) / Munich (dark)</b>	<b>Karamelu / Caramel</b>	<b>Dedzinātais / Black</b>
Mitruma saturs / <i>Moisture content</i>	%	4.3	3.2	3.8	3.7
Ekstraktvielu saturs sausnā / <i>Extract in dry weight</i>	%	81.9	81.6	78.9	69.5

<sup>24</sup> Latvijas augu šķirņu katalogs 75. *Hordeum vulgare* L. Mieži Barley [Skatīts: 16.09.2012.] Pieejams / Available: <http://www.vaad.gov.lv/sakums/registri/augu-skirnes.aspx>

2.2. tabulas nobeigums / The end of the Table 2.2

Analītiskais rādītājs / Analytical indice	Mērvienība / Unit	Iesala nosaukums (veids) / Title of malt (type)			
		Pilzenes (gaišais) / Pilsner (light)	Minhenes (tumšais) / Munich (dark)	Karameļu / Caramel	Dedzinātais / Black
Krāsa / Color	°EBC	3.9	22	180	1600
β-glikāni/ β-glucane	mg g <sup>-1</sup>	165	62	–	–
Olbaltumvielu saturs / Protein content	%	10.1	–	–	–

#### 2.2.4. Apiņi / Hops

Pētījumā izmantoti granulēti apiņi (*Humulus lupulus* L.), audzēti Vācijā, ražotājfirma – „Hopsteiner”, šķirne ‘Hallertauer Magnum’. Apiņi satur 12–15% (m/m) α-skābes, kuru sastāvā ir 24–25% kohumulons, kā arī 4,9% β-skābes (m/m), 0,45% ksantohumulolu. Ēterisko eļļu saturs apiņos ir 2%. Nozīmīgākie savienojumi ēterisko eļļu sastāvā ir mircēns (31,2%), humulēns (36,0%), kariofillēns (10,4%), linalols (0,3%) un farnesēns (0,1%).

#### 2.2.5. Raugs / Yeast

Alus raudzēšanai izmantots raugs *Saccharomyces pastorianus* no otrās līdz sestai ģenerācijai. Dzīvo šūnu skaits tīrkultūrā ne mazāk kā 95%, pievienojamais daudzums 0,009 litri rauga kultūras uz vienu litru apiņotas misas.

#### 2.2.6. Komerčiāli ražoti alus paraugi / Samples of commercial produced beers

Salīdzināšanai tika analizēti lielākajos Latvijas lielveikalos iegādātas dažādu ražotāju gaišā un tumšā alus šķirnes (2.3. tabula).

2.3. tabula / Table 2.3

#### Pētījumā izmantotās alus šķirnes / Commercial beer types used in the reserch

Veids / Type	Apzīmējums / Abbreviation	Nosaukums / Title	Alkohola saturs, tilpuma % / Alcohol content, % vol.
Gaišais / Light	G-1	Tērvetes oriģinālais	5.4
	G-2	Užavas gaišais	4.6
	G-3	Bauskas gaišais	4.8
	G-4	Tērvetes senču	4.5
	G-5	Piebalgas Jubilejas	5.2
	G-6	Lāčplēša 3 iesalu	5.0
	G-7	Valmiermuižas	5.2
	G-8	Lāčplēša Dzintara	4.8
Tumšais / Dark	T-1	Valmiermuižas tumšais	5.8
	T-2	Lāčplēša Kastaņu	4.8
	T-3	Bauskas tumšais	5.5
	T-4	Užavas tumšais	4.9



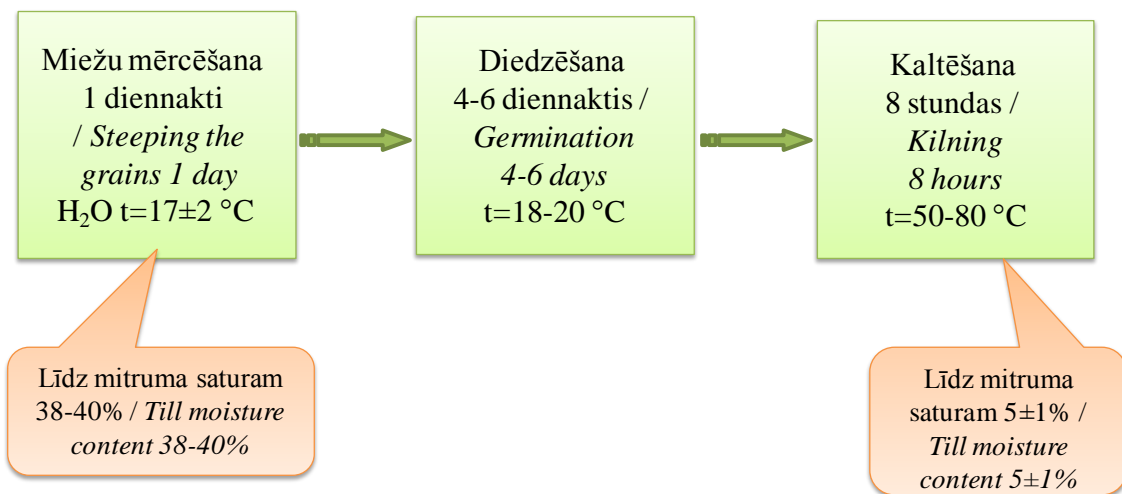
2.3. tabulas nobeigums / *The end of the Table 2.3*

<b>Veids / Type</b>	<b>Apzīmējums / Abbreviation</b>	<b>Nosaukums / Title</b>	<b>Alkohola saturs, tilpuma % / Alcohol content, % vol.</b>
Tumšais / <i>Dark</i>	T-5	Aldara Ziemas tumšais	5.8
	T-6	Cēsu porteris	6.2
	T-7	Aldara Muižnieku	5.0

### 2.3. Iesala un alus gatavošanas tehnoloģija / *Malt and beer production technology*

#### 2.3.1. Iesala gatavošanas tehnoloģija / *Malt production technology*

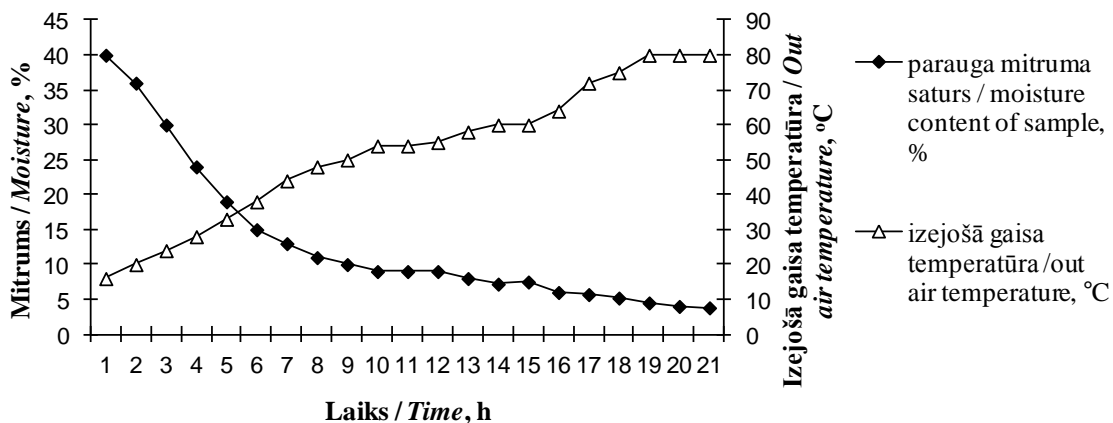
Ekspimentālā iesala sagatavošana notika atbilstoši klasiskai Pilzenes tipa iesala ražošanas tehnoloģijai (2.1. attēls) un kvalitātes prasībām.



2.1. att. Iesala gatavošanas tehnoloģija / *Fig. 2.1. Technology of malt production*

Iesala gatavošanas process sākas ar miežu mērcēšanu, kuras laikā mitruma saturs graudā strauji palielinās, nodrošinot labvēlīgus apstākļus dīgšanas sākumam. Miežu diedzēšana ilgst 4–6 diennaktis atkarībā no grauda fizikālajiem parametriem un diedzēšanas ārējiem apstākļiem. Kad grauda dīglis sasniedz izmēru, kas ir  $\frac{2}{3}$  no pilna grauda izmēra un tā endosperma ir daļēji modificējusies, dzīvības procesi graudā tiek apturēti, tos kaltējot. Kaltēšanas režīms un tā parametru stingra ievērošana ir svarīgs faktors Pilzenes iesala sagatavošanā. Ražošanas apstākļos kaltētiem iesala paraugiem (2.2. attēls) kaltēšanas laiks ir garāks nekā laboratorijā sagatavotiem iesala paraugiem (2.3. attēls), jo zaļiesala klājiena biežums un masa ir lielāki.

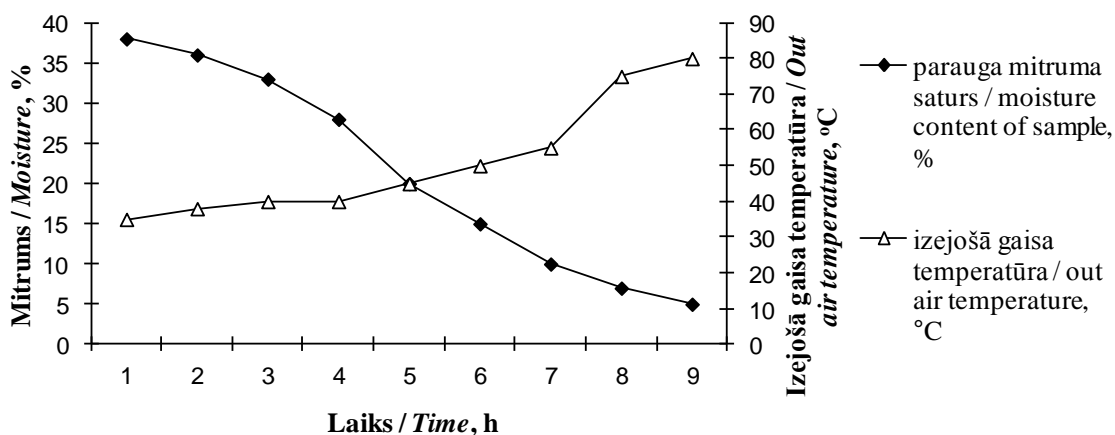
Kaltēšanai tika izmantota viena klājiena virstošā slāņa kalte.



**2.2. att. Iesala kaltēšanas tehnoloģija ražošanas apstākļos /  
Fig. 2.2. Technology of malt production in manufacturing**

Zaļiesalasa kaltēšanas process notiek 3 etapos atbilstoši Pilzenes tipa iesala tehnoloģijai:

- 1) mitruma samazināšana graudā jeb kaltēšana zemās temperatūrās (max  $t=50\text{ }^{\circ}\text{C}$  līdz mitruma saturs graudā sasniedz 10%);
- 2) kaltēšana augstās temperatūrās ( $>50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , līdz izejošā gaisa temperatūra sasniedz  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūru un grauda mitrums ir  $<5\%$ );
- 3) dzesēšana (līdz apkārtējās vides temperatūrai).

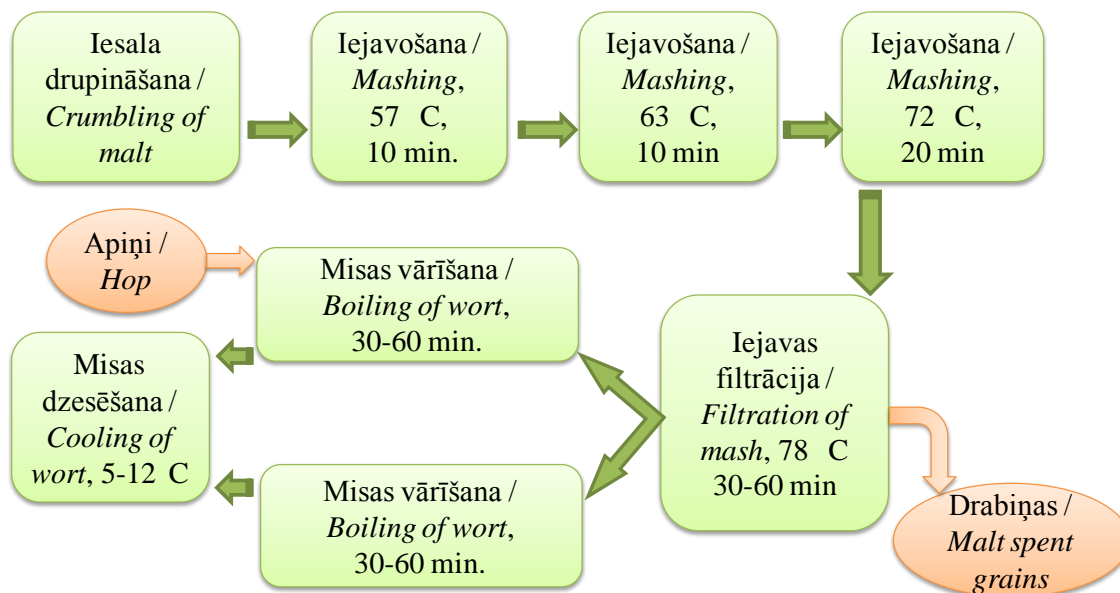


**2.3. att. Iesala kaltēšanas tehnoloģija laboratorijas apstākļos /  
Fig. 2.3. Technology of malt production in laboratory**

Izejošā gaisa temperatūra, kaltējot Pilzenes tipa iesalu, procesa beigu periodā nedrīkst pārsniegt  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūru. Augstākā temperatūrā tiek inaktivēti fermenti un iesala krāsa kļūst tumšāka.

### 2.3.2. Ieļavas un misas gatavošanas tehnoloģija / *Mash and wort production technology*

Ieļavošanai tika izmantota infūzijas metode. Ieļavas un misas paraugu gatavošanas tehnoloģija attēlota 2.4. attēlā. Apiņu pievienošana noteiktā daudzumā saskaņā ar receptūru (2.5. tabula) veikta 10 min pēc vārīšanas sākuma ( $\frac{2}{3}$  no kopējā apiņu daudzuma) un 10 min pirms vārīšanas beigām ( $\frac{1}{3}$  no kopējā apiņu daudzuma).

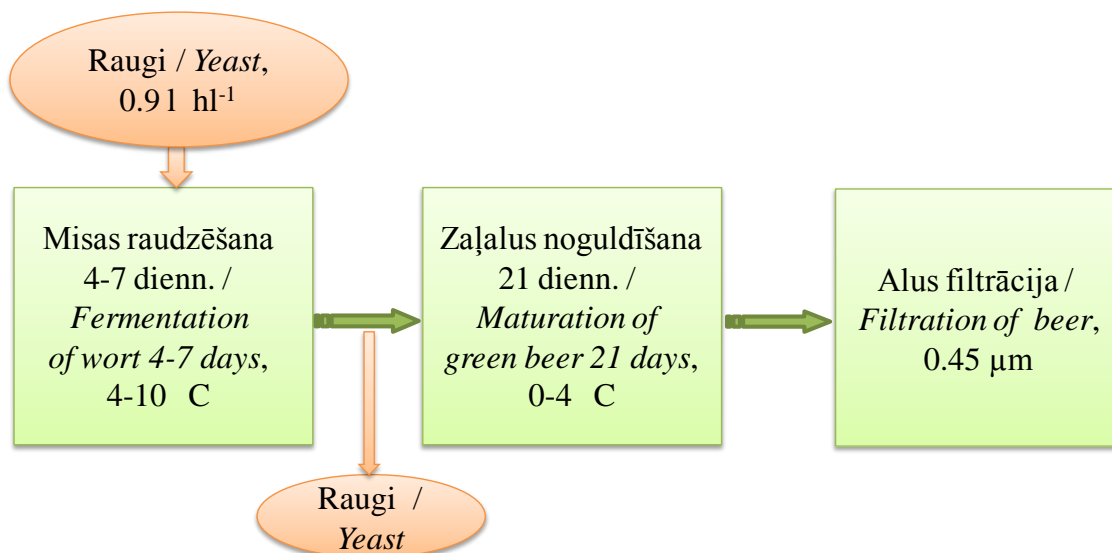


2.4. att. Ieļavas un misas paraugu sagatavošanas tehnoloģija /  
*Fig. 2.4. Technology of mash and wort sample preparation*

Kā parādīts 2.4. attēlā, daļai laboratorijā iegūtās misas tika pievienoti apiņi  $1\text{g l}^{-1}$ , bet daļai netika pievienoti, un tālākais paraugu sagatavošanas process bija identisks diviem paralēliem paraugiem – misai, vārītai ar apiņiem, un misai, vārītai bez apiņiem. Ieļavas gatavošana un misas ieguve ir identiska ražošanā izmantotajai tehnoloģijai. Misas blīvums pēc vārīšanas visiem paraugiem ir 12,8–15,0 %. Ražošanas apstākļos sagatavoti un analizēti misas paraugi ar apiņiem.

### 2.3.3. Alus gatavošanas tehnoloģija / *Beer production technology*

Alus paraugu gatavošanas tehnoloģiskā shēma attēlota 2.5. attēlā. Laboratorijas apstākļos raudzēšanai tika sagatavoti 2,0 l misas katram pētāmajam paraugam. Galvenā rūgšana tika veikta vaļējā jeb atvārtā tipa alus vannā vai traukā. Abiem misas paraugiem pēc atdzesēšanas līdz 10 °C temperatūrai tika pievienota rauga kultūra (*Saccharomyces pastorianus*)  $0,9\text{ l hl}^{-1}$ .



**2.5. att. Alus paraugu gatavošanas tehnoloģija /  
Fig. 2.5. Technology of beer sample preparation**

Iegūtais jaunalus tika noguldīts slēgta tipa tvertnēs vai traukos ar maksimālo spiedienu 0,7 atmosfēras. Pēc 21 diennakts noguldīšanas procesa gatavais alus tika filtrēts caur 0,45 ( $\mu\text{m}$ ) mikronu kartona plākšņu filtru ražošanas apstākļos. Savukārt laboratorijā paraugi analizēšanai sagatavoti, tos filtrējot caur „Millipor” filtrēšanas sistēmu, izmantojot 0,45 ( $\mu\text{m}$ ) mikronu papīra filtrus.

#### **2.3.4. Alus receptūra / Beer prescription**

Laboratorijas apstākļos iejivas, misas un alus paraugi gatavoti atbilstoši rūpnieciski gatavotajiem paraugiem, izmantojot vienu receptūru (2.4. tabula). Tomēr rezultātā laboratorijas apstākļos sagatavotie analizējamie paraugi nav pilnīgi identiski rūpnieciskajiem. Tas izskaidrojams ar dažādiem paraugu sagatavošanas apstākļiem, no kuriem būtiskākie ir izejvielu un paraugu apjoms (masa un tilpums), kas ietekmē vārīšanas un kaltēšanas intensitāti, iztvaices ātrumu, tehnoloģisko procesu ilgumu u.tml.

**2.4. tabula / Table 2.4**

**Alus receptūra uz 1 dekalitru gatavā alus / Beer prescription on 1 decalitre beer**

<b>Izejviela / Raw material</b>	<b>Daudzums / Amount</b>	<b>Mērvienība / Unit</b>
Iesals / Malt	1.75	kg
Ūdens / Water	14.35	l
Apiņi / Hop	0.012	kg
Raugs / Yeast	0.09	kg

Recetūrā izejvielu aprēķinā ir iekļauti zudumi, kas veidojas ražošanas procesa laikā un ir pieļaujami 5–10%.

## 2.4. Pētījuma struktūra / *The structure of the research*

Pētījumā iegūto datu interpretācijai, pētāmie paraugi šifrēti (2.5. tabula). Viss alus iesala un alus ražošanas cikls sadalīts trīs tehnoloģiskajos etapos: mieži – iesals, iesals – misa, misa – alus. Katrs tehnoloģisko etapu kopums ietver atsevišķus etapus, pēc kuru veikšanas paraugs tiek analizēts. Šie etapi apzīmēti ar skaitļiem (1., 2., 3...).

Paraugi, kas sagatavoti no plēkšņaino miežu šķirnes, apzīmēti ar burtu „P”, bet paraugi no kailgraudu miežu graudiem ar burtu „K”. Kailgraudu miežu graudu šķirnes un līniju veids apzīmēts ar romiešu skaitļiem (I, II, III un VI). Ja paraugs sagatavots ražošanas apstākļos, tad analizējamā parauga apzīmējums satur burtu „R”, ja laboratorijas apstākļos, tad burtu „L”. Paraugi, kas satur apiņus, apzīmēti ar mazo burtu „a”.

2.5. tabula / *Table 2.5*

### Pētījumā analizēto paraugu apzīmējumi / *Code of analysed samples used in the reserch*

Etapas / <i>Step</i>	Etapas Nr. / <i>No. of step</i>	Produkts / <i>Product</i>	Paraugs / <i>Sample</i>						Plēkšņainie un kailgraudu miežu graudi <i>Flaky and hull-less barley</i>
			Flaky Plēkšņainie mieži 'Class' / <i>barley 'Class'</i>		Kailgraudu miežu graudi <i>Hull-less barley</i>				
					PR-3528	PR-3537	PR-3475	PR-L-400	
Mieži – iesals / <i>Barley – malt</i>	1.	Mieži / <i>Barley</i>	P		KI	KII	KIII	KIV	–
	2.	Mērcēti mieži / <i>Steeped barley</i>	P		KI	KII	–	–	–
	3.	Diedzēti mieži 2 diennaktis / <i>Germinated barley, 2 days</i>	P		KI	KII	–	–	–
	4.	Diedzēti mieži 4 diennaktis / <i>Germinated barley, 4 days</i>	P		KI	KII	–	–	–
	5.	Diedzēti mieži 6 diennaktis / <i>Germinated barley, 6 days</i>	P		KI	KII	–	–	–
	6.	Iesals / <i>Malt</i>	PR*	PL**	KIL	KIIL	KIIIL	KVIL	PKIL
Iejava – misa / <i>Mash – Wort</i>	7.	Iejava / <i>Mash, 57 °C</i>	PR	PL	KIL	–	–	–	PKIL
	8.	Iejava / <i>Mash, 63 °C</i>	PR	PL	KIL	–	–	–	PKIL
	9.	Iejava / <i>Mash, 72 °C</i>	PR	PL	KIL	–	–	–	PKIL
	10.	Misa / <i>Wort</i>	PR	PL	–	–	–	–	PKIL

2.5. tabulas nobeigums / The end of the Table 2.5

Etapas / Step	Etapa Nr. / No. of step	Produkts / Product	Paraugs / Sample						
			Flaky Plēkšņainie mieži 'Class' / barley 'Class'		Kailgraudu miežu graudi /Hull-less barley				Plēkšņainie un kailgraudu miežu graudi Flaky and hull-less barley
					PR-3528	PR-3537	PR-3475	PR-L-400	
Iejava – misa / Mash – Wort	11.	Vārīta misa ar apiņiem / Boiling wort with hop	PRa	PLa	–	–	–	–	PKILa
		Vārīta misa bez apiņiem / Boiling wort without hop	–	PL	–	–	–	–	PKIL
Misa – alus / Wort – Beer	12.	Jaunalus ar apiņiem / Young beer with hop	PRa	PLa	–	–	–	–	PKILa
		Jaunalus bez apiņiem / Young beer without hop	–	PL	–	–	–	–	PKIL
	13.	Alus ar apiņiem / Beer with hop	PRa	PLa	–	–	–	–	PKILa
		Alus bez apiņiem / Beer without hop	–	PL	–	–	–	–	PKIL
	14.	Filtrēts alus ar apiņiem / Filtrate beer with hop	PRa	PLa	–	–	–	–	PKILa
		Filtrēts alus bez apiņiem / Filtrate beer without hop	–	PL	–	–	–	–	PKIL

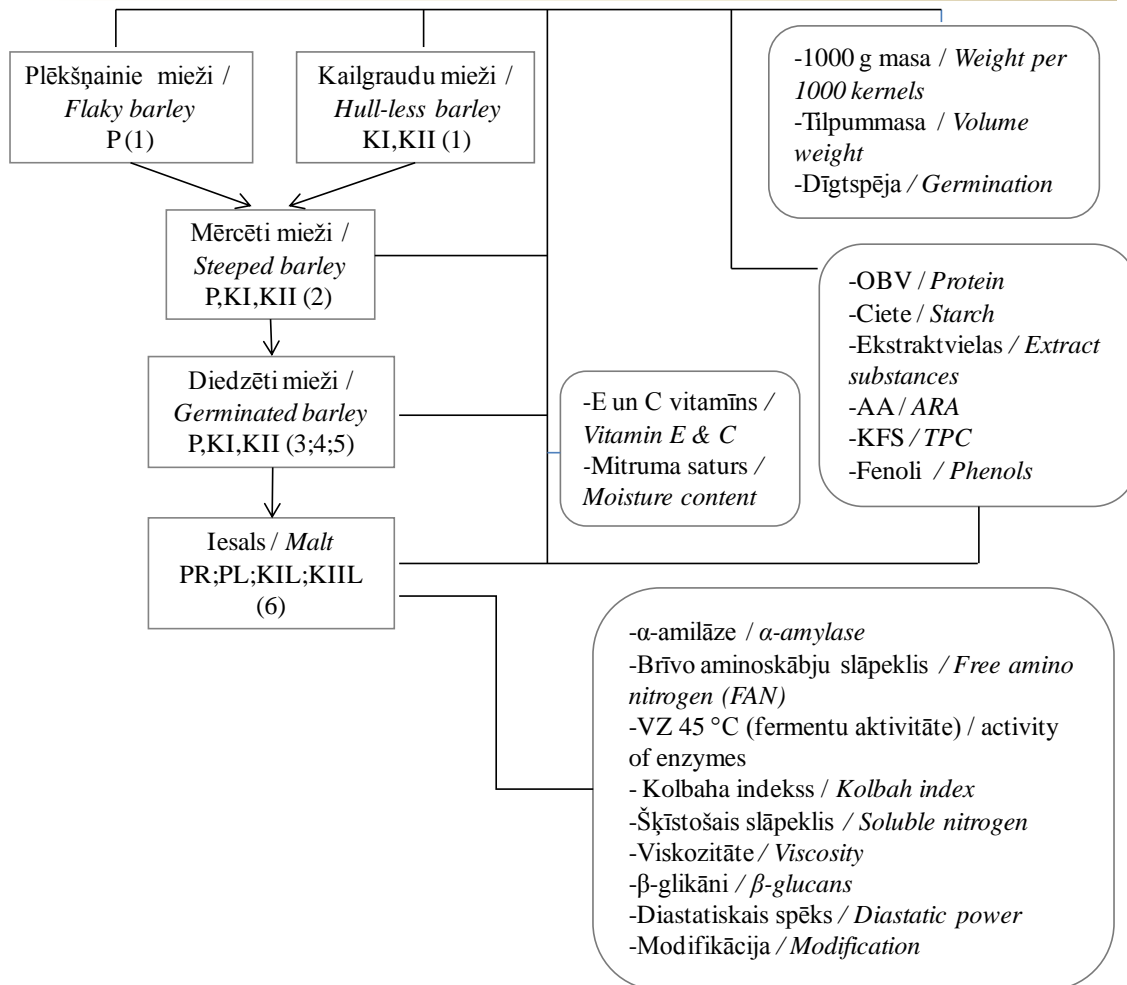
\***R** – paraugs sagatavots rūpnīcas apstākļos / samples were prepared in factory

\*\***L** – paraugs sagatavots laboratorijas apstākļos / samples were prepared in laboratory

Ja parauga apzīmējums satur ciparu, tad tas apzīmē „etapa Nr”, piem.: **PRa(11)** – no plēkšņainajiem miežiem 'Class' ražošanas apstākļos vārīta misa ar apiņiem / If sample code contain digit, it label number of step. For example: **PRa(11)** – Boiling wort with hop to get flaky barley in factory

Pētījumā tiek analizēti divu veidu miežu paraugi – plēkšņainie un kailgraudu –, kuri izmantoti kā izejmateriāls iesala un alus ražošanas tehnoloģiskajā procesā (2.6. attēls). Pētījums tika veikts saskaņā ar klasisko iesala (1), misas (2) un alus (3) ražošanas tehnoloģiju. Lai noteiktu apiņu ietekmi uz polifenolu saturu misā un alū, paralēli tika analizēti paraugi bez apiņu pievienošanas.

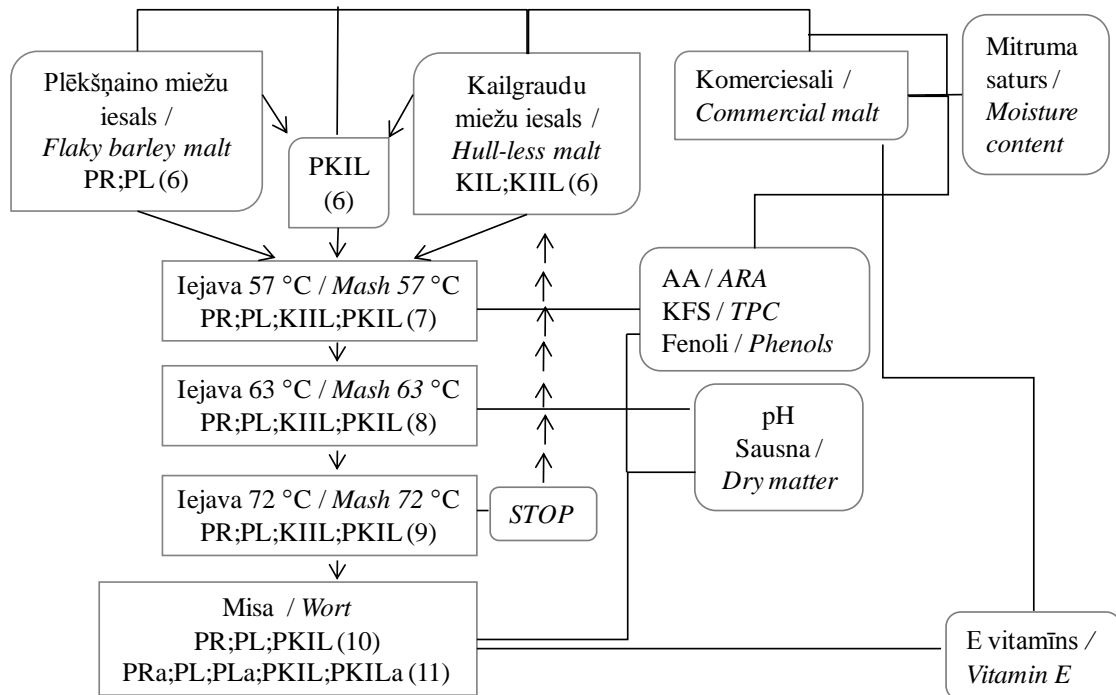
## 1. Mieži – iesals / Barley – malt



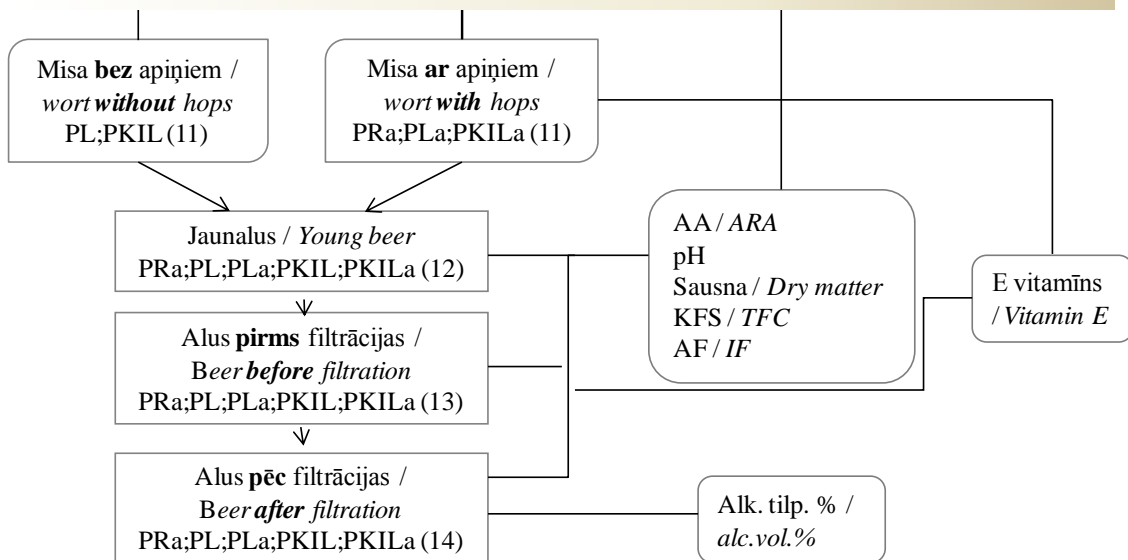
**2.6. att. Pētījuma struktūra 1. mieži – iesals**  
**Fig. 2.6. Structure of the research 1. barley – malt**

Pētījuma struktūrā lietotos paraugu saīsinājumu atšifrējumus skatīt 2.5.tabulā /  
 The abbreviations of the samples used in the structure of the research see in the Table 2.5

**2. Iesals – misa / Malt – wort**



**3. Misa – alus / Wort – beer**



**2.6. att. Pētījuma struktūra 2. iesals – misa un 3. misa – alus**  
**Fig. 2.6. Structure of the research 2. malt – wort and 3. wort – beer**

Pētījuma struktūrā lietotos paraugu saīsinājumu atšifrējumus skatīt 2.5.tabulā /  
 The abbreviations of the samples used in the structure of the research see in the Table 2.5



## 2.5. Pētījumā izmantotās analīžu metodes / *Methods of analysis used for research*

### 2.5.1. Miežu, iesala, iejavas, misas un alus paraugu analīzēm izmantotās metodes / *Methods used for barley, malt, wort and beer sample analysis*

Miežu un iesalu paraugu analīzēm izmantotās metodes apkopotas 2.6. tabulā.

#### 2.6. tabula / *Table 2.6*

#### Miežu un iesalu paraugu analīzēm izmantotie standarti<sup>25</sup> un analīžu metodes / *Standards and analytical methods used for analysis of barley and malt*

Nr./ No.	Rādītāji / <i>Indices</i>	Standarts, metode / <i>Standard, method</i>
1.	Olbaltumvielas / <i>Protein</i>	Ekspress metode; EBC 4.3.1.
2.	Kolbaha indekss / <i>Kolbach index</i>	EBC 4.9.1.
3.	Šķīstošais slāpekļis / <i>Soluble nitrogen</i>	EBC 4.9.1.
4.	Ciete / <i>Starch</i>	Ekspress metode
5.	Tilpummasa / <i>Volume weight</i>	Ekspress metode
6.	$\beta$ -glikāni / <i><math>\beta</math>-glucane</i>	Ekspress metode; EBC 4.16.2.
7.	Mitruma saturs / <i>Moisture content</i>	LVS 272:2000; EBC 4.2.
8.	Ekstraktvielas / <i>Extract substances</i>	ГОСТ 12136-77; EBC 4.5.1.
9.	1000 graudu masa / <i>Weight per 1000 grain</i>	ISO 520:2010
10.	C vitamīns / <i>Vitamin C</i>	EN 14130:2003
11.	E vitamīns / <i>Vitamin E</i>	AOAC 971.30
12.	Graudu dīgtspēja / <i>Germination</i>	EBC 3.5.2:1997
13.	Kopējo fenolu saturs / <i>Total phenolic content</i>	Damien-Dorman <i>et al.</i> , 2004; Singleton <i>et al.</i> , 1999.
14.	Antiradikālā aktivitāte / <i>Antiradical activity</i>	Zhao <i>et al.</i> , 2008.
15.	Atsevišķie fenoli / <i>Phenols</i>	AEŠH / <i>HPLC</i> Ozkan, Baydar, 2006.
16.	Viskozitāte / <i>Viscosity</i>	EBC 8.4.
17.	VZ 45 °C, fermentu aktivitāte / <i>activity of enzymes</i>	Lahden Polttimo research <i>center methods</i>
18.	Brīvo aminoskābju slāpekļis / <i>(FAN) Free amino nitrogen</i>	EBC 4.10.
19.	Diastatiskais spēks / <i>Diastatic power</i>	EBC 4.12.
20.	$\alpha$ -amilāze / <i><math>\alpha</math>-amylase</i>	EBC 4.13.
21.	Modifikācija / <i>Modification</i>	EBC 4.14.

<sup>25</sup>Latvijas standartu sistemātiskais katalogs: standartu saraksts; Labība - Analīžu metodes - Graudu mitruma noteikšana LVS 272: 2000. Graudaugi un pākšaugi. 1000 graudu masas noteikšana (ISO 520:2010); Pārtikas produkti - C vitamīna noteikšana ar augstas izšķirtspējas šķidrumhromatogrāfiju (HPLC) LVS EN 14130:2003 [Skatīts 23.05.2011.] Pieejams / Available: <https://www.lvs.lv/> AOAC Official Method 971.30 *a-Tocopherol and a-Tocopheryl Acetate in Foods and Feeds Colorimetric Method* [Skatīts 06.12.2009.] Pieejams / Available: [http://www.aoac.org/omarev1/971\\_30.pdf](http://www.aoac.org/omarev1/971_30.pdf)

Iejavas, misas un alus paraugu analīzēm izmantotās metodes apkopotas 2.7. tabulā.

2.7. tabula / Table 2.7

Iejavas, misas un alus analīzēm izmantotie standarti<sup>26</sup> un analīžu metodes /  
Standards and analytical methods used for analysis of mash, wort and beer

Nr. / No.	Rādītāji / Indices	Standarts, metode / Standard, method
1.	pH	LVS 1132: 2001
2.	Sausna / <i>Dry weight</i>	FOCT 12787–81
3.	E vitamīns / <i>Vitamin E</i>	AOAC 971.30
4.	Kopējo fenolu saturs / <i>Total phenolic content</i>	Damien-Dorman <i>et al.</i> , 2004; Singleton <i>et al.</i> , 1999.
5.	Antiradikālā aktivitāte / <i>Antiradical activity</i>	Zhao <i>et al.</i> , 2008.
6.	Atsevišķie fenoli / <i>Phenols</i>	AEŠH / HPLC Ozkan, Baydar, 2006.
7.	Īstais ekstrakts / <i>Real extract</i>	FOCT 12787–81
8.	Alkohola saturs, tilp. % / <i>alc.vol.%</i>	FOCT 12787–81

2.5.2. Kopējo fenolu satura noteikšana /  
*Determination of total phenolic content*

**Fenolu savienojumu ekstrakcija**

**Graudi un iesals.** 20 g analizējamā parauga maļ dzirnavās 30 sek. No samaltā daudzuma iesver 4 g vārglāzē un aplej ar 20 ml šķīdinātāja (acetons : etanols : ūdens, attiecībā 7:7:6). Pēc tam 10 min iztur ultraskaņas vannā „SELECTA P ULTRASONS” istabas temperatūrā, tad 10 min cetrifūgē pie 3000 apgr./min cetrifūgā „Centrifuge CM-6MT”. Dzidro filtrātu dekantē 50 ml mērkolbā. Nosēdumus jeb cieto frakciju vēlreiz pārlej ar 20 ml šķīdinātāja un atkārtoti ievieto ultraskaņas vannā un cetrifūgā pie iepriekšminētajiem nosacījumiem, tad dzidro ekstraktu pārnes 50 ml mērkolbā, kurā jau ir pirmais izvilkums, un uzpilda mērkolbu līdz atzīmei ar šķīdinātāju.

**Iejava un misa.** Pirms analizēšanas iejavas un misas paraugus filtrē caur vatmanfiltrpapīru Nr. 390.

**Alus.** Jaunalu, gatavo alu, ka arī komerciālos alus paraugus pirms analizēšanas dekarboksilē, izmantojot magnētisko maisītāju „Magnetic stirrer MS01”. Procesu veic 10 minūtes, tad paraugus nofiltrē caur kroku filtru, lai atdalītu putu un olbaltumvielu nosēdumus. Iegūtie ekstrakti izmantoti arī atsevišķo fenolu savienojumu, kā arī antiradikālās aktivitātes noteikšanai.

Kopējo fenolu satura noteikšanas gaita.

Kopējais fenolu saturs miežos un to pārstrādes produktos tika noteikts, izmantojot „Folin–Ciocalteus” fenolu reaģentu pēc metodikas, kas balstīta uz literatūras datiem (Damien-Dorman *et al.*, 2004) ar dažām modifikācijām:

<sup>26</sup>Latvijas standartu sistemātiskais katalogs: standartu saraksts; *Fruit and vegetable juices - Determination of the pH-value* LVS EN 1132:2001 [Skatīts 23.05.2011.] Pieejams / Available: <https://www.lvs.lv/>  
*AOAC Official Method 971.30 a-Tocopherol and a-Tocopheryl Acetate in Foods and Feeds Colorimetric Method* [Skatīts 06.12.2009.] Pieejams / Available: [http://www.aoac.org/omarev1/971\\_30.pdf](http://www.aoac.org/omarev1/971_30.pdf)

25 ml mērkolbā ielej 6 ml destilēta ūdens;  
 pievieno 0,25 ml analizējamā parauga;  
 uzreiz pievieno 1,25 ml neatšķaidītu „Folin–Ciocalteus” fenolu reaģentu;  
 pēc 1 min pievieno 3,75 ml 20% NaCO<sub>3</sub>;  
 uzpilda mērkolbu līdz atzīmei ar destilētu ūdeni;  
 iztur 2 h tumsā, noslēgtā mērkolbā;  
 rezultātu nolasa uz spektrofotometra pie viļņu garuma 760 nm.

Kopējo polifenolu saturs kvantitatīvai izteikšanai tika izmantots galluskābes ekvivalents. Izveidota galluskābes kalibrēšanas līkne, un, izmantojot nolasītās absorbcijas, kopējo polifenolu saturs analizējamajos paraugos tika izteikts kā miligrami galluskābes ekvivalenta 100 gramos vai litrā attiecīgajam paraugam (GAE mg 100 g<sup>-1</sup> vai GAE mg l<sup>-1</sup>).

### 2.5.3. Atsevišķo fenolu saturs noteikšana / *Determination of individual phenolic compounds*

Atsevišķie polifenoli, kuri miežos un to pārstrādes produktos visvairāk ir pārstāvēti fenolskābju un flavanolu veidā, tika noteikti, izmantojot augstefektīvu šķidrums hromatogrāfiju. Analīzes tika veiktas ar „Shimadzu LC-20 Prominence” hromatogrāfu. Augstefektīvu šķidrums hromatogrāfa režīmi miežu, iesala, iekavas, misas un alus analīzēm attēloti 2.8. tabulā.

2.8. tabula / Table 2.8

#### Augstefektīva šķidrums hromatogrāfa režīmi fenolu analīzēm / *Settings on high performance liquid chromatography for analysis of phenols*

Nr. / No.	Augstefektīva šķidrums hromatogrāfa (AEŠH) parametri / <i>High performance liquid chromatography (HPLC)</i>	Režīmi / <i>Settings</i>
1.	AEŠH kolonna / <i>HPLC column</i>	PerkinElmer C18, 4.6 mm – 250 mm, daļiņu izmērs 5µm
2.	Detektors / <i>Detector</i>	DAD SPD – M20A
3.	Kolonnas temperatūra / <i>Column temperature</i>	30 °C
4.	Parauga injekcijas tilpums / <i>Injection volume</i>	10 µl
5.	Šķidrā fāze / <i>Mobile phase</i>	A – metanols (20%); B – dejonizētais ūdens (78.4%); C – ledus etiķskābe (1.6%). Sākot no 17.5 min eluenta B koncentrācija ir 58.8% un eluenta C koncentrācija ir 1.2%.
6.	Eluēšanas veids / <i>Type of elution</i>	gradienta režīms
7.	Šķidrās fāzes plūsma / <i>Mobile phase flow</i>	1 ml min <sup>-1</sup>
8.	Kopējais parauga analizēšanas laiks / <i>Total run time</i>	35 min
9.	Viļņu garumi / <i>wavelength</i>	253 nm; 268 nm; 278 nm; 298 nm

**Pamatšķīduma pagatavošana:** Iesver  $2\pm 0,1$  mg ferulskābes, hlorogēnskābes, sinapīnskābes, *p*-kumarīnskābes, vanilīnskābes, ceriņskābes, *p*-hidroksibenzoskābes, galluskābes, kafijskābes, katehīnu, epikatehīnu, pārnes 100 ml mērkolbā un uzpilda ar metilspirtu līdz atzīmei, samaisa. Paraugi hromatografā tika ievadīti, izmantojot automātisko paraugu ievadīšanas sistēmu. Standartu raksturojums dots 2.9. tabulā.

**2.9. tabula / Table 2.9**

**Standartvielu raksturojums / Characterization of standard substances**

<b>Nr. / No.</b>	<b>Standartviela / Standard substance</b>	<b>Tīrības pakāpe / Degree of purity, %</b>	<b>Ražotājs / Producer</b>	<b>Ražotājvalsts / Country of production</b>
1.	<i>p</i> -hidroksibenzoskābe / <i>p</i> -hydroxibenzoic acid	≥ 99.0	Sigma-Aldrich	Vācija / Germany
2.	(+) – katehīni / (+) – catechin Hydrate	≥96.0	Sigma-Aldrich	Japāna / Japan
3.	Ferulskābe / Ferulic acid	≥99.0	Fluca Analytical	ASV / USA
4.	Epikatehīni / Epicatechin	≥90.0	Sigma-Aldrich	Indija / India
5.	Sinapīnskābe / Sinapic acid	≥98.0	Sigma-Aldrich	Indija / India
6.	<i>p</i> -kumarīnskābe / <i>p</i> -coumaric acid	≥98.0	Sigma-Aldrich	Lielbritānija / UK
7.	Kafijskābe / Caffeic acid	≥98.0	Sigma-Aldrich	Šveice / Switzerland
8.	Hlorogēnskābe / Chlorogenic acid hemihydrate	≥98.0	Sigma-Aldrich	Indija / India
9.	Ceriņskābe / Syringic acid	≥95.0	Sigma-Aldrich	Lielbritānija / UK
10.	Vanilīnskābe / Vanillin	≥98.0	Fluca Analytical	Francija / France
11.	Galluskābe / Gallic acid	≥97.5	Sigma-Aldrich	Ķīna / China

Iegūtie rezultāti etapā mieži – iesals paraugiem pārrēķināti uz sausas masas daļām, bet etapas: iejava – misa, misa – alus fenolskābju un flavanolu saturs izteikts uz  $\text{mg l}^{-1}$ .

**2.5.4. Antiradikālās aktivitātes noteikšana / Determination of antiradical activity**

Pētījumā antioksidantu aktivitātes noteikšanai paraugos izmantots 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil- (DFPH) savienojums, kas ir labi pazīstams radikālis. Šis radikālis raksturo, kā produktā esošie savienojumi (fenoli, vitamīni) spēj saistīt brīvos radikāļus, kuri rodas oksidēšanās procesos. DFPH radikālis veido spilgti violetas krāsas šķīdumu, un tas kļūst bezkrāsains vai gaiši dzeltens, kad antioksidanti paraugā to neitralizē. Šī īpašība dod iespēju vizuāli uzraudzīt reakcijas, un sākotnējos radikāļus var kvantitatīvi izteikt no izmaiņām optiskā absorbcijā pie 517 nm.

Antiradikālās aktivitātes noteikšana tika veikta, pamatojoties uz Yu *et al.*, (2003) ar dažām modifikācijām:

0,5 ml analizējamā šķīduma iepilda kivetē;  
pievieno 3,5 ml svaigi sagatavota DFPH šķīduma (0,004 g DFPH uz 100 ml metanola);

iztur tumšā vietā, istabas temperatūrā 30 min;

rezultātu nolasa uz spektrofotometra JENWAY 6300 pie viļņu garuma 517 nm.

Lai noteiktu parauga atšķaidījuma kvalitāti, tika aprēķināts procentuāls lielums (2.1. formula), un tālākai matemātiskai apstrādei izmantoti tikai tie dati, kas iekļāvās 45–90% robežās.

$$(\%) = \frac{A_{\text{kontrolē}} - A_{\text{paraugs}}}{A_{\text{kontrolē}}} \times 100 \quad (2.1.)$$

kur

$A_{\text{kontrolē}}$  – absorbcija kontroles paraugam (satur visus reaģentus, izņemot analizējamo)

$A_{\text{paraugs}}$  - analizējamā parauga absorbcija

Zemāks testējamā parauga viļņu garuma absorbcijas lielums norāda uz augstāku antiradikālo aktivitāti. Antiradikālās aktivitātes kvantitatīvai izteikšanai tika izmantots Trolox ekvivalents 6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametilroman-2-karboksilskābe (molmasa=250,29 g mol<sup>-1</sup>). Izveidota Trolox kalibrēšanas līkne un, izmantojot nolasīto absorbciju, antiradikālā aktivitāte analizējamajos paraugos izteikta mikromolos Trolox ekvivalenta uz 100 gramiem vai litru attiecīgā parauga (μmol Trolox 100 g<sup>-1</sup> vai μmol Trolox mg l<sup>-1</sup>) (Zhao *et al.*, 2008).

Standartvielām, kas minētas 2.11. tabulā, noteikta antiradikālā aktivitāte, lai salīdzinātu ne tikai pētāmajos paraugos esošo fenolu kvantitāti un to izmaiņas tehnoloģisko procesu laikā, bet arī izvērtētu to spēju darboties kā antiradikālim.

## 2.6. Datu matemātiskā apstrāde un interpretācija / *Mathematical statistics, data analysis and interpretation*

Datu matemātiskā apstrāde veikta ar matemātiskās statistikas metodēm. Aprēķini veikti ar *MS Excel* programmu un *SPSS 17.0.* statistikas programmu. Izvirzītās hipotēzes pārbaudītas ar p-vērtības metodi, un faktori novērtēti kā būtiski, ja p-vērtība < α<sub>0,05</sub>. Rezultātu interpretācijai pieņemts, ka α=0,05 ar 95% ticamību, ja nav norādīts citādi. Datu apstrādē vispirms ar divfaktoru dispersijas analīzi (*ANOVA*) tiek izvērtēta divu dažādu faktoru mijiedarbības ietekme.

Visiem iegūtajiem rezultātiem aprēķināti šādi rādītāji: vidējais aritmētiskais, standartnovirze, minimālā vērtība, maksimālā vērtība (rezultātu salīdzināšanai pa gadiem).

Izvērtējot dažādu pazīmju savstarpējo kopsakarību, izmanto korelācijas un regresijas analīzi un mazāko kvadrātu metodi. Ja korelācijas koeficienta vērtība ir 0,5 ≤ |r| ≤ 0,8, starp pētāmajām pazīmēm ir vidēji cieša lineārā sakarība. Ja |r| > 0,8, tad starp pētāmajām pazīmēm ir cieša lineārā sakarība (Arhipova, Bāliņa, 2003).

Darbā izmantota hierarhijas klāsteru metode, ar kuras palīdzību var klasificēt datu kopu apakšgrupās jeb klāsteros. Katrā klāsterī tiek apvienoti savstarpēji visciešāk saistītie objekti. Metode izmantota komerciāli ražotu alus paraugu klasificēšanai pēc pamatrādītājiem (alkohola satura, īstā ekstrakta un sausnas satura pirmisā) un fenolu savienojumu satura.

### 3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA / RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Miežu fizikāli-ķīmisko parametru un endogēno antioksidantu satura izvērtējums / *Physically-chemical parameters and content of endogenous antioxidants of barley*

Iesala ražošanā svarīgākie graudu kvalitātes rādītāji ir olbaltumvielu un ekstraktvielu saturs graudos. Optimālais olbaltumvielu saturs iesalam paredzētajos graudos ir 9–11,5%. Olbaltumvielas spēj saistīt ūdeni un radīt noturīgus koloidālus šķīdumus. Temperatūras un citu apstākļu ietekmē olbaltumvielas zaudē spēju šķīst ūdenī un veido nogulsnes, tādēļ alus gatavošanai nav piemērotas miežu šķirnes ar augstu olbaltumvielu saturu. Miežu piemērotību iesala ražošanai raksturo arī ekstraktvielu saturs graudos. Iesalā jābūt vismaz 80% ekstraktvielu. Tās ir vielas, kas viegli pāriet cukuros fermentu un skābju ietekmē<sup>27</sup>.

Pēc 3.1.tabulā apkopotajiem datiem, tālākiem pētījumiem no plēkšņaino miežu šķirnēm tika izmantota šķirne 'Class' (P), jo tajā ekstraktvielu un cietes saturs ir vairāk nekā šķirnes 'Roland' graudos. No kailgraudu miežu paraugiem tika atlasīta šķirne 'Irbe' jeb 'PR-3528' (KI), kurai ir mazāks olbaltumvielu saturs nekā līnijām 'PR-3475' un 'L-400' un lielāks ekstraktvielu un cietes saturs nekā pārējiem kailgraudu graudu miežu paraugiem. Otrs lielākais ekstraktvielu saturs ir līnijai 'PR-3475' un cietes saturs līnijai 'L-400'. Bet šo abu līniju olbaltumvielu saturs nozīmīgi pārsniedz alus miežiem pieļaujamo rādītāju – 11,5%, tāpēc tālākiem pētījumiem, kā otra kailgraudu miežu graudu līnija tika izmantota 'PR-3537' (KII), kuras ekstraktvielu un cietes saturs arī ir augsts.

3.1. tabula / *Table 3.1*

Miežu šķirņu un līniju atlases parametri /  
*Selection parameters of barley varieties and lines*

Mieži / <i>Barley</i>	Apzīmē- jums / <i>Code</i>	OBV / <i>Protein, %</i>	Ekstraktvielas / <i>Extract substances, %</i>	Ciete / <i>Starch,</i> %	
Kailgraudu miežu graudi / <i>Hull-less barley</i>	'Irbe'	KI	12.60 ± 0.10	85.37 ± 0.24	63.77 ± 0.06
	PR-L-400	–	14.60 ± 0.38	84.45 ± 0.24	63.90 ± 0.95
	PR-3475	–	14.50 ± 0.23	85.12 ± 0.12	62.60 ± 0.60
	PR-3537	KII	12.50 ± 0.20	84.58 ± 0.28	63.70 ± 0.18
Plēkšņainie mieži / <i>Flaky barley</i>	'Class'	P	11.01 ± 0.01	80.61 ± 0.34	62.77 ± 0.15
	'Roland'	–	11.51 ± 0.40	80.04 ± 0.04	62.10 ± 0.84
*Prasības alus miežiem <i>Desires of beer barley</i>	–	max 11.50	min 80.00	62.00-65.00	

\* kvalitātes prasības miežiem Pilsener tipa iesala ražošanai / *Quality desires of barley for Pilsener malt production*

Ņemot vērā iepriekšminētos kritērijus, pētījumam no četrām kailgraudu graudu miežu līnijām un vienas šķirnes tika atlasīti divi paraugi KI (PR-3528) un KII (PR-3537), un no divām plēkšņaino miežu šķirnēm viens paraugs P ('Class').

<sup>27</sup> Miežu graudi iesala ražošanai [Skatīts 23.04.2013.] Pieejams / *Available:*  
<http://www.graudi.info/graudi/text?page=graudi>

### 3.1.1. Miežu fizikāli-ķīmisko parametru izvērtējums / Physical-chemical parameters of barley

Iesala un alus gatavošanā pamatizejviela ir mieži, kuru fizikāli-ķīmiskie parametri ir noteicošie optimālai alus ražošanas tehnoloģiskā procesa norisei un gala produkta kvalitātei. Atkarībā no klimatiskajiem apstākļiem, graudu pirmapstrādes un uzglabāšanas šie parametri ir atšķirīgi katrā ražas gadā.

Pētījumā izmantoto miežu šķirņu un līniju fizikāli-ķīmiskie rādītāji trīs ražas gados apkopoti 3.2. tabulā.

3.2. tabula / Table 3.2

#### Miežu fizikāli-ķīmiskie rādītāji dažādos ražas gados / Physical-chemical indices of barley depending on harvested year

Rādītājs / Parameter	Mērvienība / Unit	Gads Year	Miežu šķirne vai līnija / Barley variety or line		
			KI	KII	P
OBV / Proteins	% sausnā / DW	2009	12.60 ± 0.10	12.50 ± 0.20	11.01 ± 0.01
		2010	12.20 ± 0.20	12.31 ± 0.16	11.35 ± 0.05
		2011	13.20 ± 0.10	14.30 ± 0.10	11.27 ± 0.21
		vid.	12.67 ± 0.50	13.04 ± 1.10	11.21 ± 0.18
Ciete / Starch	% sausnā / DW	2009	63.77 ± 0.06	63.7 ± 0.18	62.77 ± 0.15
		2010	65.17 ± 0.59	64.27 ± 0.38	62.57 ± 0.67
		2011	64.17 ± 0.15	64.43 ± 0.51	61.05 ± 0.16
		vid.	64.37 ± 0.29	64.13 ± 0.17	62.13 ± 0.94
Ekstrakt- vielas / Extract substances	% sausnā / DW	2009	85.37 ± 0.24	84.58 ± 0.28	80.61 ± 0.34
		2010	84.57 ± 0.56	84.47 ± 0.35	81.52 ± 0.45
		2011	83.72 ± 0.22	82.45 ± 0.58	80.78 ± 0.08
		vid.	84.55 ± 0.19	83.83 ± 0.18	80.97 ± 0.19
Mitruma saturs / Moisture content	%	2009	11.07 ± 0.06	11.29 ± 0.06	11.83 ± 0.03
		2010	9.97 ± 0.02	10.08 ± 0.02	11.12 ± 0.02
		2011	9.19 ± 0.02	9.57 ± 0.06	10.87 ± 0.06
		vid.	10.08 ± 0.02	10.31 ± 0.02	11.27 ± 0.02
1000 graudu masa / Weight per 1000 grain	g	2009	44.02 ± 1.22	40.09 ± 0.03	51.18 ± 0.28
		2010	45.75 ± 0.67	42.14 ± 0.15	51.25 ± 0.86
		2011	39.16 ± 0.38	36.90 ± 0.51	49.34 ± 0.75
		vid.	42.98 ± 0.43	39.71 ± 0.25	50.59 ± 0.31
Tilpum-masa / Volume weight	g l <sup>-1</sup>	2009	805.33 ± 5.51	788.33 ± 2.08	692.33 ± 2.52
		2010	826.33 ± 3.21	791.33 ± 1.53	694.00 ± 2.65
		2011	827.67 ± 2.08	805.00 ± 2.00	699.33 ± 4.04
		vid.	819.78 ± 1.75	794.89 ± 0.30	695.22 ± 1.68
β-glikāni / β-glucane	%, sausnā / DW	2009	5.41 ± 0.01	5.31 ± 0.02	4.01 ± 0.02
		2010	4.91 ± 0.01	5.22 ± 0.04	4.08 ± 0.02
		2011	5.09 ± 0.02	5.20 ± 0.01	3.93 ± 0.03
		vid.	5.13 ± 0.00	5.24 ± 0.01	4.01 ± 0.01

3.2. tabulas nobeigums / The end of the Table 3.2

Rādītājs / Parameter	Mērvienība / Unit	Gads Year	Miežu šķirne vai līnija / Barley variety or line		
			KI	KII	P
Dīgtspēja / Germination	%	2009	92 ± 2	95 ± 1	96 ± 2
		2010	92 ± 2	92 ± 1	95 ± 2
		2011	93 ± 1	94 ± 1	97 ± 1
		vid.	93 ± 0	94 ± 2	96 ± 1

Olbaltumvielas. Alus miežu olbaltumvielu saturam nevajadzētu būt lielākam par 11,5% sausnā. Kaut gan gatavā alū no visa olbaltumvielu satura pāriet tikai 1/3 daļa, to saturs būtiski ietekmē alus kvalitāti (Кунце, 2003). Paaugstināts olbaltumvielu saturs miežos tālākā alus darīšanas procesā var veidot nevēlamas nogulsnes, bet nepietiekams to saturs nenodrošinās putu stabilitāti gatavā alū. Kā redzams 3.2. tabulā, kailgraudu miežu graudi satur par 1,41–1,83% vairāk olbaltumvielu visos ražas gados nekā plēkšņaino miežu graudi. Gan olbaltumvielu, gan cietes, gan ekstraktvielu augstāki rādītāji, salīdzinot ar plēkšņainajiem miežiem, kailgraudu miežu graudiem skaidrojami ar lielāku tilpummasu, t. i., ar viena graudu litra masu.

Ciete. No kopējā miežu grauda sastāva ciete sastāda 50–65% un ir svarīgākā komponente (Кунце, 2003). Tā nodrošina lielāko daļu pārraudzējamā ekstrakta, kas veidojas kā šķīstošie cukuri iesala gatavošanas laikā. Taču nozīmīgākā daļa pārraudzējamā ekstrakta uzkrājas iejavošanas procesā cietes hidrolīzes rezultātā (Briggs *et al.*, 1981). Kailgraudu miežu graudu pētāmie paraugi satur vidēji par 2% vairāk cietes nekā plēkšņainie mieži, un, pretēji palielinātajam olbaltumvielu saturam, lielāks cietes saturs ir pozitīvs rādītājs iesala un alus ražošanā.

Ekstraktvielas. Tās raksturo to vielu saturu misā, kuru pēc iesala ražošanas iespējams ekstrahēt šķīdumā un iegūt koncentrētāku misu. Lielāks ekstraktvielu saturs izejmateriālā garantē lielāku misas un alus iznākumu. Kvalitatīvi alus mieži satur vairāk nekā 80% ekstraktvielu. Kailgraudu miežu graudi arī uzrāda lielāku ekstraktvielu saturu nekā plēkšņainie mieži visos ražas gados.

β-glikāni. Šķīstošās šķiedrvielas β-glikāni ir pozitīva veselīga uztura sastāvdaļa, taču paaugstināts β-glikānu saturs miežos apgrūtina alus gatavošanu. Atkarībā no šķirnes un augšanas apstākļiem mieži satur 3–10% šķīstošo šķiedrvielu (Ames, Rhymer, 2008). Alus gatavošanas procesā vēlams izmantot miežu šķirnes ar maksimāli mazāku β-glikānu saturu, kas izskaidrojams ar tiem piemītošu īpašību – paaugstinātas viskozitātes veidošanu ekstraktā, kas tālāk apgrūtina filtrācijas procesus alus darīšanas laikā. Kailgraudu miežu graudu šķirnes visos ražas gados satur būtiski augstāku β-glikānu saturu kā plēkšņainie mieži (3.2. tabula). Taču mūsdienu alus ražošanas tehnoloģijas ļauj samazināt β-glikānu saturu alus gatavošanas procesā, sašķeļot tos ar fermentu (β-glikanāzes) palīdzību.

1000 graudu masa. 1000 graudu masa ir graudu fizikālais rādītājs, ko parasti selekcijā izmanto graudu masas raksturošanai<sup>28</sup>. Kā redzams 3.2. tabulā, 1000 graudu masa kailgraudu miežu šķirnei KI ir vidēji par 15%, bet līnijai KII vidēji par 21% mazāka nekā plēkšņaino miežu šķirnei P.

<sup>28</sup> Mieži govju un cūku barībā, Graudu fizikālie rādītāji [Skatīts: 24.04.2013.] Pieejams / Available: [http://la.lv/index.php?option=com\\_content&view=article&id=333484:miei-govju-un-cku-barb&Itemid=134](http://la.lv/index.php?option=com_content&view=article&id=333484:miei-govju-un-cku-barb&Itemid=134)



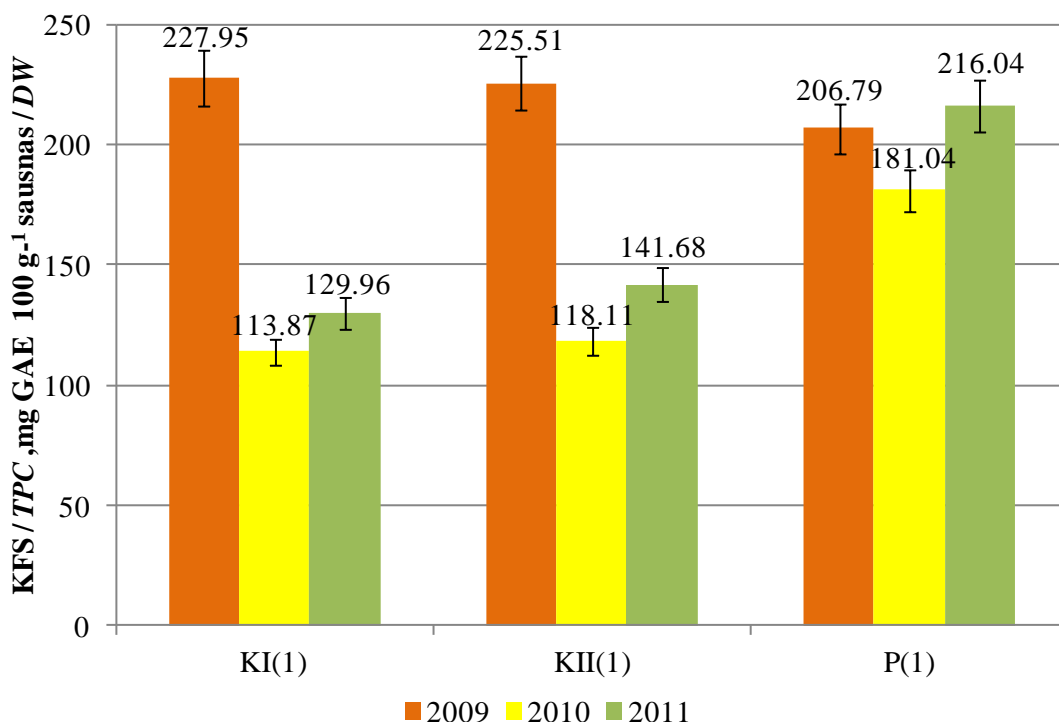
Tilpummasa. Graudu tilpummasa ir graudu kvalitātes rādītājs, ko daudzās valstīs, arī Latvijā, izmanto, lai raksturotu miežu graudu kvalitāti. Lielāka tilpummasa ir šķirnēm, kurām ir rupjāki un smagāki graudi. Miežu graudu tilpummasai samazinoties, šķiedrvielu saturs palielinās un cietes saturs samazinās, tāpēc miežu tilpummasu uzskata par labu indikatoru miežu relatīvajai barības vērtībai<sup>26</sup>. Pētījuma rezultāti (3.2. tabula) ir saskaņā ar iepriekš minēto, jo plēkšņaino miežu paraugam P graudu tilpummasa ir vidēji par 12–15% mazāka nekā kailgraudu miežu paraugiem KI un KII. Pēc literatūras datiem, plēkšņu daudzums miežiem vidēji ir 13% no grauda svara<sup>28</sup>, kas izskaidro kailgraudu un plēkšņaino miežu rādītāju starpību gan tilpummasas, gan olbaltumvielu un cietes satura ziņā.

Dīgtspēja. Dīgtspējas rādītājam svarīga nozīme ir iesala gatavošanas procesā un alus miežiem tam jābūt vidēji 96% (Кунце, 2003). Plēkšņaino miežu šķirne P visos analizējamajos ražas gados uzrāda labāku dīgtspēju (95–97%) salīdzinājumā ar kailgraudu miežu graudu šķirni KI (92–93%) un kailgraudu miežu graudu līniju KII (92–95%).

### **3.1.2. Miežu graudu endogēno antioksidantu izvērtējums / *Evaluation of endogenous antioxidants in barley grain***

Nozīmīgas, cilvēka veselībai labvēlīgas miežu īpašības ir izskaidrojamas ar to sastāvā esošajiem bioaktīviem, sekundārajiem metabolītiem, tādiem kā fenoli. Tos var aplūkot kā savienojumu grupu, kas dod vislielāko ieguldījumu graudu antiradikālajā aktivitātē (Zhao *et al.*, 2008). Kopējais fenolu saturs miežos ir atkarīgs no šķirnes, veida un augšanas apstākļiem. Dažādos ražas gados pētītajos miežu paraugos kopējo fenolu saturs svārstās robežās no 113,87 līdz 227,95 mg GAE 100 g<sup>-1</sup> kailgraudu miežu KI un KII sausnā un no 181,04 līdz 216,04 mg GAE 100 g<sup>-1</sup> plēkšņaino miežu P sausnā (3.1.attēls). Arī citu autoru pētījumos ir doti rezultāti ar lielu vērtību diapozonu: 132–196 mg GAE 100 g<sup>-1</sup> sausas (Liu, Yao, 2007), 103–187 GAE 100 g<sup>-1</sup> sausas (Zhao *et al.*, 2006), 50–196 mg GAE 100 g<sup>-1</sup> sausas (Fardet *et al.*, 2008), kā arī kailgraudu miežiem 70–110 mg GAE 100 g<sup>-1</sup> sausas (Dvorakova *et al.*, 2008).

Miežu veids – kailgraudu vai plēkšņainie – nav noteicošais faktors kopējo fenolu saturam. Dvorakova *et al.*, (2008) savos pētījumos apgalvo, ka kopējo fenolu saturs miežos nav saistīts ar grauda plēksnes esamību vai trūkumu. Analizējot 2010. un 2011. gada miežu graudu ražu, var secināt, ka plēkšņaino miežu paraugam P ir lielāks kopējo fenolu saturs nekā kailgraudu miežu graudiem KI un KII (3.1. attēls). 2009. ražas gadā kailgraudu miežu paraugiem KI un KII ir lielāks fenolu saturs nekā plēkšņaino miežu paraugam P. Būtiskas kopējo fenolu satura atšķirības ( $p < 0,05$ ) dažādos ražas gados vienas šķirnes vai līnijas miežu graudu paraugiem iespējams skaidrot ar augšanas apstākļu atšķirībām, kā arī ar izmantotā sēklmateriāla īpašībām. Pētījuma rezultāti arī parāda, ka vienādi klimatiskie apstākļi nenodrošina līdzīgu kopējo fenolu saturu dažādu veidu miežiem.



**3.1. att. Kopējo fenolu saturs (KFS) miežos dažādos ražas gados /**  
**Fig. 3.1. Total phenolic content (TPC) of barley by different harvested years,**  
**mg GAE 100 g<sup>-1</sup> sausas / DW**

Fenoli dod lielu ieguldījumu ne tikai grauda antiradikālās aktivitātes, bet arī krāsas veidošanā. Tumšu graudu krāsu gan plēkšņainajiem, gan kailgraudu miežiem piešķir plēksnē un aleirona slānī esošie tannīni jeb ūdenī šķīstošie polifenolu savienojumi. Ir noskaidrots, ka šie savienojumi ķīmiski saistās ar olbaltumvielām un polisaharīdiem, veidojot tannīna-olbaltumvielu molekulu kompleksus, kuri ir relatīvi lieli<sup>29</sup> un, uzglabājot alu, veido koloidālas nogulsnes. Aldariem, kas gatavo alu ar ilgu uzglabāšanas termiņu un vēlas produktu ar gaišu krāsu, ir jāizvēlas izejmateriāls – mieži ar zemāku kopējo fenolu saturu. Turpretim aldari, kas priekšroku dod produktam ar vidēju vai mazu uzglabāšanas laiku tradicionālajā dzintara krāsā, vēlams kā izejmateriālu iesala un alus ražošanā izmantot miežus ar augstāku kopējo fenolu saturu, tā paaugstinot dzēriena uzturvērtību.

No fenolu savienojumiem miežos noteikti benzoskābes, kanēļskābes atvasinājumi un flavanolu grupas savienojumi. Apskatot benzoskābes atvasinājumu grupu kopumā, kailgraudu miežu paraugi satur par 0,118–0,209 mg 100 g<sup>-1</sup> vairāk benzoskābes atvasinājumu nekā plēkšņainie mieži P (3.3. tabula).

Visiem analizētajiem miežu paraugiem galluskābe netika konstatēta. Pārējo fenolskābju, kā ceriņskābes, vanilīnskābes un *p*-hidroksibenzoskābes, saturs analizējamajos paraugos nav vienādās proporcijās. P plēkšņaino miežu šķirnē kā dominējošā ir ceriņskābe, bet vismazāk pārstāvēta ir vanilīnskābe. Kailgraudu miežu šķirne KI tāpat kā P visvairāk satur ceriņskābi, bet dominējošā benzoskābe kailgraudu miežu līnijā KII ir *p*-hidroksibenzoskābe.

3.3. tabula / Table 3.3

**Benzoskābes atvasinājumi miežu graudos /  
Benzoic acid derivatives of barley, mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas / DW**

<b>Benzoskābes atvasinājumi / Derivatives of benzoic acid</b>	<b>Paraugs / Sample</b>		
	<b>KI</b>	<b>KII</b>	<b>P</b>
<i>p</i> -hidroksibenzoskābe / <i>p</i> -hydroxibenzoic acid	0.136 ± 0.012	0.211 ± 0.010	0.142 ± 0.012
Galluskābe / <i>Gallic acid</i>	n.i.*	n.i.	n.i.
Ceriņskābe / <i>Syringic acid</i>	0.295 ± 0.008	0.145 ± 0.006	0.207 ± 0.006
Vaniļskābe / <i>Vanillic acid</i>	0.138 ± 0.020	0.122 ± 0.011	0.011 ± 0.001
Kopā / <i>Total</i>	0.569	0.478	0.360

\*n.i.-nav identificēts / not identified

3.4. tabulā atspoguļots miežu graudos izplatītāko kanēļskābes atvasinājumu saturs.

3.4. tabula / Table 3.4

**Kanēļskābes atvasinājumi miežu graudos /  
Cinnamic acid derivatives of barley, mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas / DW**

<b>Kanēļskābes atvasinājumi / Derivatives of cinnamic acis</b>	<b>Mieži / Barley</b>		
	<b>KI</b>	<b>KII</b>	<b>P</b>
Kafijskābe / <i>Caffeic acid</i>	2.465 ± 0.236	4.400 ± 0.400	n.i.*
Hlorogēnskābe / <i>Hlorogenic acid</i>	0.182 ± 0.023	0.258 ± 0.018	0.090 ± 0.004
<i>p</i> -kumarīnskābe / <i>p</i> -cumaric acid	0.066 ± 0.006	0.132 ± 0.007	0.359 ± 0.048
Sinapīnskābe / <i>Sinapic acid</i>	n.i.	n.i.	n.i.
Ferulskābe / <i>Ferulic acid</i>	0.029 ± 0.002	0.030 ± 0.001	0.293 ± 0.002
Kopā / <i>Total</i>	2.742	4.420	0.742

\*n.i.-nav identificēts / not identified

Kailgraudu miežu paraugiem KI un KII ir būtiski lielāks ( $p < 0,05$ ) kopējo kanēļskābju atvasinājumu saturs, kas ir pretrunā ar Holtekjolen *et al.* (2006) pētījumu, kurā lielāks kopējo fenolu saturs ir plēkšņaino miežu paraugiem. Tas var būt skaidrojams ar paraugu genotipu un kailgraudu miežu selekcijas mērķiem, kā arī ar atšķirīgu paraugu ekstrakcijas metodi. Tā kā kailgraudu miežiem nav apvalku, tie netiek skrotēti, bet plēkšņainie mieži šī procesa laikā, iespējams, zaudē daļu bioaktīvo savienojumu. No kanēļskābes atvasinājumiem kafijskābei piemīt augstāka antiradikālā aktivitāte nekā, piemēram, ferulskābei (Holtekjolen *et al.*, 2006). Taču pētījumam

izmantotajai plēkšņaino alus miežu šķirnei P kafijskābe netika konstatēta. Sinapīnskābe netika identificēta nevienā no analizējamiem paraugiem. Tā ir kvantitatīvi vismazākā fenolskābe visā iesala un alus ražošanas procesā, bet kvalitatīvi dod lielāku ieguldījumu antiradikālajā produktu aktivitātē salīdzinājumā ar vairāk pārstāvētajām fenolskābēm (Szwajagier, 2009). Abos kailgraudu miežu paraugos dominējošā fenolskābe ir kafijskābe: 2,465 mg 100 g<sup>-1</sup> un 4,400 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas atbilstoši šķirnē KI un līnijā KII. Šī fenolskābe arī nosaka kopējo kanēļskābes atvasinājumu summas pārsvaru salīdzinājumā ar plēkšņaino miežu paraugu P. *p*-kumarīnskābe vairāk koncentrējas miežu grauda ārējā daļā nekā ferulskābe (Renger, Steinhart, 2000). Šis apgalvojums ir saskaņā ar pētījumu, kur plēkšņaino miežu sastāvā *p*-kumarīnskābe pārsniedz ferulskābes saturu. Arī kailgraudu miežiem ir novērojams 2,7 līdz 4,4 reizes lielāks *p*-kumarīnskābes nekā ferulskābes saturs, kaut gan kailgraudu mieži nesatur plēksnes.

Trešās fenolu grupas – flavanolu – kvantitatīvais sastāvs ir atspoguļots 3.5. tabulā. Flavanolu saturs ģenētiski ir atkarīgs no miežu veida. Plēkšņainajos miežos flavanolu ir mazāk nekā kailgraudu miežos (Holtekjolen *et al.*, 2006). Iegūtie rezultāti saskan ar iepriekšminēto pētījumu.

3.5. tabula / Table 3.5

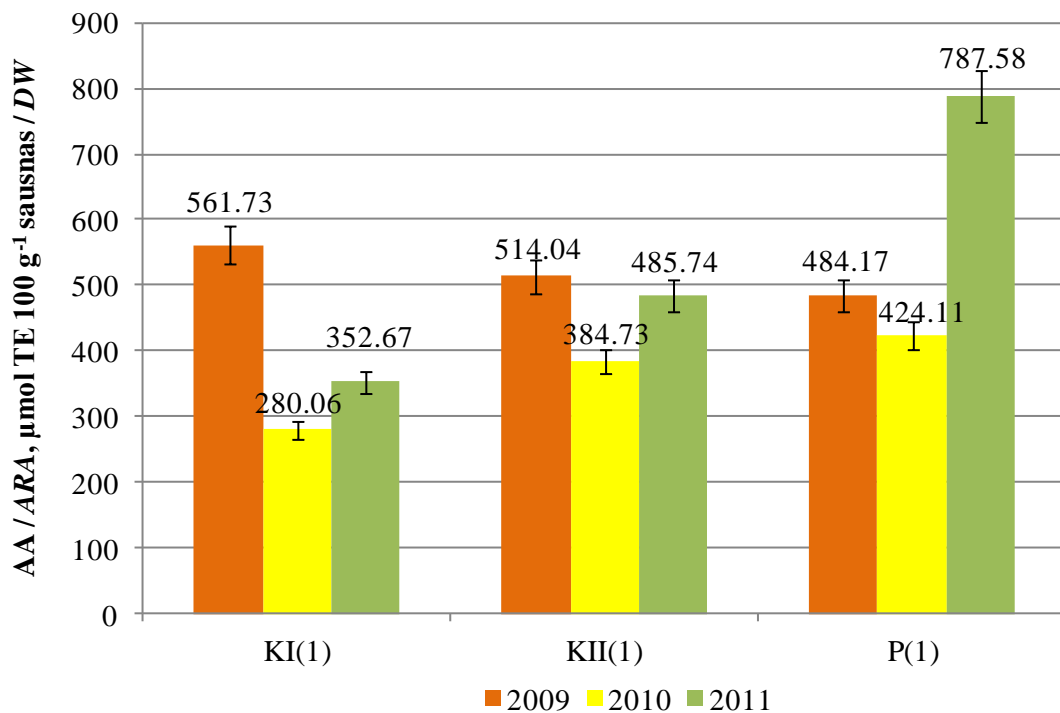
Flavanoli miežu graudos /  
Flavanols of barley, mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas / DW

Flavanoli / Flavanols	Mieži / Barley		
	KI	KII	P
Katehīns / Catechins	4.548 ± 0.652	3.845 ± 0.181	2.595 ± 0.124
Epikatehīns / Epicatechins	0.055 ± 0.006	0.122 ± 0.003	0.025 ± 0.001
Kopā / Total	4.603	3.967	2.620

Plēkšņainie mieži P satur par 1,347 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas mazāk flavanolu nekā kailgraudu miežu līnija KII un par 1,983 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas mazāk nekā kailgraudu miežu šķirne KI. Kā redzams 3.5. tabulā, dominējošie flavanoli visos analizētajos miežu paraugos ir katehīni, bet epikatehīnu saturs ir relatīvi neliels. Tieši flavanolu grupas pārstāvji, ieskaitot katehīnus, ir savienojumi, kas alus gatavošanas un uzglabāšanas laikā kopā ar olbaltumvielām veido alus nogulsnes (Naczka, Shahidi, 2006). Tāpēc aldari, domājot par alus uzglabāšanu, dod priekšroku miežu šķirnēm ar mazāku flavanolu grupas savienojumu sastāvu.

Potenciālā fenolu labvēlīgā ietekme uz cilvēka veselību ir galvenokārt izskaidrojama ar to antioksidatīvo aktivitāti, atdodot H· atomu no aromātiskās hidroksilgrupas uz brīvajiem radikāļiem (Radhir *et al.*, 2007). Organiskais radikālis DFPH ir plaši lietots antioksidantu aktivitātes noteikšanai dažādos graudaugos (Liu, You, 2007; Zhao *et al.*, 2008; Sharma, Gujral, 2010). Antiradikālās aktivitātes novērtēšanai miežu graudos dažādi miežu paraugi tika analizēti un salīdzināti pēc to spējas reaģēt ar 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil- radikāli. Antiradikālā aktivitāte miežu graudos, tāpat kā kopējo fenolu saturs, var svārstīties plašā amplitūdā, ko ietekmē dažādi ārējie faktori (šķirne, augšanas apstākļi). 3.2. attēlā redzams, ka antiradikālā aktivitāte vienai un tai pašai miežu šķirnei dažādos ražas gados ir būtiski atšķirīga (p<0,05). Miežu veids – kailgraudu vai plēkšņainie – nav noteicošais faktors

antiradikālās aktivitātes veidošanā. Taču, neskatoties uz atšķirībām, visi analizējamie paraugi uzrādīja nozīmīgu spēju reaģēt ar DFPH radikāli.



**3.2. att. Antiradikālā aktivitāte (AA) miežos dažādos ražas gados /  
Fig. 3.2. Antiradical activity (ARA) of barley by different harvested years,  
μmol TE 100 g<sup>-1</sup> sausas / DW**

Antiradikālā aktivitāte plēkšņaino miežu paraugam P svārstās robežās no 424,11 līdz 787,58 μmol TE 100 g<sup>-1</sup> sausas, bet kailgraudu miežu paraugiem KI un KII robežvērtības ir zemākas – no 280,06 līdz 561,73 μmol TE 100 g<sup>-1</sup> sauskā. Iegūtās vērtības ir mazākas salīdzinājumā ar Zhao *et al.*, 2008. pētījumu, bet saskaņā ar Madhujith, Shahidi (2009) iegūtajiem rezultātiem. Tas varētu būt izskaidrojams ar šķirnes īpatnībām un ekstrakcijas metodes izvēles atšķirībām abos pētījumos, kā arī ar miežu augšanas klimatiskajiem un agrārajiem apstākļiem. 2011. ražas gadā plēkšņaino miežu paraugam P ir būtiski augstāka ( $p < 0,05$ ) antiradikālā aktivitāte nekā šim pašam paraugam citos ražas gados un kailgraudu miežu paraugiem KI un KII. Gan iepriekšminētie augšanas apstākļi, gan šķirnes īpatnības, gan sēklmateriāla fizikāli-ķīmiskie rādītāji un šo faktoru mijiedarbība var ietekmēt 2011. gada plēkšņaino miežu augsto antiradikālo aktivitāti.

Miežu antiradikālo aktivitāti bez fenolu savienojumiem veido arī vitamīni. Augstākās koncentrācijās tie atrodas grauda dīglī (Preedy, Rajendram, 2009), bet nelielos daudzumos arī aleirona slānī. Vitamīnu sintezēšanās intensificējas, sākoties dīgšanas procesiem (Frias *et al.*, 2005), bet neapstrādātos miežu paraugos C vitamīns netika konstatēts, taču E vitamīna saturs miežu graudos ir nozīmīgs. Plēkšņaino miežu šķirne P satur 4,08 mg 100 g<sup>-1</sup> sauskā E vitamīna, kailgraudu miežu līnija KII satur 4,12 mg 100 g<sup>-1</sup> sauskā, bet kailgraudu miežu šķirne KI – 4,20 mg 100 g<sup>-1</sup> sauskā E vitamīna. Kailgraudu miežiem nav apvalka un līdz ar to endosperma uz 100 gramiem sausas ir lielāka nekā plēkšņainiem miežiem, kas arī izskaidro lielāku E vitamīna saturu kailgraudu miežos.

### 3.1.3. Fenolskābju un flavanolu antiradikālā aktivitāte / *Antiradical activity of phenolic acid and flavanols*

Miežos, iesalā, ievavā, misā, jaunulū un alū analizējamo fenolskābju un flavanolu saturs ir dažāds. Taču nevienmēr katra atsevišķa fenola kvantitatīvais lielums nozīmē arī lielāku ieguldījumu produkta antiradikālās aktivitātes veidošanā (Zhao *et al.*, 2006). Lai izvērtētu katra atsevišķa fenola savienojuma spēju darboties kā antiradikālim, pētījumā tika analizēta arī fenolu standartvielu antiradikālā aktivitāte. Rezultāti ir apkopoti 3.6. tabulā, un kalibrēšanas līknes attēlotas 1. pielikumā.

3.6. tabula / Table 3.6

#### Fenolskābju un flavanolu antiradikālā aktivitāte / *Antiradical activity of phenolic acids and flavanols*

Fenolu grupa / <i>Phenol group</i>	Viela / <i>Substance</i>	Vielas masa 1 g DFPH neitralizēšanai / <i>Mass of substance for neutralization of 1 g DPPH, g</i>	Antiradikālās aktivitātes ranžējums / <i>Arrangement of antiradical activity</i>
Kanēļskābes atvasinājumi / <i>Derivatives of cinnamic acid</i>	Ferulskābe / <i>Ferullic acid</i>	0.849 ± 0.039	6
	Kafijskābe / <i>Caffeic acid</i>	0.184 ± 0.004	2
	Hlorogēnskābe / <i>Hlorogenic acid</i>	0.445 ± 0.015	5
	Sinapīnskābe / <i>Sinapic acid</i>	0.418 ± 0.007	4
	<i>p</i> -kumarīnskābe / <i>p-cumaric acid</i>	229.181 ± 1.842	8
Benzoskābes atvasinājumi / <i>Derivatives of benzoic acid</i>	Vanilīnskābe / <i>Vanillic acid</i>	203.850 ± 3.330	7
	Galluskābe / <i>Gallic acid</i>	0.081 ± 0.001	1
	Ceriņskābe / <i>Syringic acid</i>	0.267 ± 0.002	3
	<i>p</i> -hidroksibenzoskābe / <i>p-hydroxybenzoic acid</i>	> 250.000	9
Flavanoli / <i>Flavanols</i>	Katehīni / <i>Catechins</i>	0.274 ± 0.004	3
	Epikatehīni / <i>Epicatechins</i>	0.272 ± 0.009	3

Antiradikālā aktivitāte fenoliem un pētījumā analizētajiem paraugiem tika noteikta, izmantojot vienu metodi – reakciju ar DFPH radikāli. Tas nozīmē, jo mazāks vielas daudzums nepieciešams 1 g DFPH radikāļa neitralizēšanai, jo efektīvāk analizējamā viela darbojas kā potenciālais antioksidants. Vairāku pētījumu rezultāti pierādījuši, ka kanēļskābes atvasinājumi dod lielāku antiradikālo aktivitāti nekā

benzoscābes atvasinājumi (Naczka, Shahidi, 2004; Holtekjolen *et al.*, 2006; Zhao, Zhao, 2012). Kā arī fenoli ar o- vai p-dihidroksilgrupu un alkoksilfenoli, kas satur vienu brīvo un alkilēto hidroksilgrupu (parasti metoksi), ir efektīvi antioksidanti (Rise-Evans *et al.*, 1996). Taču, kā redzams 3.5. tabulā, tieši benzoscābes atvasinājumu grupas pārstāvi – galluskābi –, analizējot to ar DFPH metodi, var raksturot kā spēcīgāko antioksidantu, tāpēc antiradikālās aktivitātes ranžējumā tā ieņem pirmo vietu. Otro vietu fenolu antiradikālās aktivitātes ranžējumā ieņem kanēļskābes atvasinājums – kafijskābe. Vairākos pētījumos konstatēts, ka kafijskābe un hlorogēnskābe ir efektīvi antioksidanti dažādās oksidēšanās sistēmās (Moon, Terao, 1998; Natella *et al.*, 1999). Arī flavanolu grupa kopumā raksturojas kā ļoti nozīmīgs antioksidants, un kopējā ranžējumā gan katehīni, gan epikatehīni ieņem 3. vietu. Daži no pētāmajiem antioksidantiem, kas uzrādīja nozīmīgu antiradikālo aktivitāti, kā galluskābe un sinapīnskābe, netika identificēti miežu paraugos, kā arī kafijskābe netika atrasta plēkšņaino miežu P paraugā.

Visvājākās antiradikāla īpašības tika konstatētas p-hidroksibenzoscābei, kas pārstāv benzoscābes atvasinājumu grupu un kopējā pētīto fenolskābju antiradikālās aktivitātes ranžējumā ieņem pēdējo jeb 9. vietu. Fenolu antiradikālo aktivitāti galvenokārt ietekmē to reducējoši-oksidējošās īpašības, kas darbojas kā reducējošais aģents, ūdeņraža donors un skābekļa savācējs (Kahkonen *et al.*, 1999). Szwajgier (2009) arī līdzīgi analizējis atsevišķo fenolu antiradikālo aktivitāti ar mērķi noteikt to ieguldījumu kopējās antiradikālās aktivitātes veidošanā un secinājis, ka ferulskābes kvantitāte, kas konstatēta visvairāk, neatspoguļo tās ieguldījumu pētāmā alus antiradikālajā aktivitātē. Turpretim mazākumā esošie fenoli, tādi kā hlorogēnskābe, sinapīnskābe un ceriņskābe, uzrāda augstu radikāļu saistīšanas spēju, ņemot vērā to relatīvi zemo saturu alū, kas saskan arī ar šo pētījumu.

### 3.1. nodaļas kopsavilkums

Kailgraudu miežu izmantošanai iesala un alus ražošanā ir labs potenciāls, jo tiem ir augsts ekstraktvielu un cietes saturs, salīdzinot ar plēkšņainajiem miežiem. Alus ražošanā miežu apvalki kalpo arī kā filtrslānis ievavas filtrācijas laikā, tāpēc, izmantojot kailgraudu miežus, tehniski būtu jāaizvieto drabiņu filtrslānis ar citu materiālu vai jāmaina iekārtu konstrukcija. Pateicoties šķirnes īpatnībām, ka kailgraudu miežiem nav plēksnes, bet ir lielāka endosperma, arī E vitamīna saturs un atsevišķu fenolu kopsumma tajos ir lielāka nekā plēkšņaino miežu paraugā P.

Pētījumā analizēti 11 populārākie miežos sastopamie fenoli, no kuriem dominējošie ir kafijskābe un katehīni, bet galluskābe un sinapīnskābe netika identificētas nevienā paraugā.

Antiradikālā aktivitāte miežu graudos, tāpat kā kopējo fenolu saturs, var svārstīties lielās amplitūdās dažādu ārējo faktoru ietekmē. Antiradikālā aktivitāte un kopējo fenolu saturs vienai un tai pašai miežu šķirnei dažādos ražas gados ir būtiski atšķirīgi. Arī miežu veids – kailgraudu vai plēkšņainie – nav noteicošais faktors antiradikālās aktivitātes veidošanā. Taču, neskatoties uz atšķirībām, visi analizējamie paraugi uzrādīja nozīmīgu DFPH radikāļa saistīšanas spēju. Kopējie fenoli plēkšņainajos miežu graudos divos ražas gados ir lielākā un vienā ražas gadā gandrīz vienādā daudzumā kā kailgraudu graudu miežu paraugiem, tas apliecina, ka liela daļa fenolu savienojumu koncentrējas tieši grauda plēksnē.

Izvērtējot fenolu standartvielu antiradikālo aktivitāti, nozīmīgākās DFPH radikālā saistīšanas spējas piemīt galluskābei un kafijskābei, bet kā vājākais antioksidants darbojas p-hidroksibenzoscābe.

### **Summary of Chapter 3.1**

*Comparing hull-less barley to flaky barley, hull-less barley contains higher amount of extract substances and starch hence it has good potential in the production of malt and beer. In beer production during the filtration process the coats of barley are used as a filtration layer and in case of using hull-less barley, technically filtration layer from brewer's grains needs to be replaced by other material or the construction of the equipment should be changed.*

*Since hull-less barley contains no flakes but consists of larger endosperm, the content of vitamin E and the total amount of several phenols in them are higher comparing to the sample 'P' of flaky barley.*

*In the research 11 most common phenols found in barley were analyzed from which caffeic acid and catechin are predominant, while gallic acid and ferulic acid were not identified in any of analyzed samples.*

*Antiradical activity and total phenolic content (TPC) in barley grains can vary in large amplitudes and is affected by external factors. Besides, the above mentioned indices may vary within one and the same variety significantly per year. The type of barley: hull-less or flaky barley is not the determinant factor in the formation of antiradical activity. However, regardless all the differences, in all the analyzed samples important results were obtained on DPPH radical scavenging activity. During the research period, TPC in flaky barley of two cultivation years was higher and in one cultivation year was in the same amount comparing to the samples of hull-less barley grains, which explains that most of the phenolic compounds are located in the flakes of the grain. Evaluating antiradical activity of standards of the phenols, gallic acid and caffeic acid have the most important ability for DPPH radical scavenging activity, whereas *p*-hydroxybenzoic acid acts as the weakest antioxidant.*

### **3.2. Miežu un iesala bioaktīvo vielu salīdzinājums un antioksidantu satura izmaiņas iesala ražošanas laikā / Comparison of bioactive substances in barley and malt and changes of antioxidants during malt production**

Fizikāli-ķīmiskās izmaiņas iesala gatavošanas laikā ir svarīgs nosacījums tālākai krāsas, garšas, aromāta un antiradikālās aktivitātes attīstībai gatavā iesalā un gala produktā – alū. Savienojumi, kas pieder antioksidantu grupai, kā fenoli, iesala gatavošanas laikā atbrīvojas un pāriet gala produktā. Iesala gatavošana ietver miežu mērcēšanu, diedzēšanu un kaltēšanu.

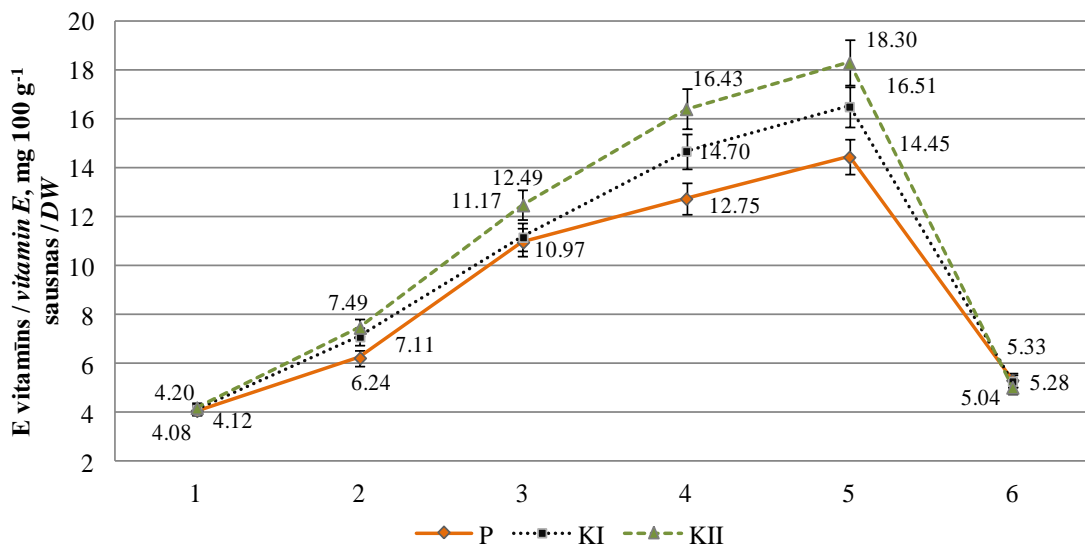
#### **3.2.1. C un E vitamīna satura izmaiņas iesala gatavošanas laikā laboratorijas apstākļos / Changes of content of vitamin C and E during malt production in laboratory scale**

Diedzēšanas laikā endospermas fizikāli-ķīmisko modifikāciju rezultātā sintezējas bioaktīvās vielas (Sharma, Gujral, 2010), tajā skaitā arī C un E vitamīns. Pētījumi par C un E vitamīna satura dinamiku iesala gatavošanas laikā veikti laboratorijas apstākļos sagatavotiem iesaliem – PL(6), KI(6) un KII(6).

Pētījumā analizēts E vitamīna saturs, sākot no neapstrādātiem graudiem līdz gatavam iesalam (3.3. attēls) (etapu un šifru apzīmējumus skatīt 2.5. tabulā). Miežos E vitamīna saturs nav būtiski atšķirīgs visiem pētāmajiem paraugiem ( $p > 0,05$ ). Pēc Briggs D.E. (1998) pētījuma datiem, mieži satur 2,1–5,2 mg 100 g<sup>-1</sup> E vitamīnu, un rezultāti ir saskaņā ar doto pētījumu. Endospermas apjoms kailgraudu miežiem ir lielāks



nekā plēkšņainajiem miežiem, un tajā ir daudz svarīgu uzturvielu, tādas kā ogļhidrāti, minerālvielas, vitamīni u.c.



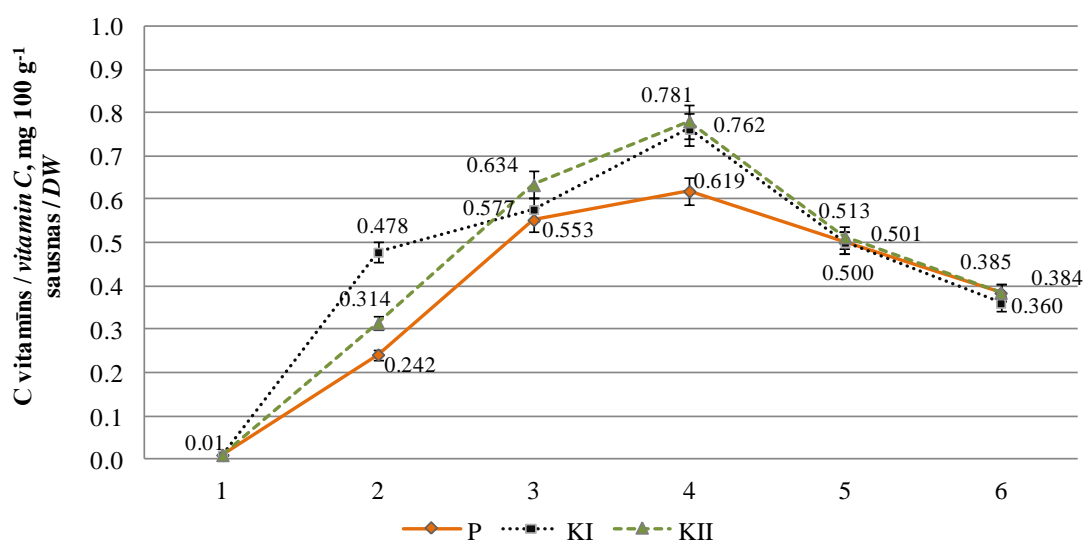
**Etapi / Steps:** 1 – Mieži / Barley; 2 – Mērcēti mieži / Steeped barley; 3 – Diedzēti mieži, 2 diennaktis / 2 days germinated barley; 4 – Diedzēti mieži, 4 diennaktis / 4 days germinated barley; 5 – Diedzēti mieži, 6 diennaktis / 6 days germinated barley; 6 – Iesals / Malt

**3.3. att. E vitamīna izmaiņas laboratorijas apstākļos gatavotā iesalā /  
Fig. 3.3. Changes of vitamin E during malt production in laboratory,  
mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas / DW**

Miežu mērcēšanas laikā E vitamīna saturs palielinājums gan P miežu paraugā, gan KI un KII kailgraudu miežu paraugos ir līdzīgs: vitamīna saturs ir 1,5 (līdz 6,24 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas), 1,8 (līdz 7,49 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas) un 1,7 (līdz 7,11 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas) reizes lielāks salīdzinājumā ar sākotnējo miežu paraugiem. Palielinājums saistīts ar bioķīmisko reakciju sākšanos grauda endospermā, pateicoties mērcēšanas laikā uzņemtajam ūdens daudzumam graudā. Iegūtie rezultāti parāda, ka visintensīvākā E vitamīna sintezēšanās notiek diedzēšanas sākumposmā – pēc otrās diedzēšanas diennakts. E vitamīna saturs P miežos palielinās 1,75 reizes un abos kailgraudu miežu paraugos 1,6 reizes salīdzinājumā ar mērcētiem graudiem, kas norāda uz intensīvu augšanas procesu norisi, kuru rezultātā notiek bioķīmiskas reakcijas (Briggs *et al.*, 1981; Sharma, Gujral, 2010). E vitamīna palielinājums visos paraugos novērots arī pēc ceturtās diedzēšanas dienas. Diedzēšanas procesa beigās, pēc sešām dienām, E vitamīna saturs plēkšņaino miežu šķirnē P ir 3,5 reizes (14,45 mg 100 g<sup>-1</sup>), kailgraudu miežu līnijā KII 4,0 reizes (16,51 mg 100 g<sup>-1</sup>) un šķirnē KI 4,36 reizes (18,30 mg 100 g<sup>-1</sup>) augstāks salīdzinājumā ar sākotnējo E vitamīna saturu miežu graudu paraugos.

Laboratorijas apstākļos sagatavotie zaļiesala paraugi kaltēti atbilstoši Pilzenes tipa iesala kaltēšanas režīmam (detalizētu kaltēšanas režīmu skatīt 2.3. attēlā). Pēc diedzēto graudu kaltēšanas E vitamīna saturs samazinās visos paraugos. P miežu paraugā 2,7 reizes (5,33 mg 100 g<sup>-1</sup>), KII paraugā 3,1 reizi (5,28 mg 100 g<sup>-1</sup>) un KI paraugā 3,6 reizes (5,04 mg 100 g<sup>-1</sup>) salīdzinājumā ar paraugiem pēc 6 diedzēšanas dienām. Kailgraudu miežu paraugos E vitamīna samazinājums ir lielāks nekā plēkšņaino miežu šķirnei, kurai plēksne, iespējams, kalpo kā vairogs, mazinot bioaktīvo vielu termosabrukumu karstā gaisa ietekmē. Vitamīna E vitamēru stabilitāte ir atkarīga no karsēšanas laika, metodes un produkta ķīmiskā sastāva (Ball, 2006).

Diedzējot graudus, veidojas asni, kas satur lielāko daļu no E vitamīna, bet, analizējot iesalu, asni tiek atdalīti. Savukārt atlikušais E vitamīns miežu grauda sausnā var samazināties divos veidos. Pirmkārt, fermentu ietekmē, kad graudos esošo tauku hidrolīzes rezultātā veidojas polinepiesātinātās taukskābes, kas viegli oksidējas. Oksidētie tauki izraisa E vitamīna zudumus, jo tas sāk darboties kā antioksidants (Ball, 2006). Otrkārt, nefermentatīvā vitamīna E oksidācija ir iespējama, ja karsēšanas temperatūra pārsniedz punktu, virs kura fermenti tiek inaktivēti – augstāka par 60 °C (Ball, 2006). Pētījumā izmantotā klasiskā Pilzenes tipa iesala kaltēšanas tehnoloģija paredz iesala kaltēšanu 80 °C temperatūrā, kas izraisa nefermentatīvo E vitamīna oksidāciju un būtiski samazina E vitamīna saturu visos pētāmajos paraugos. C vitamīna izmaiņas iesala gatavošanas etapos attēlotas 3.4. attēlā.



**Etapi / Steps:** 1 – Mieži / Barley; 2 – Mērcēti mieži / Steeped barley; 3 – Diedzēti mieži, 2 diennaktis / 2 days germinated barley; 4 - Diedzēti mieži, 4 diennaktis / 4 days germinated barley; 5 - Diedzēti mieži, 6 diennaktis / 6 days germinated barley; 6 – Iesals / Malt

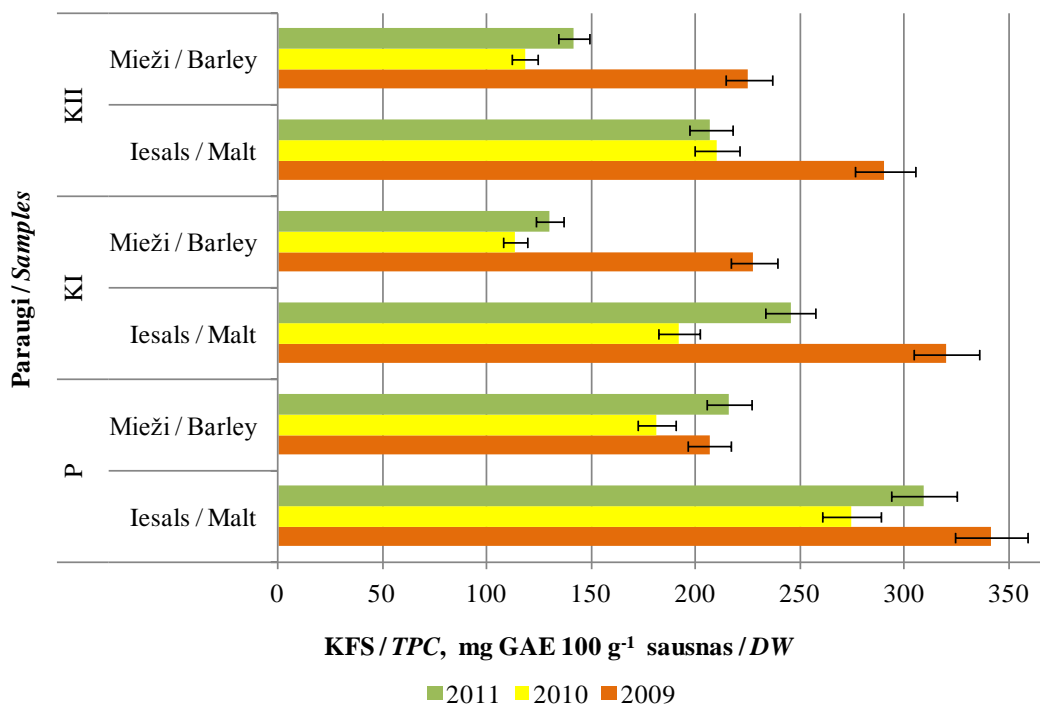
**3.4. att. C vitamīna izmaiņas laboratorijas apstākļos gatavotā iesalā / Fig. 3.4. Changes of vitamin C during malt production in laboratory, mg 100 g<sup>-1</sup> sausas / DW**

Zinātniskajā literatūrā ir aprakstīts, ka C vitamīns nav konstatēts miežu graudos, tā sintezēšanās sākās graudu diedzēšanas laikā (Briggs *et al.*, 1981). Pētījumā izmantotajās miežu šķirnēs netika konstatēts C vitamīns. Rezultāti rāda, ka C vitamīns sāk sintezēties miežu mērcēšanas laikā ūdens vidē. Tas saistīts ar mitruma satura palielinājumu graudos, kas kalpo kā pozitīvs faktors fermentu aktivizēšanai, tādējādi arī C vitamīna sintezēšanai. C vitamīna sintezēšanās turpinās visā graudu aktivēšanas laikā (Frias *et al.*, 2005; Rakcejeva, Skudra, 2006). Mērcēšanas procesa laikā C vitamīna saturs kailgraudu miežu šķirnē KI palielinās līdz 0,314 mg 100 g<sup>-1</sup> sausas, bet līnijā KII līdz 0,478 mg 100 g<sup>-1</sup> sausas un plēkšņaino miežu šķirnē P līdz 0,242 mg 100 g<sup>-1</sup> sausas salīdzinājumā ar sākotnējiem miežu graudu paraugiem. Tālākajā diedzēšanas procesā notiek progresīva C vitamīna sintezēšanās līdz ceturtai diedzēšanas dienai, jo ir zināms, ka C vitamīns piedalās sarežģītā augu augšanas modulācijā, ieskaitot agrīnās embrija dīgšanas stadijas (Plaza *et al.*, 2003). Pēc četrām diedzēšanas dienām miežu sastāvā ir sasniegts maksimālais C vitamīna saturs, un tas ir palielinājies par 2,5; 1,6 un 2,5 reizēm salīdzinājumā ar C vitamīna saturu diedzēšanas sākumā attiecīgi P, KII un KI miežu paraugos. Diedzēšanas process palielina C vitamīna saturu arī citos graudaugos, piemēram, sorgo (Malleshi, Klopfenstein, 1998). Būtisks C vitamīna

satura samazinājums ir novērots pēc sestās dīdžēšanas dienas, kas, iespējams, skaidrojams ar to, ka graudu vielmaiņā dzīvības procesu nodrošināšanai (augšanai un attīstībai) tiek patērēts C vitamīns (Ball, 2006). Pēc sestās dīdžēšanas dienas C vitamīna saturs visos analizētajos paraugos ir līdzīgs – 0,5 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas. C vitamīna noārdīšanās turpinās arī graudu kaltēšanas laikā; kā zināms C vitamīns nav izturīgs augstās temperatūrās un skābekļa iedarbībā (Briggs, 1998; Pokorny *et al.*, 2001) un kaltēšanas laikā visos paraugos samazinās 1,3 reizes. C vitamīnu saturs kailgraudu miežos kopumā ir lielāks nekā plēkšņainajos – tas saistīts ar kultūrauga īpatnībām, kas attiecināmas tieši uz plēksnēm. Plēksnes ir kokšķiedra, kas nesatur vitamīnus, līdz ar to vērtīgo vielu koncentrācija kailgraudu miežos ir lielāka.

### 3.2.2. Kopējo fenolu satura izmaiņas iesala gatavošanā / *Changes of total phenolic content during malt production*

Kailgraudu un plēkšņaino miežu un to attiecīgo iesalu kopējo fenolu saturs ir attēlots 3.5. attēlā. Zinātniskās literatūras avotos ir konstatēta cieša lineāra korelācija ( $r=0,90$ ) starp kopējo fenolu saturu miežos un iesalā (Palmer, 2006). Iesala gatavošanas laikā graudā norisinās dažādas fizikāli-ķīmiskas un bioķīmiskas izmaiņas, kā rezultātā kopējo fenolu saturs būtiski palielinās (Lu *et al.*, 2007; Gallegos-Infante *et al.*, 2010). Dvorakova *et al.*, (2008) šo pieaugumu skaidro ar saistīto fenolu atbrīvošanos fermentu iedarbības rezultātā, kā arī ar kaltēšanas temperatūru ietekmi, kam piekrīt arī Maillards, Bersets (1995). Līdzīga tendence tika konstatēta arī šajā pētījumā, kur visos analizējamajos paraugos kopējo fenolu satura palielinājums iesalā salīdzinoši ar neapstrādātiem miežu graudiem ir būtisks ( $p<0,05$ ). Atkarībā no ražas gada plēkšņainajiem miežiem P iesala gatavošanas laikā kopējo fenolu saturs palielinās no 43 līdz 65%. Kailgraudu miežu šķirnei KI kāpums ir no 40 līdz pat 89%, bet līnijai KII kopējo fenolu saturs iesala gatavošanas laikā palielinās par 29–78%.



3.5. att. Kopējo fenolu saturs miežos un attiecīgajā iesalā dažādos ražas gados /  
*Fig. 3.5. Total phenolic content of barley and corresponding malt by different harvested years, mg GAE 100 g<sup>-1</sup> sausnas / DW*

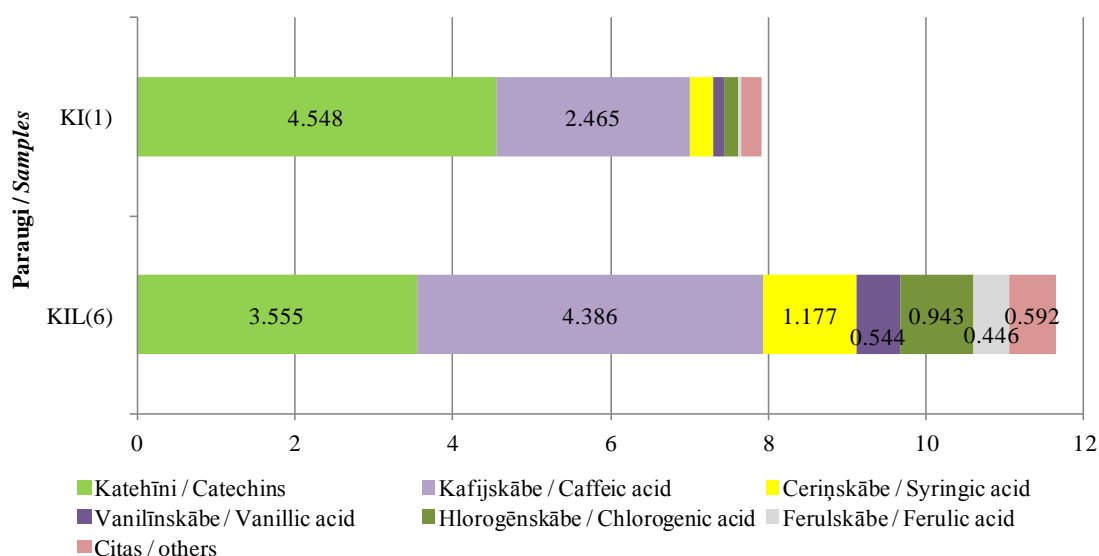
Kopējo fenolu saturs ir atkarīgs no šķirnes nevis no miežu veida – kailgraudu vai plēkšņainie mieži (Sharma, Gujral, 2010). Literatūrā ir atrodami dati, kurā no grauda frakcijām atrodas lielākā fenolu koncentrācija. Pēc Tian *et al.* (2004) apgalvojuma, fenolu savienojumi visvairāk koncentrējas ārējās kārtas šūnu sienīnās. Graudapvalku satur gan plēkšņainie mieži, gan kailgraudu mieži. Bet Sharma, Gujral (2010) un Antoine *et al.* (2004) pētījumos konstatējuši, ka augstākais kopējo fenolu saturs un antiradikālā aktivitāte ir klijās, un, kā zināms, klijas satur tikai plēkšņaino miežu šķirnes. Kā redzams 3.5. attēlā, plēkšņaino miežu šķirnes P iesalam ir augstāks kopējo fenolu saturs nekā kailgraudu miežu iesaliem neatkarīgi no ražas gada un ir saskaņā ar citu zinātnieku pētījumiem.

Kopējo fenolu satura palielinājums iesalā skaidrojams ar diedzēšanas laikā saistīto fenolskābju pāreju brīvā formā, ko ietekmē hidrolītisko fermentu aktivitātes pieaugums (Maillard *et al.*, 1996). Brīvās fenolskābes veidojas pateicoties šūnu sienīņu noārdīšanās procesiem iesala diedzēšanas laikā. Un Tian *et al.* (2004) savos pētījumos par rīsiem konstatējis, ka rīsu diedzēšanas laikā ogļhidrātu fermenti, hidrolizējot cieti, atbrīvo saistītos fenolu savienojumus, palielinoties kopējo fenolu saturam.

### 3.2.3. Atsevišķo fenolu izmaiņas iesala gatavošanā / *Changes of individual phenolics during malt production*

Iesalā fenolu savienojumi ir vairāk nekā miežos, bet proporcijas starp grupām paliek līdzīgas. Tas izskaidrojams arī ar to, ka labāku flavanolu un fenolskābju ekstrakcija iespējama pēc graudu kaltēšanas, pateicoties grauda endospermas modifikācijai kaltēšanas procesa ietekmē (Mailard *et al.*, 1996; Sensoy *et al.*, 2006).

Kailgraudu miežu šķirnes KI pētījumā noteikto atsevišķu fenolu sastāvs attēlots 3.6. attēlā.



AP/IP, mg 100 g<sup>-1</sup> sausas / DW

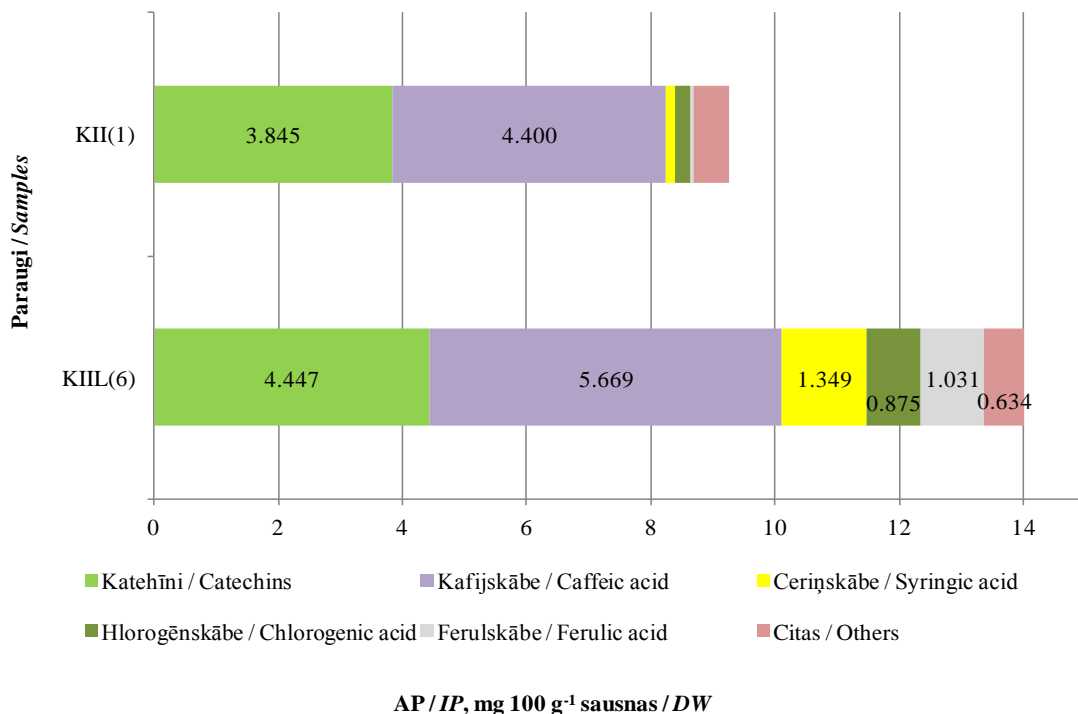
**3.6.att. Atsevišķo fenolu saturs kailgraudu miežos KI un attiecīgajā iesalā KIL /  
*Fig 3.6. Individual phenols of hull-less barley KI and corresponding malt KIL,*  
mg 100 g<sup>-1</sup> sausas / DW**

Pētāmajos kailgraudu miežu paraugos kā dominējošie fenoli ir katehīni un kafijskābe. Šī proporcija attiecībā pret pārējiem fenoliem saglabājas arī pēc iesala

gatavošanas tehnoloģiskajiem procesiem – mērcēšanas, diedzēšanas un kaltēšanas. KIL iesalā katehīnu saturs ir samazinājies par 0,998 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas jeb par 22%, bet joprojām ir būtiski lielāks par citām fenolskābēm un flavanoliem, izņemot kafijskābi. Kafijskābes saturs, tieši pretēji, ir nozīmīgi audzis par 1,921 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnā jeb par 78%. Pēc iesala gatavošanas kvantitatīvi nozīmīgas ir kļuvušas arī ceriņskābe (1,177 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas) un hlorogēnskābe (0,943 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas). Atsevišķo fenolu saturs palielinājums, tāpat kā kopējo fenolu, ir saistīts ar fermentatīviem procesiem diedzēšanas laikā, kad kompleksie savienojumi daļēji tiek sadalīti, tādējādi atbrīvojot fenolskābes un flavanolus, kā arī citus savienojumus.

Līdzīgas atsevišķo fenolu izmaiņu tendences novērotas arī iesala gatavošanas laikā no kailgraudu miežu līnijas KII (3.7. attēls). Katehīnu saturs KIIL iesala paraugā atšķirībā no KIL parauga palielinās iesala gatavošanā. Kailgraudu miežu un iesala paraugos KI un KIIL ir lielāka katehīnu koncentrācija nekā plēkšņaino miežu paraugā P. Iegūtie rezultāti ir līdzīgi ar Dvorakova *et al.*, (2008) pētījumiem.

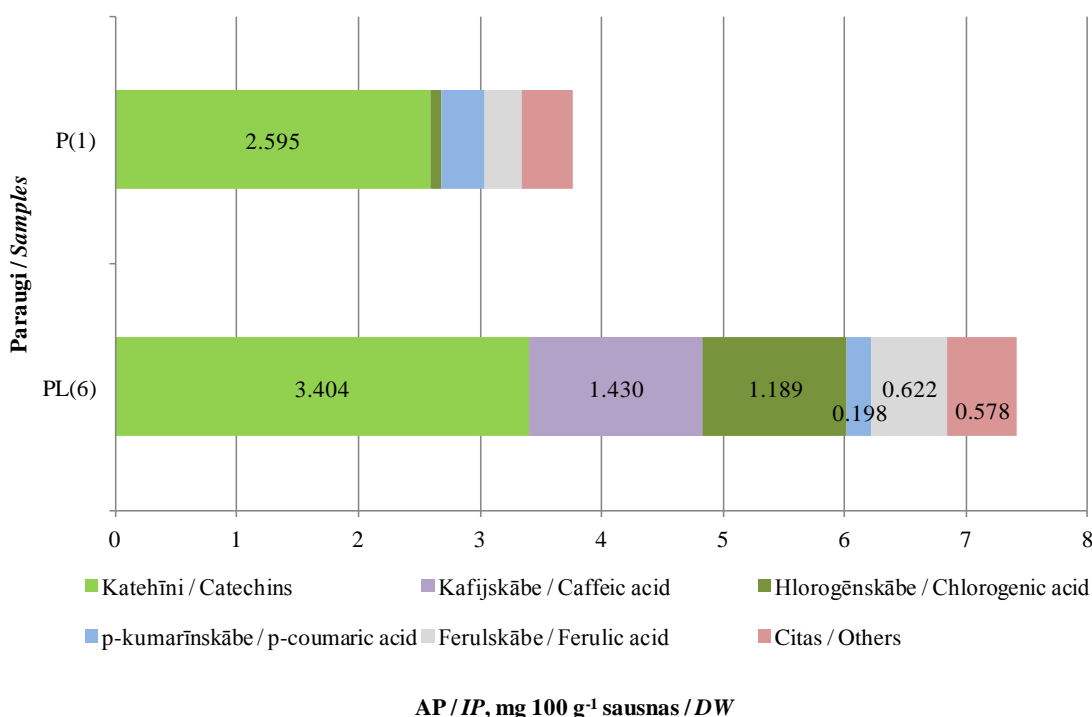
Ne tikai diedzēšanas process katalizē fenolu saturs palielinājumu produktā (Lopez-Amoros *et al.*, 2006), bet liela nozīme ir arī kaltēšanas procesam (Maillard *et al.*, 1996). Kaltēšanas procesā līdz pat 80 °C ferulskābes saturs palielinās. Augoša tendence kaltēšanas laikā ir arī *p*-kumarīnskābei un vanilīnskābei un ļoti izteikta kafijskābei (Inns *et al.*, 2007), kas ir saskaņā ar doto pētījumu. KIL iesalā ferulskābes saturs palielinājums ir no 0,029 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas miežos līdz 0,446 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas iesalā, vanilīnskābes saturs palielinās no 0,138 mg 100 g<sup>-1</sup> līdz 0,544 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas, bet *p*-kumarīnskābes – no 0,066 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas miežos līdz 0,239 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas gatavā iesalā. KII kailgraudu miežu šķirnei šo fenolskābju saturs palielinājums no miežiem iesalā attiecīgi ir: ferulskābei no 0,03 līdz 1,031 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas, vanilīnskābei no 0,122 līdz 0,239 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas un *p*-kumarīnskābei no 0,132 līdz 0,146 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas.



**3.7. att. Atsevišķo fenolu saturs kailgraudu miežos KII un attiecīgajā iesalā KIIL / Fig. 3.7. Individual phenols of hull-less barley KII and corresponding malt KIIL, mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas / DW**

Brīvo fenolskābju satura palielinājums kaltēšanas laikā pamatojams ar saistīto fenolu fermentatīvo atbrīvošanos un/vai vieglāku brīvo fenolu ekstrahējamību. Tradicionāli fermentu darbība augstās temperatūrās tiek inaktivēta, tomēr daudzi fermenti, kas darbojas iesala gatavošanas un alus darīšanas procesā ( $\alpha$ - un  $\beta$ -amilāzes), denaturējas temperatūrās, kuras tos neietekmē iesala kaltēšanā (Inns *et al.*, 2007).

Plēkšņaino miežu P atsevišķu fenolu savienojumu izmaiņas iesalā lielā mērā ir līdzīgas kailgraudu miežu izmaiņām šajā procesā, ar vienu izņēmumu (3.8. attēls). P miežu paraugā sākotnēji netika konstatēta kafijskābes klātbūtne, bet pēc iesala gatavošanas tās saturs bija 1,430 mg 100 g<sup>-1</sup>. Kafijskābe kopā ar hīnskābi veido hlorogēnskābi (Cuvelier *et al.*, 1992), un, iespējams, tieši šī savienojuma veidošanās dēļ tā netika konstatēta sākotnēji.



**3.8. att. Atsevišķo fenolu saturs plēkšņainos miežos P un attiecīgajā iesalā PL /  
Fig. 3.8. Individual phenols of flakey barley P and corresponding malt PL,  
mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas / DW**

Kā kvantitatīvi mazāk pārstāvētie fenolu savienojumi (3.6., 3.7., un 3.8. attēlos apzīmētas kā „citas”) visos iesala paraugos jāmin epikatehīni un *p*-hidroksibenzoskābe. No pētītajiem fenolu savienojumiem sinapīnskābes saturs kailgraudu miežu iesalos ir vismazākais. KIL iesals satur 0,105 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas, bet KIIL iesals satur tikai 0,055 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas sinapīnskābi. P paraugā ne iesalā, ne miežos tā netika konstatēta vispār, kas var būt pamatojams ar šķirnes īpatnībām.

Galluskābe ir viena no pazīstamākajiem un kvantitatīvi svarīgākajiem benzoskābes atvasinājumiem, taču tā netika konstatēta nevienā no pētāmajiem miežu vai iesala paraugiem. To var skaidrot daudzējādi:

- 1) ar vispārīgiem argumentiem par audzēšanas īpatnībām dotajā reģionā, šķirņu selekcioņēšanas procesu (Sharma, Gujral, 2010);
- 2) ar to, ka fenoli metabolizējas ar pārējiem savienojumiem vai veido nešķīstošus savienojumus ar olbaltumvielām, kas traucē to ekstrakciju (Sharma, Gujral, 2010);

3) ar dažādu pētniecisko metožu izmantošanu un testējamās sistēmas sastāvu un apstākļiem (Zhao *et al.*, 2008).

Arī Jende-Strid (1985), pēc „Calsberg” laboratorijas pasūtījuma pētot savvaļas miežus, konstatēja, ka galluskābe tajos ir nelielā koncentrācijā (pēdas), un skaidro to šādi: galluskābe un protokatehīns ir polārākas nekā citas fenolskābes un tādēļ izskalojas.

Nevienmērīga graudu sastāva pārveidošanās ir iemesls atšķirīgam fenolu sastāvam iesalā un vājai ekstrakcijai iejavošanas laikā (Inns *et al.*, 2007).

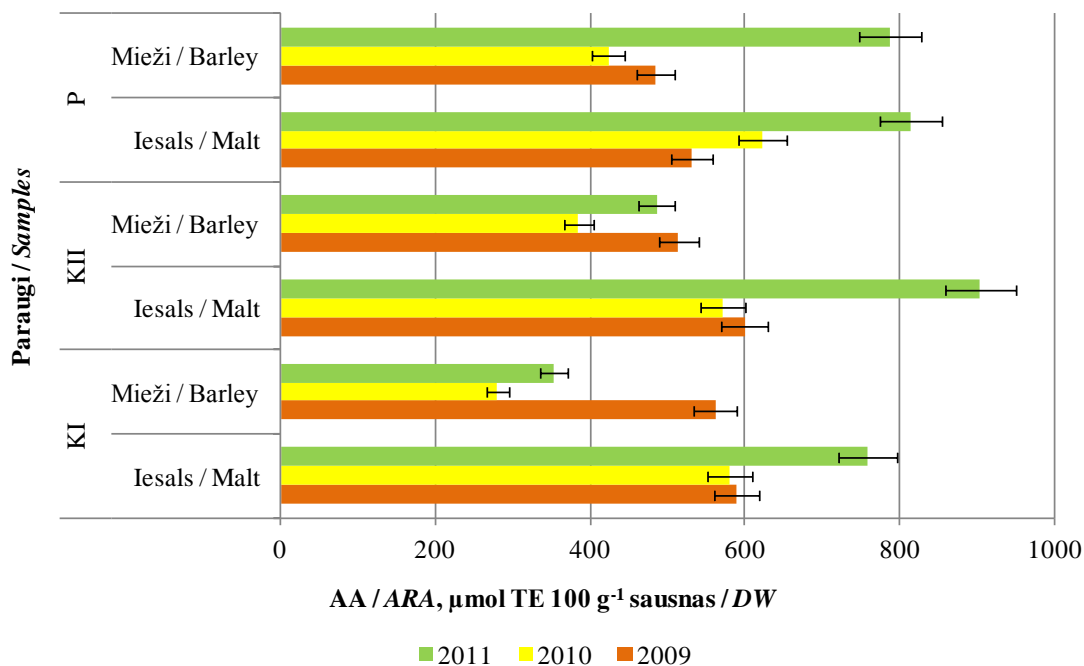
### **3.2.4. Antiradikālās aktivitātes izmaiņas iesala gatavošanā / *Changes of antiradical activity during malt production***

Iesala antiradikālo aktivitāti un tās efektivitāti nozīmīgi ietekmē miežu šķirne (Maillard *et al.*, 1996; Sharma, Gujral, 2010). Tam piekrīt arī Inns *et al.* (2007), kas norāda, ka šķirnes ķīmiskā sastāva īpatnības, kā olbaltumvielu un cukuru saturs, ir nosacījums līdzīgām Mailarda reakcijas norisēm. Kā zināms, antiradikālās aktivitātes izmaiņas ietekmē arī Mailarda reakcijas produkti. Tādēļ miežos ar atšķirīgu ķīmisko sastāvu būs atšķirīga antiradikālās aktivitātes intensitāte. Antiradikālās aktivitātes izmaiņas iesalā attēlotas 3.9. attēlā.

Pēc iesala gatavošanas antiradikālās aktivitātes nozīmīgs palielinājums novērots visos pētāmajos paraugos tāpat kā kopējo fenolu satura palielinājums (3.5. attēls). Līdz ar to var secināt, ka miežu graudiem ar augstāku kopējo fenolu saturu ir augstāka antiradikālā aktivitāte. Mailard *et al.* (1996) savos pētījumos nav atradis ciešu korelāciju starp šiem lielumiem, bet pretējus rezultātus ir ieguvuši Inns *et al.* (2007) un Sharma, Gujral (2010), kuru pētījumos miežiem ar augstāku kopējo fenolu saturu ir arī augstāka antiradikālā aktivitāte. Savukārt attiecīgo miežu paraugu iesali ar augstāko antiradikālo aktivitāti ne visos gadījumos satur arī augstāko kopējo fenolu saturu. Piemēram, plēkšņainie mieži P un to attiecīgie iesali 2010. gadā satur augstāko kopējo fenolu saturu un antiradikālo aktivitāti, taču, analizējot šī paša parauga 2011. gada ražu, kopējo fenolu saturs gan miežiem, gan iesalam bija augstākais, bet antiradikālā aktivitāte salīdzinājumā ar KI un KII paraugiem miežiem bija augstākā, bet iesalam zemāka. Savukārt 2011. gada ražas iegūtie rezultāti paraugam KI rāda, ka gan kopējo fenolu saturs, gan antiradikālā aktivitāte kailgraudu miežiem KI ir viszemākā salīdzinājumā ar paraugiem KII un P, bet KI iesalam kopējo fenolu saturs ir lielāks nekā paraugam KII un antiradikālā aktivitāte ir augstāka nekā KII un P iesala paraugiem. Iepriekšminētais ļauj secināt, ka tehnoloģiskie procesi nozīmīgi ietekmē kopējo fenolu saturu un antiradikālo aktivitāti iesala gatavošanas laikā.

Dvorakovas *et al.* (2008) pētījumā kailgraudu miežu šķirnes uzrāda lielāku antiradikālo aktivitāti nekā plēkšņaino miežu šķirnes. Dotā pētījuma rezultāti daļēji saskan ar iepriekšminēto apgalvojumu. Antiradikālās aktivitātes palielinājumu dod arī C un E vitamīna sintezēšanās. Diedzēšanas laikā hidrolītiskie fermenti pārveido endospermu un var atbrīvot dažas no saistītām komponentēm, kurām ir liela loma antiradikālās aktivitātes veidošanā (Sharma, Gujral, 2010).





**3.9. att. Antiradikālā aktivitāte miežos un attiecīgajā iesalā dažādos ražas gados / Fig. 3.9. Antiradical activity of barley and corresponding malt by different harvested years, µmol TE 100 g<sup>-1</sup> sausas / DW**

2011. gada ražas kailgraudu miežu paraugiem KI un KII antiradikālā aktivitāte iesalā ir būtiski augstāka ( $p < 0,05$ ) nekā attiecīgajos miežos. Plēkšņaino miežu paraugam P antiradikālās aktivitātes izmaiņas iesala gatavošanas laikā nav būtiskas ( $p > 0,05$ ), kas, iespējams, skaidrojams ar kailgraudu miežu fizikālajām īpatnībām. Kailgraudu miežiem nav plēkšņu, kas var kavēt tehnoloģisko procesu ietekmi uz grauda fizikāli-ķīmiskajām izmaiņām iesala mērcēšanas, diedzēšanas un kaltēšanas laikā. Antiradikālās aktivitātes palielinājumu iesalā, salīdzinot ar miežiem, var izskaidrot divos veidos:

- 1) atbrīvojot saistītos polifenolus no šūnu struktūras. Amilāzes, proteāzes un  $\beta$ -glikanāzes sintezēšana, kas izraisa polimēru degradēšanos, kā arī pārējie hidrolītiskie fermenti izraisa saistīto fenolu atbrīvošanos. Fenolskābes galvenokārt saistītas ar lignīnu un arabinoksilānu. Kaltēšanas process veido daudz irdenākus audus un, iespējams, atļauj labāku fenolskābju ekstrakciju;
- 2) palielinājums skaidrojams ar Mailarda reakcijas produktu veidošanos kaltēšanas laikā. Ir zināms, ka alus dabīgi satur ogļhidrātu termālā sarukuma produktus vai nefermentatīvās brūnēšanas produktus (Amadori savienojumus, enediolu, enaminolu, enediamīnus, reduktonu un melanoidīnu) (Maillard *et al.*, 1995; Goupy *et al.*, 1999; Dvarokova *et al.*, 2008).

### **3.2.5. Endogēnie antioksidanti komerciāli ražotos iesalos / Endogenous antioxidants in commercial sorts of malts**

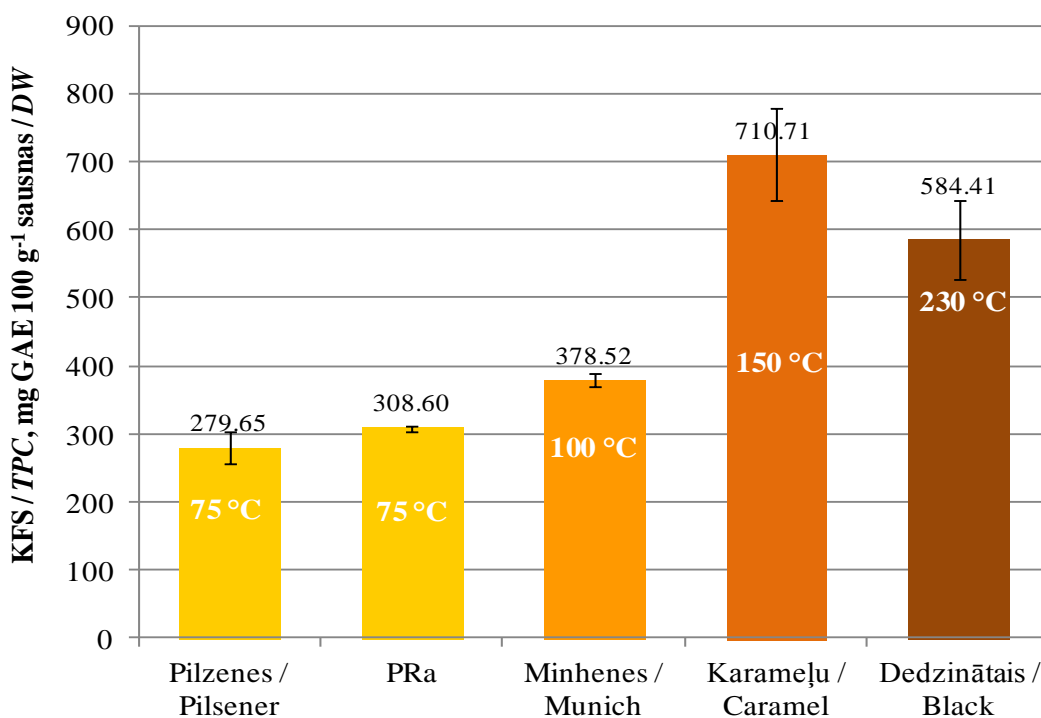
Pētījumā izmantotais plēkšņaino miežu iesala paraugs PR, kas iegūts no AS Agrofirma „Tērvete” un ražots AS „Viking malt”, salīdzināts ar citiem komerciāli ražotiem iesala paraugiem. Komerciāli ražoto iesalu gatavošanas tehnoloģija un parametri nav precīzi zināmi, jo tas ir komercnoslēpums. Taču saskaņā ar literatūras datiem iesala gatavošanas tehnoloģiju ietekmē iesala veids (gaišais, tumšais, karamelu, dedzinātais u.c.), attiecīgi kaltēšanas beigu temperatūra (gaišajiem iesaliem – 70–80 °C,



tumšajiem iesaliem – 105 °C, karameļu iesalam – 150 °C, dedzinātajam iesalam – 230 °C) un laiks (Мальцев, 1964, Кунце, 2003).

PR iesals un Pilzenes iesals ir gaišie iesali, kuru kaltēšanas procesa beigu temperatūra nepārsniedz 70–80 °C. Minhenes iesals tiek klasificēts kā tumšais un tā kaltēšanas beigu temperatūra ir 105 °C. Karameļu (kaltēšanas temperatūra 150 °C) un dedzinātais iesals (kaltēšanas temperatūra 230 °C) ir speciālie iesali, kas nodrošina alum specifisku tumšu krāsu un īpašu aromātu (Кунце, 2003). Kaltēšanas beigu temperatūru paaugstināšana ietekmē kopējo fenolu saturu pētāmajos iesala paraugos (3.10. attēls).

Gaišo iesalu paraugu kopējais fenolu saturs nav būtiski atšķirīgs ( $p > 0,05$ ). Pilzenes iesals satur 279,65 mg GAE 100 g<sup>-1</sup> sausnas, bet PR iesals 308,60 mg GAE 100 g<sup>-1</sup> sausnas. Minhenes iesalam kopējais fenolu saturs, tāpat kā tā antiradikālā aktivitāte, ir par 35% lielāka nekā gaišajiem iesaliem. Bet vislielāko kopējo fenolu saturu uzrāda karameļu iesals, un to saturs ir par 154% lielāks salīdzinājumā ar Pilzenes tipa iesalu. Dedzinātā iesala kopējo fenolu saturs ir par 17,7% mazāks nekā karameļu iesalam.



**3.10. att. Kopējo fenolu saturs komerciāli ražotos iesalos un PR iesalā /**  
**Fig. 3.10. Total phenolic content of commercial malt and PR malt,**  
**mg GAE 100 g<sup>-1</sup> sausnas / DW**

Pētāmajiem komerciāli ražoto iesalu paraugiem, izmantojot šķidrums hromotogrāfu, tika noteikts atsevišķo fenolu saturs, un iegūtie rezultāti apkopoti 3.7. tabulā. Arī komerciāli ražotu iesalu paraugos augstākā koncentrācijā konstatēti katehīni un kafijskābe. Karameļu un dedzinātais iesals satur nozīmīgu galluskābes koncentrāciju – 37,987 un 94,663 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas, bet Pilzenes un Minhenes iesalos šī fenolskābe netika identificēta. Tas var būt skaidrojams ar miežu, kas tika izmantoti šo iesalu ražošanai, genotipu. Vismazākais *p*-kumarīnskābes saturs konstatēts Pilzenes un dedzinātā iesala paraugos (0,08 un 0,179 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas), Minhenes iesalā –

vanilīnskābe (0,142 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas) un karameļu iesala paraugā – sinapīnskābe (0,094 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas).

3.7. tabula / Table 3.7

Atsevišķie fenoli un E vitamīna saturs komerciāli ražotos iesala un PR iesala paraugos / Individual phenols and vitamin E in samples of commercial malt and PR malt samples

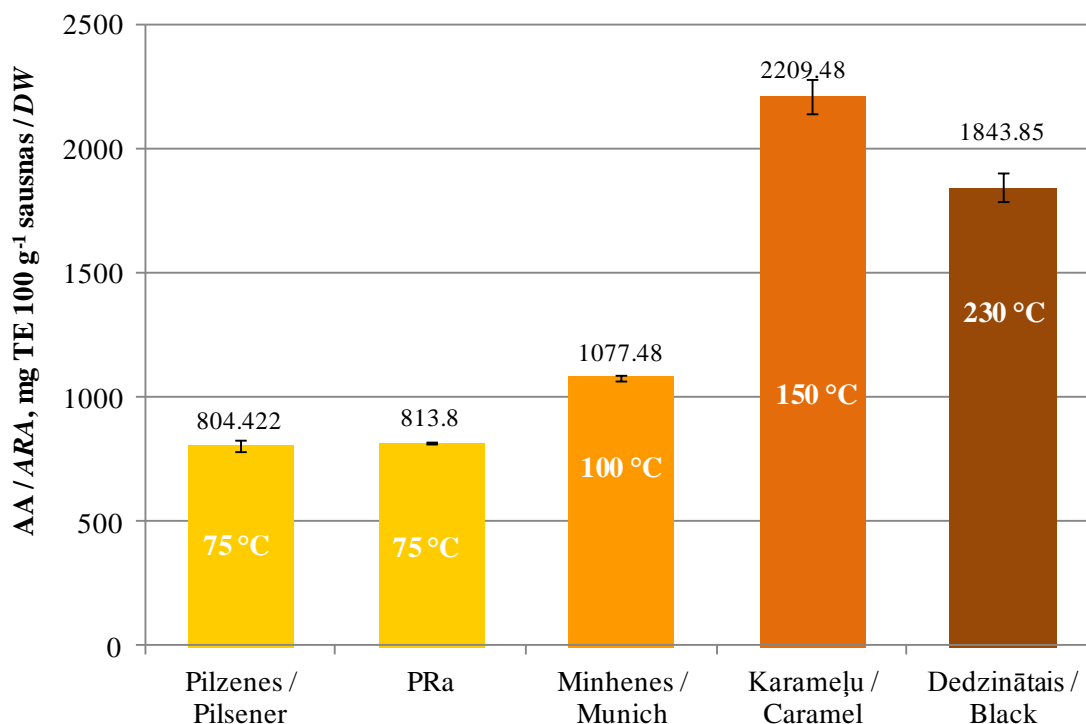
Antioksidants / <i>Antioxydant,</i> mg 100 g <sup>-1</sup> sausnas / DW	Iesala veids / <i>Type of malt</i>				
	PR iesals / <i>PR malt</i>	Pilzenes iesals / <i>Pilsener malt</i>	Minhenes iesals / <i>Munich malt</i>	Karameļu iesals / <i>Caramel malt</i>	Dedzinātais iesals / <i>Black malt</i>
<i>p</i> -hidroksibenzo- skābe <i>/p-hydroxybenzoic acid</i>	0.142 ± 0.012	0.270 ± 0.034	0.272 ± 0.016	2.319 ± 0.222	1.075 ± 0.126
Galluskābe / <i>Gallic acid</i>	ni	ni	ni	37.987 ± 1.231	94.663 ± 2.302
Katehīni / <i>Catechins</i>	2.595 ± 0.124	2.434 ± 0.076	2.617 ± 0.255	6.296 ± 0.143	5.432 ± 0.448
Kafijskābe / <i>Caffeic acid</i>	ni	6.041 ± 0.290	8.141 ± 0.216	18.103 ± 2.255	67.861 ± 8.266
Ceriņskābe / <i>Syringic acid</i>	0.207 ± 0.006	0.622 ± 0.019	0.382 ± 0.018	1.410 ± 0.090	1.110 ± 0.097
Vanilīnskābe / <i>Vanillic acid</i>	0.011 ± 0.001	0.215 ± 0.011	0.142 ± 0.018	0.208 ± 0.022	0.402 ± 0.024
Hlorogēnskābe / <i>Chlorogenic acid</i>	0.090 ± 0.004	1.200 ± 0.160	0.950 ± 0.036	0.472 ± 0.048	3.657 ± 0.026
Epikatehīni / <i>Epicatechins</i>	0.025 ± 0.001	0.174 ± 0.004	0.387 ± 0.035	2.005 ± 0.203	0.998 ± 0.055
<i>p</i> -kumarīnskābe / <i>p-cumaric acid</i>	0.359 ± 0.048	0.080 ± 0.007	0.275 ± 0.016	0.325 ± 0.018	0.179 ± 0.012
Sinapīnskābe / <i>Sinapic acid</i>	ni	0.328 ± 0.016	0.698 ± 0.045	0.094 ± 0.003	1.250 ± 0.030
Ferulskābe / <i>Ferulic acid</i>	0.293 ± 0.002	0.646 ± 0.026	0.537 ± 0.028	4.009 ± 0.300	1.931 ± 0.047
E vitamīns / <i>Vitamin E</i>	5.330 ± 0.970	3.958 ± 0.078	4.400 ± 0.199	4.312 ± 0.104	2.828 ± 0.100

\*ni-nav identificēts / *not identified*

E vitamīns konstatēts visos analizētajos iesala paraugos. E vitamīna termiskā stabilitāte ir atkarīga no karsēšanas ilguma, metodes un produkta ķīmiskā sastāva (Ball, 2006). Visaugstākā E vitamīna koncentrācija no komerciāli ražotiem iesaltiem konstatēta Minhenes iesala paraugam, bet viszemākā – dedzinātajam iesalam. Bet, ņemot vērā dedzinātā iesala augstās kaltēšanas temperatūras, tas satur nozīmīgu E vitamīna koncentrāciju. Līdzīgas paralēles var vilkt ar maizes cepšanas procesu, kurā, pēc Ball (2006) datiem, E vitamīna zudumi ir līdz 60%, bet dedzinātā iesala un

Minhenes iesala E vitamīna saturs ir 64%. Pilzenes iesala paraugs satur 3,958 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas E vitamīnu (3.6. tabula), kas ir par 1,37 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas mazāk nekā PR iesala paraugā. 3.7. tabulā redzamas kopsakarības starp antiradikālo aktivitāti, kopējo fenolu saturu, atsevišķiem fenoliem un E vitamīnu iesalu paraugos. E vitamīnam visas korelācijas ir negatīvas, kas norāda uz to, ka kaltēšanas process augstās temperatūrās iesala gatavošanas laikā nelabvēlīgi ietekmē E vitamīna saturu, bet kopējo fenolu saturs un antiradikālā aktivitāte palielinās, kā arī dažu atsevišķo fenolu – katehīnu, kafijskābes, vanilīnskābes – saturs iesalu paraugos palielinās.

Antiradikālā aktivitāte dažādu veidu iesaliem parādīta 3.11. attēlā.



**3.11. att. Antiradikālā aktivitāte komerciāli ražotos iesalos un PR iesalā /**  
**Fig. 3.11. Antiradical activity of commercial malt and PR malt,**  
**μmol TE 100 g<sup>-1</sup> sausas / DW**

Kā redzams 3.11. attēlā, iesalu antiradikālā aktivitāte palielinās līdz ar kaltēšanas beigu temperatūras paaugstināšanu līdz 150 °C un mitruma saturs samazināšanos. Identiskus rezultātus savā pētījumā ieguva arī Inns *et al.* (2007), kā arī apraksta, ka kaltēšanas režīms būtiski ietekmē gan antiradikālo aktivitāti, gan krāsu gala produktā. Pētījumā kaltēšanas beigu temperatūras paaugstināšana līdz 120 °C nesamazina antiradikālo aktivitāti. Tradicionālās temperatūrās (65–90 °C), kuras pielieto gaišo iesalu ražošanai, kaltēti mieži ir ar nozīmīgi mazāku antiradikālo aktivitāti nekā paaugstinātās temperatūrās (kuras izmanto speciālo iesalu ražošanai) kaltēti iesala paraugi.

3.11. attēlā redzams, ka abiem gaišo iesalu paraugiem PR un Pilzenes nav būtiski atšķirīga antiradikālā aktivitāte. Tumšais Minhenes iesals uzrāda jau būtiski lielāku šo rādītāju ( $p < 0,05$ ). Paaugstinot kaltēšanas temperatūru no 75 līdz 105 °C, iegūst par 34% lielāku antiradikālo aktivitāti. Maksimālo antiradikālās aktivitātes saturu uzrāda karameļu iesals, kura kaltēšanā izmantota divas reizes lielāka kaltēšanas beigu

temperatūra nekā gaišajam iesalam. Antiradikālā aktivitāte paraugā paaugstinās 2,7 reizes salīdzinājumā ar gaišajiem iesala paraugiem.

Fenolu savienojumi, kā, piemēram, kafijā, var reaģēt ar brīvajiem radikāļiem no Mailarda reakcijas un iekļauties brūnēšanas produktos, kas veido parauga aniradikālo aktivitāti (Inns *et al.*, 2007). Līdzīgs process notiek iesala kaltēšanā, kas dod ieguldījumu galaprodukta antiradikālajā aktivitātē. Kaltēšana paaugstinātā temperatūrā parāda, ka tā katalizē savienojumu formēšanos, kas atbildīgi par krāsu un antiradikālo aktivitāti. Procesa apstākļi var ietekmēt zaļajā iesalā esošo saistīto fenolu atbrīvošanos.

Dedzinātajam iesalam antiradikālās aktivitātes intensitāte ir par 16% mazāka nekā karameļu iesalam. Kaltēšanas temperatūras paaugstināšanu līdz 230 °C var saukt par dedzināšanu, kad graudā sākušies pārogļošanās procesi, kas neatgriezeniski noārda organiskos savienojumus, līdz ar to samazinot ieguldījumu parauga kopējā antiradikālajā aktivitātē.

Maillard *et al.* (1996) un Dordevic *et al.* (2010) nav atraduši ciešu korelāciju starp antiradikālo aktivitāti un kopējo fenolu saturu miežos un iesalā, bet šajā pētījumā ir konstatēta cieša korelācija starp šiem rādītājiem ( $r=0,975$ ), kā arī rezultāti uzrāda ciešas korelācijas starp vairākiem atsevišķiem fenoliem (3.7. tabula). Arī Inns *et al.* (2007) un Zhao *et al.*, (2008) konstatējuši korelāciju starp antiradikālo aktivitāti, kopējo fenolu un atsevišķo fenolu saturu miežos un iesalā.

Kā redzams 3.7. tabulā, cieša korelācija iesala paraugos tika konstatēta ne tikai starp antiradikālo aktivitāti un kopējo fenolu saturu komerciesalu paraugos. Kopējie fenoli cieši korelē arī ar *p*-hidroksibenzoskābi ( $r=0,946$ ) un epikatehīniem ( $r=0,957$ ). Savukārt antiradikālai aktivitātei ir cieša korelācija ar *p*-hidroksibenzoskābi ( $r=0,950$ ), epikatehīniem ( $r=0,968$ ), ferulskābi ( $r=0,933$ ) un katehīniem ( $r=0,859$ ) un vidēji cieša ar galluskābi ( $r=0,782$ ). Kā iepriekš minēts, galluskābe, kafijuskābe un katehīni uzrāda nozīmīgu spēju reaģēt ar DFPH radikāli. Šie fenoli nozīmīgā daudzumā ir konstatēti komerciāli ražotu iesalu paraugos un, iespējams, dod lielu ieguldījumu to antiradikālās aktivitātes veidošanā. Zhao *et al.* (2006) konstatējis ciešas pozitīvas korelācijas starp kopējo fenolu saturu un katehīniem, ferulskābi, vanilīnskābi un *p*-kumarīnskābi.

Atsevišķo brīvo fenolskābju ieguldījums antiradikālās aktivitātes veidošanā ir tikai 5% (Inns *et al.*, 2007). To izmaiņas iesala gatavošanas laikā, un īpaši kaltēšanas procesā, ir svarīgas. Paaugstinot antioksidantu saturu iesalā, ir iespējams iegūt alu ar augstāku bioloģisko vērtību un lielāku oksidatīvo stabilitāti. Ir divi ceļi, kā nomākt oksidatīvo bojāšanos alū, – optimizējot iesala gatavošanas procedūru: aizsargājot dabīgos antioksidantus miežos (galvenokārt fenolus) un sekmējot jaunu antioksidantu sintēzi (Maillard *et al.*, 1996).

3.8. tabula / Table 3.8

Korelācija starp fenolu savienojumiem un antiradikālo aktivitāti iesalā /  
Correlation between phenolic compounds and antiradical activity in malt

	<b>KFS / TPC</b>	<b>AA / ARA</b>	<b>ben / ben</b>	<b>gal / gal</b>	<b>kat / cat</b>	<b>kaf / caf</b>	<b>cer / syr</b>	<b>van / van</b>	<b>hlo / chlo</b>	<b>epi / epi</b>	<b>kum / cum</b>	<b>sin / sin</b>	<b>fer / fer</b>	<b>E</b>
<b>KFS / TPC</b>	1	0.975**	0.946**	0.752*	0.757*	0.627	0.317	-0.065	0.290	0.957**	0.570	0.402	0.889	-0.605
<b>AA / ARA</b>		1	0.950**	0.782*	0.859**	0.661	0.492	-0.011	0.295	0.968**	0.525	0.385	0.933**	-0.591
<b>ben / ben</b>			1	0.602	0.819*	0.439	0.477	-0.069	0.053	0.994*	0.568	0.128	0.980*	-0.419
<b>gal / gal</b>				1	0.700*	0.978**	0.379	0.310	0.819*	0.623	0.110	0.740*	0.571	-0.856**
<b>cat / cat</b>					1	0.566	0.730*	0.192	0.235	0.820*	0.423	0.110	0.884**	-0.316
<b>kaf / caf</b>						1	0.312	0.334	0.903**	0.471	-0.007	0.844**	0.404	-0.895**
<b>cer / syr</b>							1	0.521	0.025	0.496	0.173	-0.036	0.580	-0.154
<b>van / van</b>								1	0.364	-0.057	-0.013	0.185	-0.083	-0.213
<b>hlo / chlo</b>									1	0.073	-0.307	0.847**	0.008	-0.811
<b>epi / epi</b>										1	0.606	0.191	0.972**	-0.448
<b>kum / cum</b>											1	-0.069	0.517	0.117
<b>sin / sin</b>												1	0.042	-0.889**
<b>fer / fer</b>													1	-0.335
<b>E</b>														1

**KFS / TPC** – kopējo fenolu saturs / total phenolic content; **AA / ARA** – antiradikālā aktivitāte / antiradical activity; **ben / ben** – p-hidroksibenzoskābe / p-hydroxybenzoic acid; **gal / gal** – galluskābe / gallic acid; **kat / cat** – katehīni / catechins; **kaf / caf** – kafijskābe / caffeic acid; **cer / syr** – ceriņskābe / syringic acid; **van / van** – vanilīnskābe / vanillic acid; **hlo / chlo** – hlorogēnskābe / chlorogenic acid; **epi / epi** – epikatehīni / epicatechins; **kum / cum** – kumarīnskābe / cumaric acid; **sin / sin** – sinapīnskābe / sinapic acid; **fer / fer** – ferulskābe / ferulic acid; **E** – E vitamīns / vitamin E

\*\* p < 0.01

\* p < 0.05

### 3.2. nodaļas kopsavilkums

Viens no antioksidantiem miežu sastāvā ir E vitamīns, kura saturs nozīmīgi palielinās iesala gatavošanas sākumposmā. Taču zaļiesala kaltēšanas procesā enzimatiskās un neenzimatiskās noārdīšanās rezultātā E vitamīna saturs gan kailgraudu, gan plēkšņaino miežu paraugos samazinās gandrīz līdz sākotnējam saturam neapstrādātos miežu graudos. C vitamīna miežos nav, bet tas strauji sintezējas graudu diedzēšanas laikā. Taču kaltēšanas process C vitamīna saturu būtiski samazina visos paraugos, un tā saturs iesalā paliek niecīgs.

Visos analizējamajos paraugos kopējo fenolu satura palielinājums iesalā, salīdzinot ar neapstrādātiem miežu graudiem, ir būtisks. Kopējo fenolu saturs ir atkarīgs no šķirnes nevis no miežu veida – kailgraudu vai plēkšņainie mieži. Tāpat kā kopējie fenoli arī atsevišķi fenolu savienojumi iesalā ir vairāk nekā miežos, bet proporcijas starp grupām paliek līdzīgas. Pētāmajos kailgraudu miežu graudu un iesala paraugos kā dominējošie fenoli ir katehīni un kafijskābe. Arī plēkšņaino miežu paraugā katehīni ir dominējošie fenoli, bet kafijskābe tajā netika konstatēta. Taču plēkšņaino miežu iesalā tika identificēts nozīmīgs kafijskābes saturs, tāpat kā katehīni un hlorogēnskābe. Galluskābe ir viena no pazīstamākajiem un kvantitatīvi svarīgākajiem benzoscābes atvasinājumiem, taču tā netika konstatēta nevienā no pētāmajiem miežu vai iesala paraugiem.

Pēc iesala gatavošanas antiradikālās aktivitātes palielinājums novērots visos pētāmajos paraugos. Miežu graudiem ar augstāku kopējo fenolu saturu ir arī augstāka antiradikālā aktivitāte. Iesala ražošanas tehnoloģiskie procesi – mērcēšana, diedzēšana, kaltēšana – nozīmīgi ietekmē kopējo fenolu saturu un antiradikālo aktivitāti galaproduktā. Mieži, kas sākotnēji satur augstāko kopējo fenolu saturu un antiradikālo aktivitāti, pēc iesala gatavošanas ir ar dažādu (gan zemāku, gan augstāku) kopējo fenolu saturu un antiradikālo aktivitāti salīdzinājumā ar citiem paraugiem.

Antiradikālās aktivitātes intensitāte, kopējo un atsevišķo fenolu saturs iesalā palielinās līdz ar kaltēšanas beigu temperatūras paaugstināšanu līdz 150 °C un mitruma satura samazināšanos.

#### *Summary of Chapter 3.2*

*One of the antioxidants present in barley is vitamin E which increases significantly at the beginning of malt production. During the drying process of green malt as a result of enzymatic and non-enzymatic destruction, the amount of vitamin E both in hull-less barley and flaky barley samples decreased reaching almost the same amount as it was in the beginning – in unprocessed barley grains. Vitamin C is not presented in barley but is rapidly synthesised during the germination stage of the grains. However, significant loss of vitamin C in all samples occurred during the drying process and the presence of vitamin C in malt was very small.*

*In all analysed malt samples the increase of total phenolic content (TPC) comparing to the unprocessed barley grains was significant. TPC depends on barley variety, not on the type of barley – either hull-less or flaky barley. TPC as well as individual phenolic compounds in malt are in higher amounts than in barley, but the proportions between the groups remain similar. In the hull-less barley and malt samples researched, predominant phenols are catechin and caffeic acid. The same tendency of catechin was found in flaky barley grains while caffeic acid was not identified. However, in the malt made from flaky barley, important amount of caffeic acid, catechin and chlorogenic acid was determined. Gallic acid is one of the most common*

*and quantitatively important benzoic acid derivatives but it was not found in none of analysed barley and malt samples.*

*After the production of malt, the increase of antiradical activity was found in all samples. Barley grains with high TPC was higher in antiradical activity as well. Technological processes of malt production - steeping, germination and drying significantly influence TPC and antiradical activity in the end product. Comparing to other samples analysed in the research, barley which contains the highest TPC and antiradical activity, after the malt production contains different (both lower and higher) amounts of TPC and it has higher antiradical activity.*

*Intensity of antiradical activity, TPC and individual phenolic compounds in malt increase with the increase of the final temperature to 150 °C of the drying process and moisture content decrease.*

### **3.3. Iejavas un misas fizikāli-ķīmiskais raksturojums un antioksidantu dinamika misas gatavošanas laikā / *Characterization of mash and wort physical-chemical parameters and dynamics of antioxidants during wort production***

Alus gatavošanas izejmateriāli, tādi kā iesals un neiesala materiāli, apiņi un citas aromātiskās piedevas, ietekmē fenolus un fenolu savienojumus jau alus gatavošanas sākumā. Misas vārīšanas laikā, kā arī fermentācijas un uzglabāšanas laikā, formējas polifenolu savienojumi un notiek fenolu polimerizācija (Naczka, Shahidi, 2004a).

No pētījumā laboratorijas apstākļos iegūtajiem iesala paraugiem PL, KIL, un KIIL, kā arī no ražošanā iegūtā iesala parauga PR tika realizēts otrs pētījuma posms – etaps iesals – misa. Veicot eksperimentu ar kailgraudu miežu iesala paraugu KIIL devītajā etapā tika konstatēta eksperimenta norises problēma. Iejavošanas laikā pie izturēšanas pauzes 72 °C temperatūrā nenorisinājās pilnīga iejavas pārcukurošanās, kā rezultātā tālāka procesa norise ar šo paraugu nebija iespējama. Tāpēc tika uzsākts eksperiments ar paraugu, kurā plēkšņaino miežu iesals PL tiek daļēji aizvietots ar kailgraudu miežu iesalu KIL. Jauktajam paraugam PKIL kailgraudu miežu iesals KIL tika aizvietots 25% apmērā, kā to praktizē ražošanā ar dažādiem neiesala materiāliem (Agu *et al.*, 2009).

Būtiskākie rādītāji, no aldaru viedokļa, iejavošanas un misas vārīšanas laikā ir temperatūra, pH un sausna. Temperatūras kontrole ir svarīgs rādītājs optimālai fermentu darbībai (Evans *et al.*, 2003). Nosakot sausnas izmaiņas, tiek kontrolēts ekstrahēto vielu saturs iejavā un misā. Iejavošanas laikā notiek sarežģītas dažādu vielu pārmaiņas, kuru veiksmīgai un ātrākai norisei nepieciešams atbilstošs pH robežās no 5,0 līdz 6,6.

Iejavošanas un misas vārīšanas laikā kontrolētie fizikāli-ķīmiskie rādītāji apkopoti 3.9. tabulā.

pH iejavošanas laikā ietekmē izejmateriālu – ūdens un iesala – pH. Procesu pātrināšanai un pilnīgākai komplekso vielu sadalīšanās pakāpei lielās alus darītavas izvēlas zemāku pH t. i., 5,1–5,2 (Кунце, 2003) un, lai pazeminātu iejavas dabīgo pH, izmanto pienskābi. Bet, ražojot tradicionālo alu mazajās alus darītavās, īpašās alus garšas un tumīguma saglabāšanai aldari dod priekšroku augstākam pH – vidēji 5,5–6,5. Pētījumā veiktajos eksperimentos iejavas paskābināšana netika veikta, kā rezultātā konstantu pH visos eksperimenta atkārtojumos iegūt nav iespējams. 3.9. tabulā katram paraugam ir parādīta gan minimālā, gan maksimālā pH un sausna, kas iegūta, veicot atkārtotus eksperimentus.

3.9.tabula / Table 3.9

Kontrolējamo fizikāli-ķīmisko parametru izmaiņas iejavošanas un misas vārīšanas laikā / *Changes of monitored physical-chemical parameters during mashing and wort boiling*

Paraugs / Sample	Rādītājs / Parameter	Etapu / Number of step											
		7		8		9		10		11		11a	
		min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
PR	pH	5.8	6.1	5.6	5.9	5.6	5.8	6.0	6.6	-*	-	6.3	6.6
	sausna / % DW	9.0	11.7	15.6	19.8	19.1	21.0	10.5	12.6	-	-	13.2	14.0
PL	pH	5.9	6.1	5.5	5.9	5.4	5.8	6.0	6.4	6.2	6.6	6.3	6.5
	sausna / % DW	8.4	11.0	16.6	18.0	19.0	21.0	9.4	12.0	13.2	15.5	13.8	15.0
KIIL	pH	5.5	6.0	5.4	5.9	5.4	5.9	-**	-	-	-	-	-
	sausna / % DW	9.9	10.7	11.9	12.6	15.2	17.0	-	-	-	-	-	-
PKIL	pH	5.9	6.3	5.8	6.3	5.7	6.2	6.0	6.5	6.1	6.6	5.9	6.5
	sausna / % DW	11.6	13.1	14.3	15.4	16.0	18.7	9.8	10.0	13.0	14.6	12.8	14.2

**Etapu / Steps:** 7 – Iejava / Mash 57 °C; 8 – Iejava / Mash 63 °C; 9 – Iejava / Mash 72 °C; 10 – Misa / Wort; 11 – Vārīta misa / Boiling wort; 11a – vārīta misa ar apiņiem / Boiling wort with hop;

\* ražošanas apstākļos misa bez apiņiem netika iegūta / wort without hop dont get in production;

\*\* pārcukurošanās problēmu dēļ KIIL paraugs tālāk netika analizēts / KIIL sample not analysed on account of saccaryfication problem

### 3.3.1. Kailgraudu iesala nepārcukurošanās iemesli / Reasons of hull-less malt non saccharification

Lai izskaidrotu kailgraudu miežu iesala iejavošanas nepārcukurošanās iemeslus, iesala paraugiem tika veikta pilna fizikāli-ķīmiskā analīze. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.10. tabulā.

Iejavas pārcukurošanās pauzes laikā fermenti  $\alpha$ - un  $\beta$ -amilāzes pilnīgi sašķēļ cieti vienkāršos savienojumos. Vienkāršie cukuri – glikoze, maltoze, dekstrīni u.c. – pāriet ekstraktā – misā, kas ir viegli pārraudzējama, veidojot etilspirtu un ogļskābo gāzi. Kā parādīts 3.7. tabulā,  $\alpha$ -amilāzes saturs abos kailgraudu miežu paraugos KIL un KIIL ir nepietiekamā daudzumā, attiecīgi 15 un 25 dekstrīnu vienības (DU), kas ir saskaņā ar Agu *et al.* (2008) pētījumu. Arī Bhatti (1996) savā pētījumā konstatējis, ka kailgraudu miežu šķirņiem ir vidēji par 10–25% zemāka  $\alpha$ -amilāzes aktivitāte nekā plēkšņainajiem miežiem un pieļauj, ka kailgraudu mieži iesala gatavošanas laikā var uzkrāt lielāku  $\alpha$ -amilāzes saturu, ja tiek selekcionēti jau ar augstāku šī fermenta saturu. Arī diastatiskā spēka rādītājs, kas raksturo fermentu spēju pārveidot cieti, iesala paraugos KIL un KIIL ir zemāks nekā plēkšņaino miežu iesala paraugos PR un PL, kas ir saskaņā ar Bhatti



(1996) pētījuma rezultātiem, kurā starpība ir 28–65%. Arī kopējo fermentu aktivitātes rādītājs VZ 45 °C neatbilst Pilzenes tipa iesala prasībām. Pārējie iegūto rādītāju neatbilstošie rezultāti tieši neietekmē pārcukurošanās procesu.

**3.10. tabula / Table 3.10**

**Iesalu fizikāli-ķīmiskie parametri / Physical-chemical parameters of malt**

Nr. No.	Rādītājs / Parameters	Mērvienība Units	Paraugs* / Sample				Norma <sup>29</sup> / Rate
			PR	PL	KIIL	KIL	
1.	Ekstraktvielas / Extract	%	81.0	80.9	81.5	82.7	80.0–83.0
2.	Filtrācijas laiks / Filtration time	min	20	45	45	50	15–60
3.	OBV / Protein	%	11.2	10.9	15.0	14.3	9.5–12.5
4.	Kolbaha indekss / Kolbah index	%	36	38	32	31	35–45
5.	Šķīstošais slāpekļis / Soluble nitrogen	%	0.65	0.68	0.77	0.72	0.55–0.75
6.	Viskozitāte / Viscosity	mPa.s	1.4	1.6	2.9	2.9	1.4–1.6
7.	VZ 45 °C Fermentu aktivitāte / Activity of enzymes	%	34.5	27.5	24.9	22.7	28.0–42.0
8.	β-glikāni / β-glucane	mg l <sup>-1</sup>	145	438	697	680	0–220
9.	Brīvo aminoskābju slāpekļis / (FAN) Free amino nitrogen	mg l <sup>-1</sup>	136	149	161	152	130–190
10.	Diastatiskais spēks / Diastatic power	WK	272	249	218	229	250–350
11.	α-amilāze / α-amylase	DU	57	30	25	15	30–70
12.	Modifikācija / Modification	%	93	68	45	32	80–100

\*2012. gada raža / harvest of 2012. year

Vājo fermentu aktivitāti un to zemo kvantitatīvo saturu iespējams skaidrot ar iesala tehnoloģisko procesu nelabvēlīgo ietekmi uz kailgraudu miežu sastāvā esošajiem fermentiem. Kaltēšanas laikā kailgraudu miežu fermenti tieši tiek pakļauti karstā gaisa ietekmei, jo nav pasargāti ar grauda plēksni. Kaltējot augstās temperatūrās, tie, iespējams, daļēji inaktivējas. Mainot tehnoloģisko režīmu parametrus vai adoptējot iekārtu konstrukcijas un procesu norises, iespējams, var iegūt kailgraudu graudu miežu iesalu ar atbilstošām kvalitātes prasībām. Arī Bhatti (1996) apgalvo, ka no kailgraudu miežiem iespējams iegūt kvalitatīvu iesalu, tāpat kā no plēkšņaino miežu šķirnēm, kaltējot zaļiesalu augstākās temperatūrās un īsāku laiku vai izmantojot citas netradicionālas kaltēšanas metodes, piemēram, kaltēšanu infrasarkanajos staros.

<sup>29</sup> European brewery convention 18th standard malt, Issued by the Analysis Committee-November 2011  
[Skatīts: 12.08.2013] Pieejams / Available:  
<http://www.europeanbreweryconvention.org/PDF/AC%2018th%20EBC%20standard%20malt%20FV.pdf>

Izmantojot tradicionālo gaišā iesala gatavošanas tehnoloģiju netradicionāliem graudaugiem – kailgraudu iesalam –, nevar iegūt Pilzenes tipa iesalam atbilstošu kvalitāti. Bet kailgraudu miežu iesals satur paaugstinātu olbaltumvielu un  $\beta$ -glikānu saturu, kas ir pozitīvs rādītājs pārtikas iesalam maizes, konditorejas u.c. produktu ražošanā, jo paaugstina produkta uzturvērtību. Atrodot risinājumu kailgraudu miežu izmantošanai iesala un alus ražošanā, ir vairāki ieguvumi, no kuriem kā nozīmīgākais ir ekonomiskais izdevīgums. Kailgraudu mieži, pateicoties tam, ka nesatur apvalku, ātrāk uzsūc mitrumu un ļauj saīsināt iesala mērcēšanas un rasināšanas ilgumu, kā arī ātrāk samazinās mitruma saturs iesala kaltēšanas laikā, tādējādi saīsinot ražošanas ciklu (Bhatty, 1996; Agu *et al.*, 2009). Kailgraudu miežu iesals satur vairāk ekstraktvielu un cietes, kas nodrošina vairāk pārraudzējamās substances, līdz ar to lielāku produkta gala iznākumu. Kā arī nodrošina mazāku blakusproduktu – drabiņu – veidošanos, kuru utilizācija ir papildu izmaksas uzņēmumiem.

### **3.3.2. Iejavošanas un misas vārīšanas procesa ietekme uz kopējo fenolu saturu / *Influence of mashing and boiling to total phenolic content***

Fenolu savienojumi un antiradikālā aktivitāte miežos ievērojami atšķiras atkarībā no šķirnes un nozīmīgi palielinās iesala gatavošanas laikā (Lu *et al.*, 2007; Zhao *et al.*, 2008), kā rezultātā veidojas būtiskas atšķirības iesalos un to attiecīgajās misās (Zhao, Zhao, 2011).

Analizējamo iejāvu un misas vārījumu kopējo fenolu satura dinamika parādīta 3.12. attēlā, kur kvantitatīvās kopējo fenolu atšķirības ir būtiskas ( $p < 0,05$ ), bet izmaiņu tendence visos vārījumos ir ļoti līdzīga. Samazinot iejāvošanas procesa pH un palielinot iejāvošanas temperatūru, ir iespējams paaugstināt fenolu un citu savienojumu ekstrakciju šķīdumā (Briggs *et al.*, 1981).

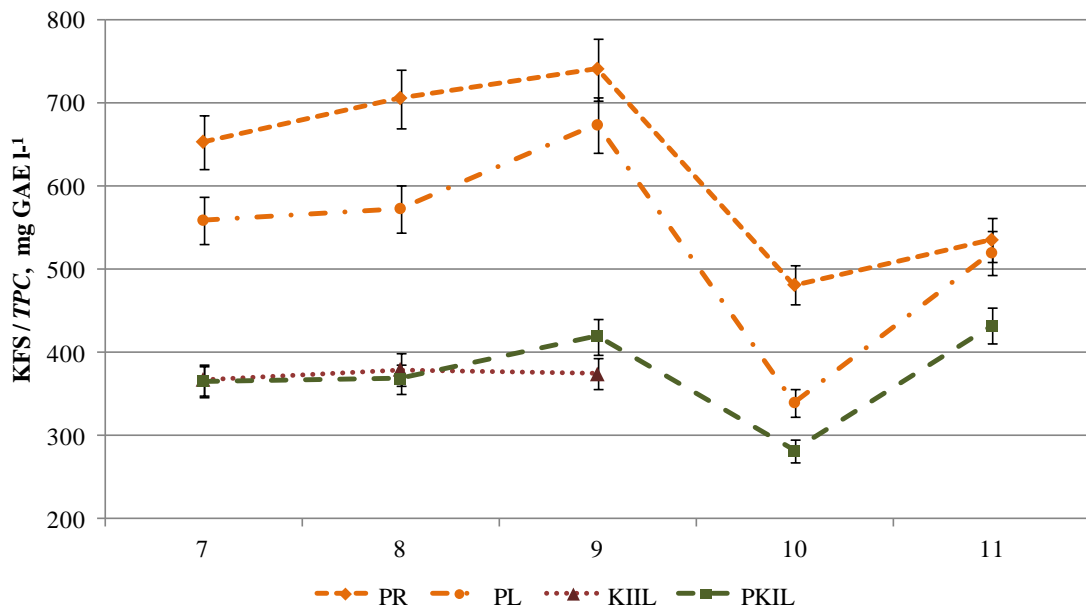
Iejāvošana ir pamatsolis cietes un olbaltumvielu sadalīšanai pārraudzējamās vielās, ko veic hidrolītiskie fermenti, kuri veidojas iesala gatavošanas laikā. Iesala gatavošanas laikā atbrīvojas fenolu savienojumi, kā arī veidojas jauni savienojumi, kuriem piemīt antioksidantu īpašības (Vanbeneden *et al.*, 2008b).

Arī šajā pētījumā novērotas būtiskas atšķirības starp dažādiem iesalu ( $p < 0,05$ ), iejāvas un misas paraugiem kopējo fenolu satura ziņā. To varēja prognozēt, jo fenolu saturs pētījumā izmantotajos iesala paraugos ir atšķirīgs, ko ietekmē ģenētika, apkārtējā vide un paša kultūrauga īpašības (Dvorakova *et al.*, 2008).

Kopējo fenolu saturs iejāvā palielinās pakāpeniski, paaugstinoties iejāvošanas temperatūrai līdz 78 °C. Palielinājumu var veicināt fenolu atbrīvošana no kompleksiem savienojumiem un izšķīšana, ko ietekmē hidrolītiskie fermenti un ekstrakcija ūdenī (Vanbeneden *et al.*, 2008b). Nozīmīgs fenolu savienojumu satura palielinājums iejāvošanas laikā ir novērots arī Pascoe, Ames (2003) un Fumi *et al.* (2011) pētījumos. Fumi *et al.* (2011) eksperimentos izmantoja kukurūzas piedevu (kā neiesala materiālu) un rezultātā ieguva paraugus, kuru kopējo fenolu saturs visos posmos ir zemāks nekā plēkšņaino miežu iesala iejāvas un misas paraugiem. Arī paraugi PKIL un KIIL, kas satur kailgraudu miežu iesalu ar zemu fermentu aktivitāti, visos tehnoloģiskajos etapos ir ar attiecīgi zemāku kopējo fenolu saturu nekā PL un PR paraugi.

Kopējo fenolu satura procentuālās izmaiņas iejāvošanas un misas vārīšanas laikā ir parādītas 3.13. attēlā. Tās dinamika visā iejāvošanas un misas gatavošanas laikā visiem paraugiem ir vienāda, bet izmaiņu intensitāte atšķirīga. Piemēram, iejāvas filtrācijas (etaps 9–10) laikā kopējā fenola satura samazinājuma atšķirības Fumi *et al.* (2011) skaidro šādi: paraugi filtrējas atšķirīgi, jo ir starpība iesala graudu daļiņu izmērā, misas viskozitātē un duļķainībā, kā arī olbaltumvielu saturā. Literatūrā ir

aprustīti dati par šo rādītāju ietekmi uz iejavas filtrācijas procesu (Evans *et al.*, 1998; Harmegnies *et al.*, 2006). Izņēmums konstatēts pēc pārcukurošanās pauzes (etapi 8–9), kad plēkšņaino miežu iejavām kopējo fenolu saturs palielinās: PR par 5%, PL par 17,5% un PKIL iejavai par 13,8%, taču kailgraudu miežu iejavā KIIL novērots pretējs efekts – kopējo fenolu samazinājums par 1,5%. Tas skaidrojams ar kailgraudu miežu zemo fermentu aktivitāti (3.3.1. apakšnodaļa). Eksperimenta laikā netika panākta kailgraudu iejavas pilnīga pārcukurošanās, analizējot ar jodometrisku metodi, līdz ar to 100% kailgraudu iesala iejavas KIIL paraugs tālākiem pētījumiem netika izmantots.



**Etapi / Steps:** 7 – Iejava / Mash 57 °C; 8 – Iejava / Mash 63 °C; 9 – Iejava / Mash 72 °C; 10 – Misa / Wort; 11 – Vārīta misa ar apiņiem / Boiling wort with hop

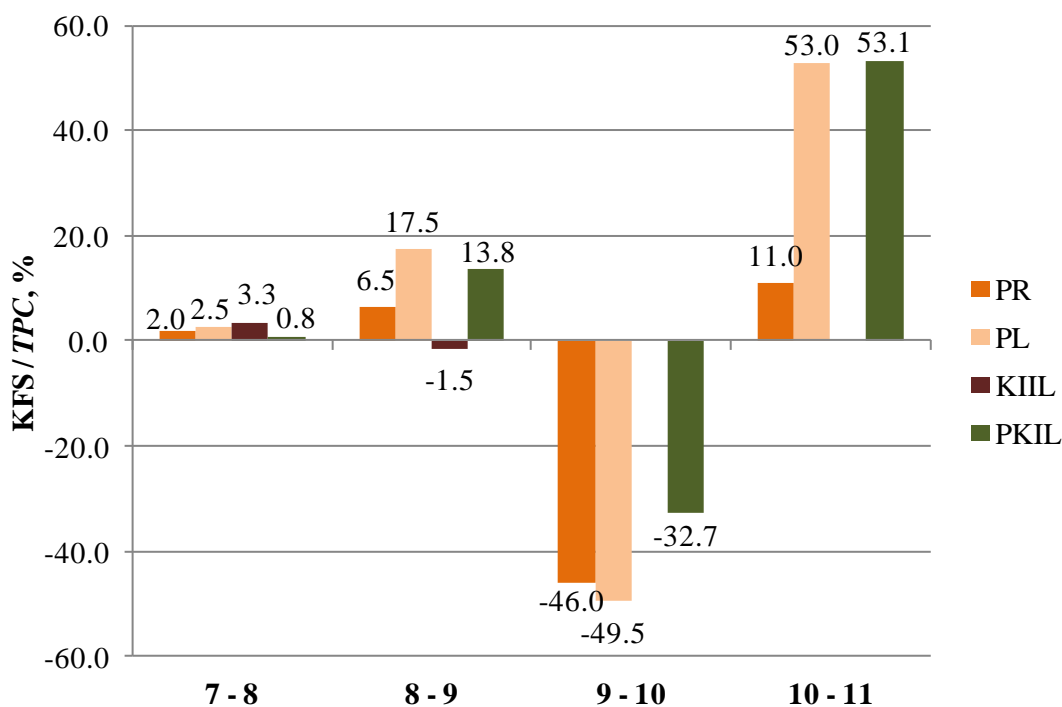
**3.12. att. Kopējo fenolu satura dinamika iejavošanas un misas vārīšanas laikā**  
**Fig. 3.12. Dynamics of total phenolic content during mashing and wort boiling, mg GAE l<sup>-1</sup>**

Arī Zhao, Zhao (2012), pētot miežu iejavas kopējo fenolu satura izmaiņas, ieguva līdzīgus rezultātus. Eksperimenta rezultāts ir saskaņā arī ar pētījumu, kurā kopējās fenolskābes paaugstinās agrīnos iejavošanas posmos un būtiski pazeminās, sekojot 72 °C temperatūrai iejavošanas procesa beigās (Szwajagier, 2009).

Būtisks kopējo fenolu satura samazinājums visos paraugos konstatēts pēc iejavas filtrācijas 78 °C temperatūrā, iegūstot misu. Oksidēšanās, sadalīšanās un strauja olbaltumvielu-polifenolu kompleksu veidošanās daļēji izskaidro kopējo fenolu satura kritumu augstās iejavošanas temperatūrās (Aron, Shellhammer, 2010). Tomēr jāņem vērā skalojamo ūdeņu pienesums iejavas filtrācijas laikā, kā rezultātā strauji palielinās ūdens un ekstraktvielu attiecība.

Misas vārīšanas laikā kopējo fenolu saturs būtiski palielinās ( $p < 0,05$ ), bet misas paraugi savā starpā atšķiras. Plēkšņaino miežu paraugiem PR un PL kopējo fenolu satura palielinājums misas vārīšanas laikā ir attiecīgi 11 un 53%, bet PKIL misas kopējo fenolu saturs palielinās par 53%. Izskaidrot šo nehomogēno uzvedību paraugos ir grūti, jo misas vārīšanas laikā vienlaicīgi notiek vairāki procesi: fenolu ekstrakcija no apiņiem, polifenolu-polifenolu un olbaltumvielu-polifenolu saišu veidošanās, polifenolu-polisaharīdu savienošanās, polimerizēto savienojumu nogulsnešanās, ūdens

ietvaice (Кунце, 2003; Fumi *et al.*, 2011). Šo reakciju intensitāte ir atkarīga no mazākumā esošo savienojumu kvantitātes – vitamīnu, purīnu, pirimidīnu utt. –, kā arī no neorganiskajiem savienojumiem, tādiem kā smago metālu savienojumi (Bamforth, 2011).



**Etapi / Steps:** 7 - 8 – Iejava / Mash 57-63 °C; 8 - 9 - Iejava / Mash 63-72 °C; 9 - 10 - Iejava 72 °C - Misa / Mash 72 °C – Wort; 10 - 11 – Misa – Vārīta mīsa ar apiņiem / Wort – Boiling wort with hop

**3.13. att. Kopējo fenolu satura izmaiņas iejavošanas un misas vārīšanas posmos**  
**Fig. 3.13. Changes of total phenolic content in steps of mashing and wort boiling, %**

Iejava ar augstāku kopējo fenolu saturu dod misu ar augstāku kopējo fenolu saturu (Zhao, Zhao, 2012). Būtisks ieguldījums kopējo fenolu satura palielinājumam šajā posmā noteikti ir arī apiņu pievienošanai, kura tiks apskatīta 3.3.5. apakšnodaļā.

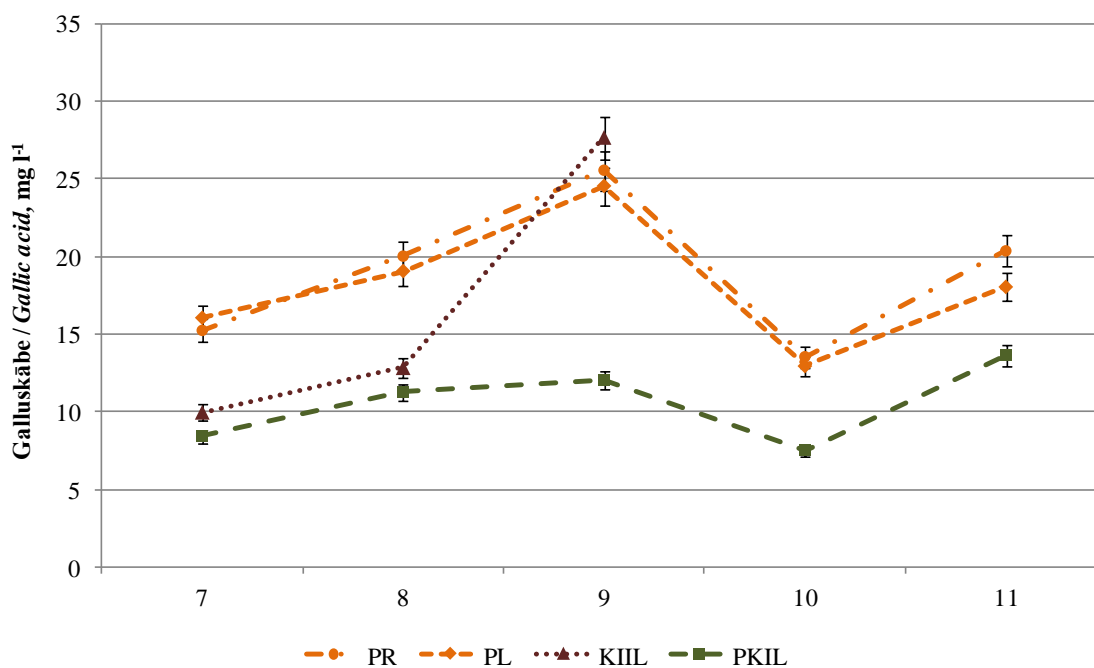
Novērtējot visa iejavošanas un misas vārīšanas cikla ietekmi uz kopējo fenolu satura dinamiku, var secināt, ka plēkšņaino miežu paraugiem PL un PR kopējais fenolu satura zudums ir 7 un 18% no sākotnējā satura. Turpretī PKIL iejavai kopējie fenoli visā ciklā palielinās par 18% salīdzinājumā ar sākotnējo saturu. Plēkšņaino miežu iesala iejavas un misas paraugi satur lielāku kopējo fenolu saturu visā ciklā nekā plēkšņaino un kailgraudu PKIL graudu miežu iesala iejavas un misas paraugs.

### 3.3.3. Iejavošanas un vārīšanas procesa ietekme uz atsevišķiem fenoliem / *Influence of mashing and boiling to individual phenols*

Priekšstats, ka fenolskābes ir viena no fenolu antioksidantu svarīgākajām grupām, ir pamatots ar ievērojamu skaitu pētījumu (Ghiselli *et al.*, 2000; Szwajgier, 2009; Tafulo *et al.*, 2010). Fenolskābēm ir svarīga loma misas un alus kopējo fenolu satura veidošanā, kas savukārt dod ievērojamu pienesumu antiradikālajā aktivitātē (Fantozzi *et al.*, 1998). Ar fenolskābēm bagāts alus var būt gatavots no misas, kas satur augstu fenolskābju saturu.

*Benzoskābes atvasinājumi.* Ne miežos, ne iesala paraugos netika identificēta galluskābe, taču visā iejavošanas un misas vārīšanas procesā tā ir dominējošā no benzoskābes atvasinājumiem visos pētāmajos paraugos. Galluskābes dinamika

iejavošanas un misas vārīšanas laikā visiem iejavas un misas paraugiem ir līdzīga (3.14.attēls). Ir atrasta vidēji cieša korelācija ( $r=0,607$ ) starp kopējo fenolu saturu un pētāmo benzoscābes atvasinājumu saturu (tajā skaitā – vanilīnskābe, ceriņskābe un *p*-hidroksibenzoscābe) visiem paraugiem iejavošanas laikā. Ir pamats uzskatīt, ka galluskābe kā dominējošā no benzoscābes atvasinājumiem nozīmīgi ietekmē kopējā fenolu satura dinamiku. Plēkšņaino miežu iesala iejavas un misas paraugi satur būtiski ( $p<0,05$ ) vairāk galluskābes nekā PKIL iejavas un misas paraugs. Kailgraudu miežu iesala KIIL ievāvā pēc dekstrīnu pauzes 63 °C temperatūrā ir būtiski lielāks galluskābes saturs ( $p<0,05$ ).



**Etapi / Steps:** 7 – Iejava / Mash 57 °C; 8 – Iejava / Mash 63 °C; 9 – Iejava / Mash 72 °C; 10 – Misa / Wort; 11 – Vārīta misa ar apiņiem / Boiling wort with hop

**3.14. att. Galluskābes dinamika iejavošanas un misas vārīšanas laikā /**  
**Fig. 3.14. Dynamics of gallic acid during mashing and wort boiling, mg l<sup>-1</sup>**

Kvantitatīvi mazāk pārstāvēto benzoscābes atvasinājumu, kā vanilīnskābes, ceriņskābes un *p*-hidroksibenzoscābes, izmaiņas iejavošanas un misas vārīšanas laikā apkopotas 3.11. tabulā. *p*-hidroksibenzoscābe augstākā koncentrācijā konstatēta iejavošanas procesa sākumposmā (Szwajgier, Bancarzewska, 2011). Pētījumā iegūtie rezultāti ir saskaņā ar iepriekšminēto. Visos analizētajos paraugos *p*-hidroksibenzoscābe sākotnēji ir vairāk un procesa laikā tās saturs samazinās par 66% PR paraugam, 38% PL paraugam un 85% PKIL paraugam.

Atsevišķas fenolskābes samazinās alus gatavošanas procesa laikā, bet vanilīnskābe paliek gandrīz nemainīga līdz procesa beigām (Szwajgier, 2009). Plēkšņaino miežu iesala iejavas paraugos PR un PL iejavošanas laikā vanilīnskābes saturs palielinās. Un, lai arī tā strauji samazinās pirms misas vārīšanas, gala rezultātā – gatavā misā tā būtiski neatšķiras ( $p>0,05$ ) no sākotnējā satura misas paraugā PL – 0,128 un PR – 0,454 mg l<sup>-1</sup>.

Savukārt ceriņskābe kvantitatīvi augstāko vērtību paraugu PR un PL ievāvās uzrāda nevārītā misā (10. etaps), bet PKIL iejavas paraugs – jau vārītā misā ar apiņiem (11. etaps).

3.11. tabula / Table 3.11

Benzoskābes atvasinājumu izmaiņas iejavošanas un misas vārīšanas laikā /  
*Changes of derivatives of benzoic acids during mashing and wort boiling, mg l<sup>-1</sup>*

Viela / Matter, mg l <sup>-1</sup>	Paraugs Sample	Etapu Nr. / No. of step				
		7	8	9	10	11
<i>p</i> -hidroksibenzoskābe / <i>p</i> -hydroxybenzoic acid	PR	0.576 ± 0.044	0.550 ± 0.017	0.280 ± 0.020	0.180 ± 0.013	0.194 ± 0.014
	PL	0.337 ± 0.038	0.431 ± 0.019*	0.378 ± 0.002	0.215 ± 0.015	0.210 ± 0.000
	KIIL	0.113 ± 0.003	0.699 ± 0.022	0.057 ± 0.002	-***	–
	PKIL	0.327 ± 0.008	0.339 ± 0.010	0.268 ± 0.004	0.124 ± 0.004	0.047 ± 0.002
Ceriņskābe / Syringic acid	PR	0.233 ± 0.010	0.471 ± 0.010	0.757 ± 0.046	0.800 ± 0.010	0.104 ± 0.007
	PL	0.233 ± 0.010	0.489 ± 0.001	0.513 ± 0.025	0.630 ± 0.070	0.090 ± 0.001
	KIIL	0.189 ± 0.004	0.256 ± 0.007	0.043 ± 0.003	–	–
	PKIL	0.146 ± 0.001	0.310 ± 0.010	0.480 ± 0.001	0.117 ± 0.008	0.400 ± 0.001
Vanilīnskābe / Vanillic acid	PR	0.335 ± 0.001	0.646 ± 0.001	1.003 ± 0.003	0.289 ± 0.007	0.454 ± 0.039
	PL	0.134 ± 0.001	0.347 ± 0.001	0.375 ± 0.005	0.061 ± 0.003	0.128 ± 0.001
	KIIL	0.223 ± 0.003	0.279 ± 0.005	0.709 ± 0.010	–	–
	PKIL	0.313 ± 0.014	0.397 ± 0.014	0.187 ± 0.003	0.124 ± 0.004	0.265 ± 0.005
Benzoskābes atvasinājumu summa** / Sum of te derivatives of benzoic acid, mg l <sup>-1</sup>	PR	16.374	21.677	27.583	14.802	20.082
	PL	16.748	20.319	25.798	13.837	18.457
	KIIL	10.480	14.061	28.463	–	–
	PKIL	9.196	12.303	12.550	7.886	13.968

**Ētapi / Steps:** 7 – Iejava / Mash 57 °C; 8 – Iejava / Mash 63 °C; 9 – Iejava / Mash 72 °C; 10 – Misa / Wort; 11 – Vārīta misa ar apiņiem / Boiling wort with hop

\*augstākā koncentrācija iejavošanas un misas vārīšanas laikā / superior concentration during mashing and wort boiling;

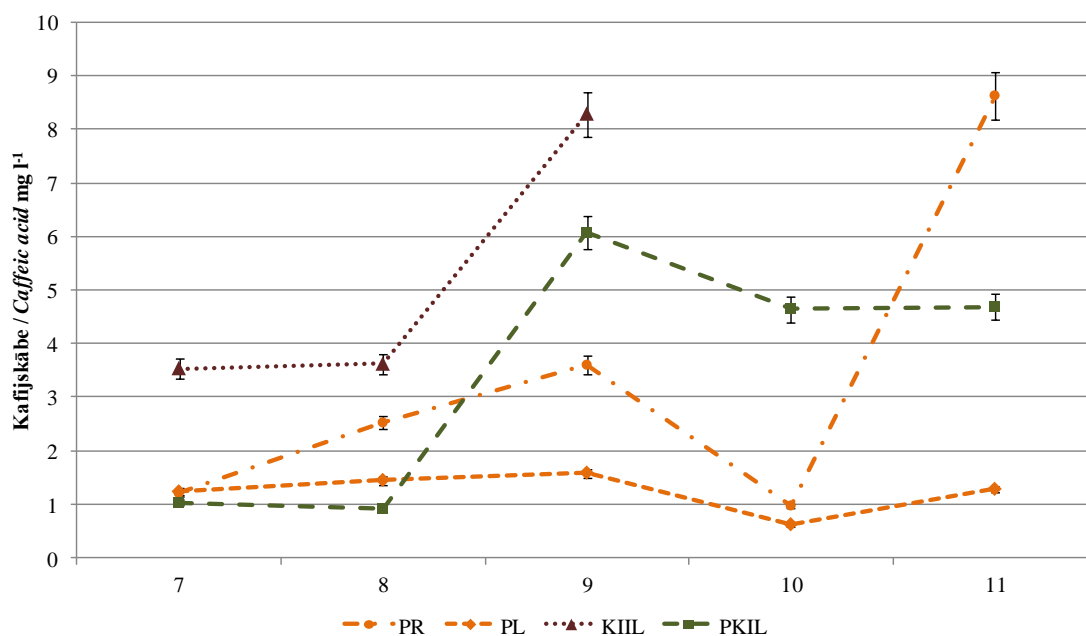
\*\* ieskaitot galluskābi / including gallic acid;

\*\*\*pārcukurošanās problēmu dēļ KIIL paraugs tālāk netika analizēts / KIIL sample not analysed on account of saccaryfication problem;

Mazākumā esošo benzoskābes atvasinājumu saturs visā iejavošanas un misas vārīšanas laikā ir samazinājies salīdzinājumā ar iejavošanas sākumu, izņemot ceriņskābi PKIL paraugam un vaniļnskābi PR paraugam. Taču dominējošā benzoskābes atvasinājuma – galluskābes – ietekmē iejavošanas un misas vārīšanas laikā šīs grupas fenolu kopskaits palielinās: PR paraugam no 16,37 līdz 20,08 mg l<sup>-1</sup>, PL paraugam no 16,75 līdz 18,46 mg l<sup>-1</sup> un PKIL paraugam no 9,20 līdz 13,99 mg l<sup>-1</sup>.

**Kanēļskābes atvasinājumi.** Kanēļskābes atvasinājumi raksturojas ar lielāku antiradikālo aktivitāti nekā benzoskābes atvasinājumi (Holtekjolen *et al.*, 2006), tāpēc šī grupa uzskatāma par svarīgāku kvalitātes rādītāju miežu, iesala, misas un alus antioksidatīvajā novērtējumā. No kanēļskābes atvasinājumiem kafijskābe un ferulskābe konstatēta nozīmīgā daudzumā gan iejavas, gan misas paraugos. Saskaņā ar Cuvelier *et al.* (1992) pētījumiem kafijskābei, esterificējoties ar hīnskābi (veidojas hlorogēnskābe), samazinās tās antiradikālā aktivitāte, bet Szwajgier (2009) savā pētījumā ieguvis pretēju rezultātu.

Pēc Szwajgier (2009), pētījuma kafijskābes izmaiņas misas vārīšanas laikā ir nenozīmīgas. Dotā pētījuma rezultāti šajā posmā nav viennozīmīgi (3.15. attēls). Divi no analizējamiem paraugiem – PL un PKIL – apstiprina iepriekšminēto apgalvojumu, ka kafijskābes izmaiņas misas vārīšanas laikā ir nelielas, taču paraugā PR ir novērojams būtisks tās satura palielinājums misas vārīšanas laikā, ko varētu skaidrot ar siltuma apmaiņas procesu atšķirībām laboratorijas apstākļos, ilgāku misas ietvaices laiku, kā arī parauga daudzumu salīdzinājumā ar laboratorijā sagatavotajiem paraugiem. Tā kā ir zināms, ka kafijskābe kopā ar hīnskābi veido hlorogēnskābi, tad kafijskābe var ietekmēt hlorogēnskābes dinamiku iejavošanas un misas vārīšanas laikā. Dotajā pētījumā visi analizējamie paraugi apstiprina šo hipotēzi. Hlorogēnskābe, tāpat kā kafijskābe, vislielākajā koncentrācijā konstatēta pēc apcukurošanās pauzes 72 °C temperatūrā (9. etaps) un nedaudz tās saturs paaugstinās misas vārīšanas laikā (11. etaps).



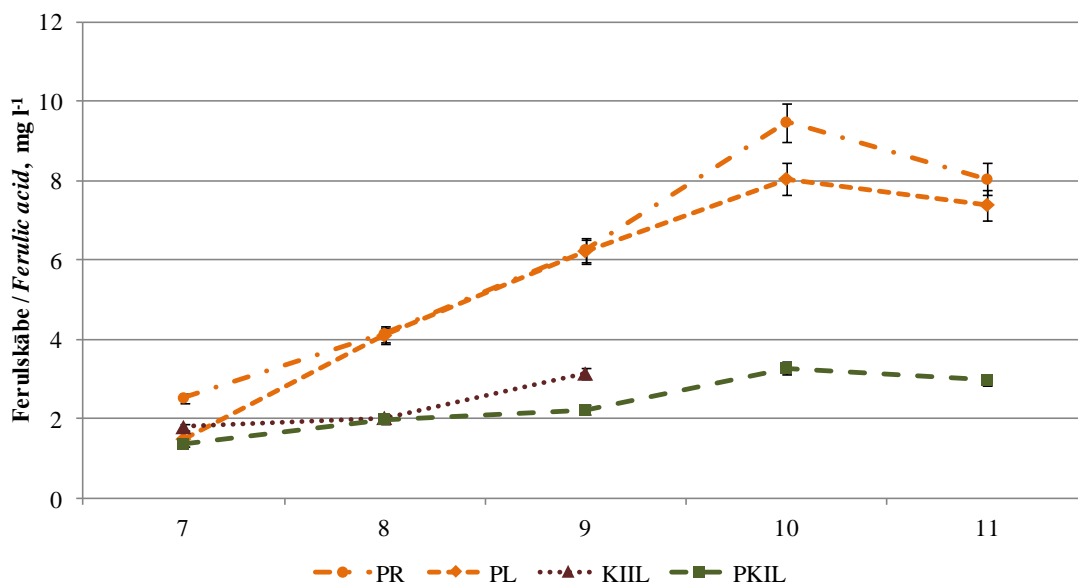
**Etapi / Steps :** 7 – Iejava / Mash 57 °C; 8 – Iejava / Mash 63 °C; 9 – Iejava / Mash 72 °C; 10 – Misa / Wort; 11 – Vārīta misa ar apiņiem / Boiling wort with hop

**3.15. att. Kafijskābes dinamika iejavošanas un misas vārīšanas laikā /**  
**Fig. 3.15. Dynamics of caffeic acid during mashing and wort boiling, mg l<sup>-1</sup>**

Vairāki pētījumi norāda, ka kafijskābe un hlorogēnskābe patiešām ir ļoti efektīvi antioksidanti dažādās oksidēšanās sistēmās (Moon, Terao, 1998; Natella *et al.*, 1999). Arī šajā pētījumā veiktie eksperimenti uzrāda kafijskābes nozīmīgo spēju saistīt brīvos radikāļus (3.1.3. nodaļa). Pēc citu autoru pētījumiem, visizplatītākā fenolskābe misā ir ferulskābe un *p*-kumarīnskābe (gan brīvā, gan hidrolizētā formā), kurām pēc kvantitātes seko kafijskābe un hlorogēnskābe (Naczka, Shahidi, 2004; Nardini *et al.*, 2006; Dvorakova *et al.*, 2007). Pēc dotā pētījuma rezultātiem, ferulskābe iejavošanas un misas vārīšanas laikā kvantitatīvi konkurē ar kafijskābi, katehīniem un ir otrā dominējošā fenolskābe aiz galluskābes. Taču kvalitatīvi, pēc antiradikālās aktivitātes ranžējuma salīdzinot ar citiem analizētajiem fenoliem, tā ir tikai sestā (3.5. tabula). Visos iejavas un misas paraugos ferulskābe ir viena no dominējošajām skābēm, un tās izmaiņu dinamika visos paraugos arī ir līdzīga, bet tās saturs ir atšķirīgs dažādu veidu miežu iejavās (3.16. attēls).

Kailgraudu miežu iesala KIIL un PKIL iejavā ferulskābes saturs visos posmos ir mazāks nekā plēkšņaino miežu iesala PR un PL iejavu un misas paraugos. Ferulskābes diapozons dažādos misas paraugos var būt ļoti liels, kas skaidrojams ar iesala un ūdens attiecību un dažādām iesala partijām (Szwajgier, Bancarzewska, 2011).

Visā iejavošanas laikā ferulskābes saturs plēkšņaino miežu iesala iejavās var palielināties līdz pat 275%, PKIL iejavā līdz 142%, bet kailgraudu miežu iesala iejavā par 75%. Pēc Szwajgier, Bancarzewska (2011) datiem, ferulskābe būtiski samazinās misas vārīšanās laikā, taču dotais ferulskābes satura samazinājums, kas PR misai ir 15%, PL misai 8% un PKIL misai 9%, pret ferulskābes satura palielinājumu iejavošanas laikā ir niecīgs.



**Etapi / Steps:** 7 – Iejava / Mash 57 °C; 8 – Iejava / Mash 63 °C; 9 – Iejava / Mash 72 °C; 10 – Misa / Wort; 11 – Vārīta misa ar apiņiem / Boiling wort with hop

**3.16. att. Ferulskābes dinamika iejavošanas un misas vārīšanas laikā /**  
**Fig. 3.16. Dynamics of ferulic acid during mashing and wort boiling, mg l<sup>-1</sup>**

Ferulskābe un sinapīnskābe ir ļoti līdzīgas pēc struktūras, tāpēc var traucēt viena otras identifikācijai (Venbeneden *et al.*, 2006), tādēļ, iespējams, vairākos iejavošanas posmos tā netika identificēta. Sinapīnskābes un citu minoro kanēļskābes atvasinājumu dinamika iejavošanas un misas vārīšanas laikā atspoguļotas 3.12. tabulā.



Sinapīnskābes izmaiņas visā iejavošanas un misas vārīšanas posmā ir nenozīmīgas, taču tās, kā arī citu minoro fenolu antiradikālā aktivitāte ir lielāka attiecībā pret to kvantitatīvo daudzumu (Szwajgier, 2009).

Iepriekšminētais attiecas arī uz *p*-kumarīnskābi. Sinapīnskābe ir vienīgā no mazākumā esošām fenolskābēm, kuras kvantitatīvais saturs palielinās misas vārīšanas laikā.

PL misā tās vārīšanas laikā ar apiņiem *p*-kumarīnskābes saturs palielinājās par 23%, bet PKIL misā – par 33%, kas sakrīt arī ar Szwajgier, Bancarzewska (2011) pētījumiem. PKIL ievajā augstāks *p*-kumarīnskābes saturs (0,950 mg l<sup>-1</sup>) konstatēts iejavošanas sākumā pēc olbatumvielu pauzes 57 °C temperatūrā (7. etaps).

Fenolskābju saturs gatavā alū lielākoties ir atkarīgs no to ekstrakcijas pakāpes iejavošanas laikā. Iejavošanas process īpaši palielina kanēļskābes atvasinājumu saturu, jo atbrīvo iepriekš neekstrahējamus savienojumus (Naczka, Shahidi, 2004b).

**3.12. tabula / Table 3.12**

**Kanēļskābes atvasinājumu izmaiņas iejavošanas un misas vārīšanas laikā /  
Changes of cinnamic acid derivatives during mashing and wort boiling, mg l<sup>-1</sup>**

Viela / Matter, mg l <sup>-1</sup>	Paraugs Sample	Etapu Nr. / No. of step				
		7	8	9	10	11
Hlorogēnskābe / Chlorogenic acid	PR	0.592 ± 0.016	0.715 ± 0.005	1.753 ± 0.017*	0.670 ± 0.030	0.975 ± 0.012
	PL	0.273 ± 0.020	0.460 ± 0.020	1.237 ± 0.013	0.334 ± 0.016	0.716 ± 0.026
	KIIL	1.112 ± 0.004	1.258 ± 0.037	1.673 ± 0.018	-***	–
	PKIL	0.351 ± 0.001	0.536 ± 0.036	0.785 ± 0.005	0.702 ± 0.002	0.732 ± 0.032
<i>p</i> -kumarīnskābe / <i>p</i> -cumaric acid	PR	2.156 ± 0.036	2.615 ± 0.012	2.762 ± 0.021	1.697 ± 0.048	1.722 ± 0.193
	PL	1.683 ± 0.017	1.827 ± 0.124	2.501 ± 0.059	1.624 ± 0.074	1.996 ± 0.074
	KIIL	0.497 ± 0.008	0.366 ± 0.029	0.498 ± 0.043	–	–
	PKIL	0.950 ± 0.050	0.245 ± 0.004	0.403 ± 0.008	0.527 ± 0.010	0.703 ± 0.003
Sinapīnskābe / Sinapic acid	PR	ni*****	0.020 ± 0.001	0.054 ± 0.001	0.031 ± 0.001	0.064 ± 0.005
	PL	ni	0.025 ± 0.005	0.053 ± 0.001	0.029 ± 0.001	0.060 ± 0.002
	KIIL	ni	ni	ni	–	–
	PKIL	ni	ni	0.013 ± 0.001	ni	0.030 ± 0.001

3.12. tabulas nobeigums / *The end of the Table 3.12*

Viela / Matter, mg l <sup>-1</sup>	Paraugs Sample	Etapu Nr. / No. of step				
		7	8	9	10	11
Kanēlskābes atvasinājumu summa** / Sum of the derivatives of cinnamic acid, mg l <sup>-1</sup>	PR	6.470	10.011	14.423	12.837	11.382
	PL	4.670	7.852	11.590	10.643	11.435
	KIIL	6.929	4.259	13.592	–	–
	PKIL	3.687	3.427	9.499	13.784	7.127

**Etapi / Steps:** 7 – Iejava / Mash 57 °C; 8 – Iejava / Mash 63 °C; 9 – Iejava / Mash 72 °C; 10 – Misa / Wort; 11 – Vārīta misa ar apiņiem / Boiling wort with hop

\*augstākā koncentrācija iejavošanas un misas vārīšanas laikā / superior concentration during mashing and wort boiling

\*\*ieskaitot kafijskābi un ferulskābi / including caffeic and ferulic acids

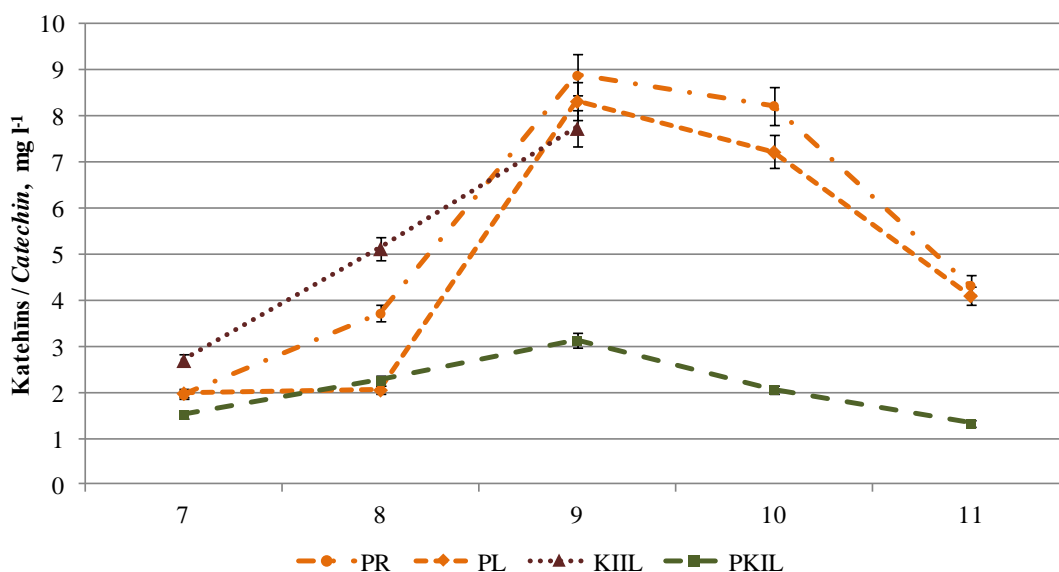
\*\*\*pārcukurošanās problēmu dēļ KIIL paraugs tālāk netika analizēts / KIIL sample not analysed on account of saccharification problem;

\*\*\*\*ni – nav identificēts / not identified

*Flavanoli.* Trešā svarīgākā fenolu savienojumu grupa, kas pārstāvēta iesalā un alū, ir flavanoli, no kuriem dominējošie ir monomēru formā sastopamie katehīni (3.17. attēls). Iejavošanas laikā līdz ar temperatūras paaugstināšanos palielinās arī katehīnu saturs visos paraugos, bet pēc apcukurošanās pauzes 72 °C temperatūrā (9. etaps) un iejavas filtrācijas to saturs sāk samazināties visos paraugos.

Tējas epikatehīni ir stabili, ja tos pakļauj ilgstošai karsēšanai (Jākobsone, 2008). Šajā pētījumā alus epikatehīnu stabilitāte misas vārīšanas laikā nav novērota. Rezultāti parāda, ka PL misai epikatehīnu saturs samazinās gandrīz piecas reizes, PR paraugam misas vārīšanas laikā tā saturs samazinās vairāk nekā trīs reizes, bet PKIL misā pēc vārīšanas epikatehīni vispār netika identificēti (3.10. tabula). Pastāv vispārējs uzskats, ka olbaltumvielas un polifenoli ir atbildīgi par nebioloģiskas izcelsmes nogulšņu veidošanos alū. Proantocijanidīns, katehīni un epikatehīni oksidēšanās rezultātā nozīmīgi ietekmē alus nogulšņu veidošanos (Kaneda *et al.*, 1990; Bamforth *et al.*, 1993). Var pieļaut, ka arī misas vārīšanas laikā, kad koagulē nozīmīgs olbaltumvielu daudzums, veidojot ar tām kompleksus savienojumus, tiek izgulsnēts arī nozīmīgs epikatehīnu un katehīnu daudzums. Kā atspoguļots 3.17. attēlā, katehīnu samazinājums misas vārīšanas laikā ir būtisks visos paraugos ( $p < 0,05$ ).

Plēkšņaino miežu iesala PR un PL misas paraugiem katehīnu satura samazinājums ir lielāks un ir attiecīgi 43 un 47%, bet PKIL misai tas ir 35%. Bet visā iejavošanas procesā plēkšņaino miežu paraugam PR katehīnu saturs palielinās par 122%, PL paraugam par 107%, bet PKIL paraugam samazinās par 12% salīdzinājumā ar sākotnējo saturu 7. etapā.



**Etapi / Steps:** 7 – Iejava / Mash 57 °C; 8 – Iejava / Mash 63 °C; 9 – Iejava / Mash 72 °C; 10 – Misa / Wort; 11 – Vārīta misa ar apiņiem / Boiling wort with hop

**3.17. att. Katehīnu dinamika iejavošanas un misas vārīšanas laikā / Fig. 3.17. Dynamics of catechins during mashing and wort boiling, mg l<sup>-1</sup>**

**3.13. tabula / Table 3.13**

**Flavanolu izmaiņas iejavošanas un misas vārīšanas laikā / Changes of flavanols during mashing and wort boiling, mg l<sup>-1</sup>**

Viela Matter mg l <sup>-1</sup>	Paraugs Sample	Etapu Nr. / No. of step				
		7	8	9	10	11
Epikatehīni / Epicatechins	PR	0.347 ± 0.018	0.548 ± 0.016	0.681 ± 0.019*	0.586 ± 0.014	0.176 ± 0.022
	PL	0.399 ± 0.006	0.600 ± 0.026	0.799 ± 0.031	0.449 ± 0.001	0.095 ± 0.004
	KIIL	0.011 ± 0.001	0.055 ± 0.001	0.042 ± 0.002	-***	–
	PKIL	0.050 ± 0.001	0.091 ± 0.001	0.076 ± 0.006	0.033 ± 0.002	ni****
Flavanolu summa** / Sum of the flavanols, mg l <sup>-1</sup>	PR	2.293	4.266	9.563	8.811	4.498
	PL	2.381	2.656	9.119	7.669	4.195
	KIIL	2.710	5.182	7.780	–	–
	PKIL	1.563	2.350	3.197	2.087	1.327

**Etapi / Steps:** 7 – Iejava / Mash 57 °C; 8 – Iejava / Mash 63 °C; 9 – Iejava / Mash 72 °C; 10 – Misa / Wort; 11 – Vārīta misa ar apiņiem / Boiling wort with hop

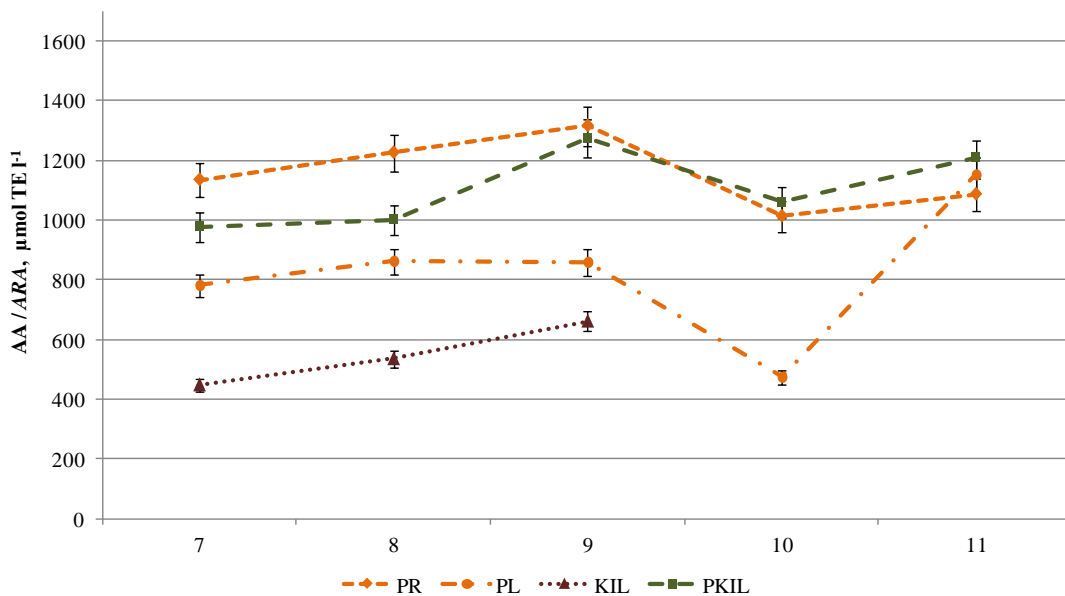
\*augstākā koncentrācija iejavošanas un misas vārīšanas laikā / superior concentration during mashing and wort boiling. \*\*ieskaitot katehīnus / including catechins

\*\*\*pārcukurošanās problēmu dēļ KIIL paraugs tālāk netika analizēts / KIIL sample not analysed on account of saccaryfication problem; \*\*\*\*ni – nav identificēts / not identified

Nav kopēju iejavošanas etapu, kur visi fenoli vienlaikus sasniegtu augstāko koncentrāciju. Tas skaidrojams ar fenolu piederību dažādām grupām (fenolskābes vai flavanoli), molekulas uzbūvi (mono- vai poli-), saišu veidiem, hidroksi- grupu atrašanās vietas fenolu gredzenā (Szwajagier, 2009).

### 3.3.4. Iejavošanas un misas vārīšanas procesa ietekme uz antiradikālo aktivitāti iejavā un misā / *Influence of mashing and boiling to antiradical activity of mush un wort*

Gan iesala veids, gan iejavošanas process ietekmē kopējo fenolu saturu un antiradikālās aktivitātes rādītājus misā. Zhao, Zhao (2012) savos pētījumos akcentē, ka antiradikālo aktivitāti misā no iesala ar zemu šo rādītāju var uzlabot ar izvēlēto iejavošanas procesa režīmu. Antiradikālā aktivitāte palielinās secīgi visā iejavošanas laikā, izņemot kailgraudu miežu iesala iejavu KIIL (3.18. attēls), un rezultāts ir saskaņā ar Pascoe, Ames (2003) pētījumu. Fenolu savienojumu atbrīvošana un Mailarda reakcijas produktu veidošanās var būt atbildīgi par antiradikālās aktivitātes paaugstināšanos iejavošanas laikā.



**Etapi / Steps:** 7 – Iejava / Mash 57 °C; 8 – Iejava / Mash 63 °C; 9 – Iejava / Mash 72 °C; 10 – Misa / Wort; 11 – Vārīta misa ar apiņiem / Boiling wort with hop

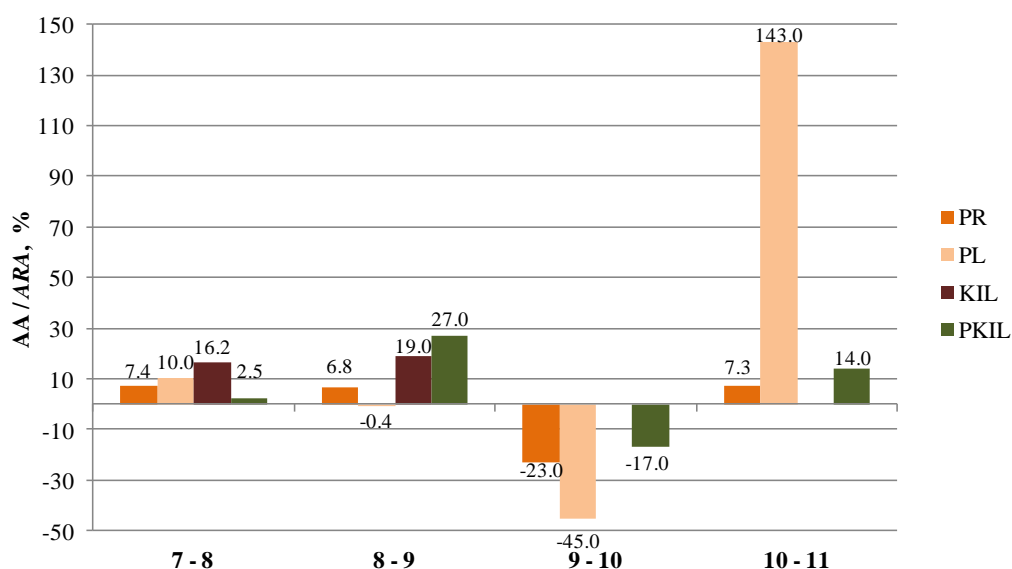
**3.18. att. Antiradikālās aktivitātes dinamika iejavošanas un misas vārīšanas laikā / Fig. 3.18. Dynamics of antiradical activity during mashing and wort boiling,  $\mu\text{mol TE l}^{-1}$**

Kamēr Mailarda reakcijas produkti un antiradikālā aktivitāte formējas līdz ar temperatūras paaugstināšanos iejavošanas laikā, kopējo fenolu saturs strauji samazinās fermentu inaktivēšanas laikā (Zhao, Zhao, 2011). Šajā pētījumā ir konstatēta vidēji cieša korelācija starp antiradikālo aktivitāti un kopējo fenolu saturu iejavošanas laikā  $R=0,553$  ( $p<0,01$ ).

Pēc pārcukurošanās pauzes 72 °C temperatūrā un iejavas filtrācijas novērojams straujš antiradikālās aktivitātes samazinājums visos paraugos, kas ir attiecīgi 17–45% plēkšņaino miežu iejavas paraugiem PR un PL un 17% PKIL iejavas paraugam (3.19. attēls), kas skaidrojams ar drabiņu skalojamo ūdeņu atšķaidīšanas pakāpi.

Savukārt antiradikālās aktivitātes paaugstināšanās par 7,3–143% plēkšņaino miežu PR un PL misai un 14% PKIL misai vārīšanas laikā ar apiņiem, pēc Vanbendena (2008b) domām ir uz ietvaices rēķina. Bet Zhao, Zhao (2012) ir izpētījuši, ka antiradikālā aktivitāte misas vārīšanas laikā viennozīmīgi palielinās pateicoties Mailarda reakcijas produktu veidošanās procesiem. Turklāt tumšajam alum, kas raksturojas ar lielāku Mailarda reakcijas produktu saturu, piemīt lielāka antiradikālā aktivitāte nekā *lager* tipa alum, respektīvi, arī attiecīgajām misām (Lugasi, 2003). Kaltētiem un dedzinātiem iesaliem arī ir lielāka antiradikālā aktivitāte, pateicoties Mailarda reakcijas produktiem (Samaras *et al.*, 2005).

Tādējādi fenolu savienojumi un Mailarda reakcijas produkti, kas atbrīvoti no iesala vai veidojas iejavošanas procesā, dod ieguldījumu iejavas un misas antiradikālajā aktivitātē. Paraleles ar antiradikālās aktivitātes paaugstināšanos misas vārīšanas laikā var vilkt arī ar galluskābes un kafijskābes satura palielinājumu šajā procesā, jo tās uzrādīja nozīmīgas radikāļu saistīšanas spējas, dodot lielāku antiradikālo aktivitāti misā. PKIL paraugam atsevišķo fenolu savienojumi nav augstākie salīdzinājumā ar PR un PL paraugu, bet antiradikālā aktivitāte visā iejavošanas un misas vārīšanas laikā ir augsta. PKIL parauga antiradikālās aktivitātes veidošanā lielāks ieguldījums, iespējams, ir Mailarda reakcijas produktiem nevis pašām fenolskābēm.



**Etapi / Steps:** 7 - 8 – Iejava / Mash 57-63 °C; 8 - 9 - Iejava / Mash 63-72 °C; 9 - 10 - Iejava 72 °C - Misa / Mash 72 °C – Wort; 10 - 11 – Misa – Vārīta misa ar apiņiem / Wort – Boiling wort with hop

**3.19. att. Antiradikālās aktivitātes izmaiņas iejavošanas un misas vārīšanas posmos**  
**Fig. 3.19. Changes of antiradical activity in steps of mashing and wort boiling, %**

Nozīmīgākās atsevišķu fenolu savstarpējās korelācijas iejavošanas un misas vārīšanas laikā apkopotas 3.14. tabulā paraugiem PR, PL un PKIL. Tā kā kailgraudu miežu iesala paraugs KIIL tika analizēts līdz devītajam apstrādes etapam, tad korelāciju aprēķinā tā iegūtie rezultāti netika iekļauti.

3.14. tabula / Table 3.14.

Korelācija starp arsevišķiem fenolu savienojumiem ievavā un misā /  
Correlation between individual phenols in mash and wort

Parametri, starp kuriem noteikta korelācija / Parameters between whomdetermined correlation		PR	PL	PKIL
p-hidroksibenzoskābe / <i>p-hydroxybenzoic acid</i>	Ferulskābe / <i>Ferulic acid</i>	-0.959*	-0.624	-0.883*
	Katehīni / <i>Catechins</i>	-0.722	nk	nk
	<i>p</i> -kumarīnskābe / <i>p-coumaric acid</i>	0.510	nk	nk
	Hlorogēnskābe / <i>Chlorogenic acid</i>	nk	nk	-0.623
	Sinapīnskābe / <i>Sinapic acid</i>	-0.806	nk	-0.673
	Vanilīnskābe / <i>Vanillic acid</i>	nk	0.859	0.556
	Epikatehīni / <i>Epicatechins</i>	nk	0.737	0.889*
	Kanēļskābes atvasinājumi / <i>Derivatives of cinnamic acid</i>	-0.837	nk	-0.760
Galluskābe / <i>Gallic acid</i>	Vanilīnskābe / <i>Vanillic acid</i>	0.938*	0.874	nk
	Hlorogēnskābe / <i>Chlorogenic acid</i>	0.879*	0.839*	nk
	<i>p</i> -kumarīnskābe / <i>p-coumaric acid</i>	0.682	0.940*	nk
	Sinapīnskābe / <i>Sinapic acid</i>	0.618	0.506	0.822
	Kafijskābe / <i>Caffeic acid</i>	nk	0.889*	nk
	Benzoskābes atvasinājumi / <i>Derivatives of benzoic acid</i>	0.997**	0.999**	0.995**
Katehīni / <i>Catechins</i>	Hlorogēnskābe / <i>Chlorogenic acid</i>	0.632	0.615	nk
	Epikatehīni / <i>Epicatechins</i>	0.685	nk	0.709
	Ferulskābe / <i>Ferulic acid</i>	0.699	0.720	nk
	Flavanoli / <i>Flavanols</i>	0.999**	0.997*	0.999**
	Sinapīnskābe / <i>Sinapic acid</i>	0.793	nk	0.566
	Hlorogēnskābe / <i>Chlorogenic acid</i>	nk	0.623	0.918*
	Benzoskābes atvasinājumi / <i>Derivatives of benzoic acid</i>	nk	0.896*	nk
	Kanēļskābes atvasinājumi / <i>Derivatives of cinnamic acid</i>	0.846	nk	0.980**
Ceriņskābe / <i>Siringic acid</i>	Epikatehīni / <i>Epicatechins</i>	0.938*	nk	nk
	Vanilīnskābe / <i>Vanillic acid</i>	nk	-0.682	0.574
	Benzoskābes atvasinājumi / <i>Derivatives of benzoic acid</i>	nk	-0.734	0.601
	Flavanoli / <i>Flavanols</i>	0.870	-0.745	-0.617
Vanilīnskābe / <i>Vanillic acid</i>	Hlorogēnskābe / <i>Chlorogenic acid</i>	0.883	0.623	-0.640
	Epikatehīni / <i>Epicatechins</i>	0.539	0.753	nk
	<i>p</i> -kumarīnskābe / <i>p-coumaric acid</i>	0.839	0.695	nk

3.14. tabulas nobeigums / *The end of the Table 3.14*

<b>Parametri, starp kuriem noteikta korelācija / Parameters between whom determined correlation</b>		<b>PR</b>	<b>PL</b>	<b>PKIL</b>
Vanilīnskābe / <i>Vanillic acid</i>	Benzoskābes atvasinājumi / <i>Derivatives of benzoic acid</i>	0.963**	0.888*	nk
Hlorogēnskābe / <i>Chlorogenic acid</i>	<i>p</i> -kumarīnskābe / <i>p-coumaric acid</i>	0.531	0.992**	nk
	Sinapīnskābe / <i>Sinapic acid</i>	0.674	0.766	0.581
	Benzoskābes atvasinājumi / <i>Derivatives of benzoic acid</i>	0.886*	0.879*	nk
	Kanēļskābes atvasinājumi / <i>Derivatives of cinnamic acid</i>	nk	0.659	0.920*
	Flavanoli / <i>Flavanols</i>	0.629	0.629	nk
	Flavanoli / <i>Flavanols</i>	0.719	nk	0.733
	Benzoskābes atvasinājumi / <i>Derivatives of benzoic acid</i>	0.728	0.928*	nk
Sinapīnskābe / <i>Sinapic acid</i>	Ferulskābe / <i>Ferulic acid</i>	0.688	0.776	nk
	Benzoskābes atvasinājumi / <i>Derivatives of benzoic acid</i>	0.579	nk	0.783
	Kanēļskābes atvasinājumi / <i>Derivatives of cinnamic acid</i>	0.969**	0.924*	0.589
	Flavanoli / <i>Flavanols</i>	0.518	0.532	nk
Ferulskābe / <i>Ferulic acid</i>	Kanēļskābes atvasinājumi / <i>Derivatives of cinnamic acid</i>	0.755	0.937*	0.796
	Flavanoli / <i>Flavanols</i>	0.671	0.680	nk

\* $p < 0,05$ ; \*\* $p < 0,01$ ; \*\*\*nk – nav konstatēta / *not established*

Kā redzams 3.14. tabulā, tad ir konstatēta ļoti cieša vai cieša korelācija starp galluskābi un benzoskābes atvasinājumu grupu, katehīnu un flavanolu grupu, kā arī starp ferulskābi un kafijskābi (izņemot PL paraugu), un kanēļskābes atvasinājumu grupu visos paraugos. Šī korelācija ļauj secināt, ka katras grupas dominējošās fenolskābes vai flavanols nosaka šīs grupas izmaiņu dinamiku iejavošanas un misas vārīšanas laikā.

Izteikti negatīva korelācija konstatēta starp *p*-hidroksibenzoskābi un ferulskābi, kas liecina par abu grupu atšķirīgajām īpašībām.

3.15. tabulā apkopotas fenolu savienojumu grupu un atsevišķo fenolu korelācijas ar kopējo fenolu saturu.

**3.15. tabula / Table 3.15**

**Korelācijas starp kopējo fenolu saturu un atsevišķiem fenolu savienojumiem iejavā un misā / Correlation between total phenolic content and individual phenols in mash and wort**

<b>Parametrs, ar kuru korelē / Parameter, with whom correlate</b>	<b>PR</b>	<b>PL</b>	<b>PKIL</b>
Antiradikālā aktivitāte / <i>Antiradical activity</i>	0.956*	0.581	0.633
<i>p</i> -hidroksibenzoskābe / <i>p-hydroxybenzoic acid</i>	0.616	0.722	nk
Sinapīnskābe / <i>Sinapic acid</i>	nk***	nk	0.773
Galluskābe / <i>Gallic acid</i>	0.663	0.904*	0.683
Kafijskābe / <i>Caffeic acid</i>	nk	0.974**	0.885
Vanilīnskābe / <i>Vanillic acid</i>	0.776	0.816	nk

3.15. tabulas nobeigums / *The end of the Table 3.15*

<b>Parametrs, ar kuru korelē / Parameter, with whom correlate</b>	<b>PR</b>	<b>PL</b>	<b>PKIL</b>
Hlorogēnskābe / <i>Chlorogenic acid</i>	nk	0.654	0.849
p-kumarīnskābe / <i>p-coumaric acid</i>	0.970**	0.745	nk
Benzoskābes atvasinājumi / <i>Derivatives of benzoic acid</i>	0.699	0.913	0.613

\*p&lt;0,05

\*\*p&lt;0,01

\*\*\*nk – nav konstatēta / *not established*

Paraugš PL uzrāda ciešu, bet paraugi PR un PKIL vidēji ciešu korelāciju starp kopējo fenolu saturu un benzoskābes atvasinājumu grupu. Tātad, neskatoties uz to, ka kanēļskābes atvasinājumi tiek raksturoti kā spēcīgāki antioksidanti, tieši benzoskābes atvasinājumu grupas pārstāvji ietekmē kopējo fenolu satura dinamiku analizējamajos paraugos. Kanēļskābes atvasinājumi korelē ar kopējo fenolu saturu tikai PKIL paraugā, bet flavanoli neveido šādu korelāciju. Tāpat kā kopējo fenolu saturs arī antiradikālā aktivitāte visos paraugos korelē ar benzoskābes atvasinājumu grupas savienojumiem, un tikai PKIL paraugs uzrāda vidēji ciešu korelāciju ar kanēļskābes atvasinājumu grupas savienojumiem (3.13. tabula). Ir konstatēta arī cieša un vidēji cieša korelācija starp antiradikālo aktivitāti un benzoskābes atvasinājumu grupas dominējošo fenolskābi – galluskābi –, kas, iespējams, dod ieguldījumu antiradikālās aktivitātes veidošanā iejavošanas un misas vārīšanas laikā.

Pētījumā ir konstatēta vidēji cieša korelācija starp antiradikālo aktivitāti un kopējo fenolu saturu iejavošanas un misas vārīšanas laikā PL un PKIL iejavai un misai (3.15. un 3.16. tabulas) un ļoti cieša korelācija PR iejavas un misas paraugam. Arī Zhao, Zhao, (2012) savā pētījumā ir konstatējis ciešu korelāciju starp šiem rādītājiem, bet nav konstatējis korelāciju starp galluskābi, kopējo fenolu saturu un antiradikālo aktivitāti.

3.16. tabula / *Table 3.16*

**Korelācija starp antiradikālo aktivitāti un fenolu savienojumiem iejavā un misā /  
*Correlation between antiradical activity and individual phenols in mash and wort***

<b>Parametrs, ar kuru korelē / Parameter, with s whom correlate</b>	<b>PR</b>	<b>PL</b>	<b>PKIL</b>
Kopējo fenolu saturs / <i>Total phenolic content</i>	0.956*	0.581	0.633
Sinapīnskābe / <i>Sinapic acid</i>	nk***	0.519	0.773
Galluskābe / <i>Gallic acid</i>	0.839	0.515	0.683
Kafijskābe / <i>Caffeic acid</i>	nk	0.700	0.885
Vanilīnskābe / <i>Vanillic acid</i>	0.927*	nk	nk
Hlorogēnskābe / <i>Chlorogenic acid</i>	0.669	nk	0.849
p-kumarīnskābe / <i>p-coumaric acid</i>	0.963**	nk	nk
Benzoskābes atvasinājumi / <i>Derivatives of benzoic acid</i>	0.870	0.503	0.613
Kanēļskābes atvasinājumi / <i>Derivatives of cinnamic acid</i>	nk	nk	0.820

\*p&lt;0,05

\*\*p&lt;0,01

\*\*\*nk – nav konstatēta / *not established*



Korelācijas starp iesala un attiecīgās misas antiradikālo aktivitāti un kopējo fenolu saturu nav pilnīgi izskaidrota (Zhao, Zhao, 2012). Ja var secināt, ka kopējo fenolu saturu ieviešanas un misas vārīšanas laikā ietekmē tieši benzoskābes atvasinājumi, tad antiradikālās aktivitātes veidošanā viennozīmīgi to apgalvot nevar, jo paraugā PKIL konstatēta vidēji cieša korelācija arī ar kanēlskābes atvasinājumiem.

### 3.3.5. Apiņu nozīme misas antioksidatīvo vielu veidošanā / *Part of hops in development of wort antioxidant substances*

Szwajgier, Bancarzewska (2011) uzskata, ka fenolskābju piensums līdz ar apiņu pievienošanu misā ir nenozīmīgs salīdzinājumā ar iesalā jau esošajām, tāpēc to klātbūtni neievēro. To apliecina arī citi pētījumi, kas, nosakot fenolskābes misā ieviešanas laikā un alū pēc desmit nedēļu uzglabāšanas, uzver, ka apiņu pievienošana būtiski neietekmē fenolskābju saturu (Pascoe, Ames, 2003).

Apiņu kopējo fenolu saturs var atšķirties līdz ar apiņu veidu un šķirni, bet vidēji tie satur 2310,8 mg GAE 100 g<sup>-1</sup> sausnas (Kahkonen *et al.*, 1999). Pētījumā izmantotie apiņi satur 4540,994 mg GAE 100 g<sup>-1</sup> sausnas kopējos fenolus, kas ir nozīmīgs saturs salīdzinājumā, piemēram, ar pētījumā izmantoto miežu paraugu kopējo fenolu saturu (113,87–227,95 mg GAE 100 g<sup>-1</sup> sausnas). Kā atspoguļots 3.17. tabulā atšķirības starp apiņotiem un neapiņotiem paraugiem nav nozīmīgas. Plēkšņaino miežu iesala misas paraugam PL starpība starp apiņotu vārītu misu un neapiņotu vārītu misu ir 2,6%, bet paraugam PKIL 3,2%. Apiņu fenoli labi saistās ar alū esošajām olbaltumvielām salīdzinājumā ar fenoliem, kas alū nonāk no iesala un misas intensīvas vārīšanas procesā (Naczka, Shahidi, 2004). Nenožīmīgās izmaiņas var skaidrot arī ar nelielo apiņu koncentrāciju, kas pēc receptūras tiek pievienoti misai – 0,1% no misas daudzuma.

3.17. tabula / Table 3.17

#### Kopējo fenolu saturs misā ar un bez apiņiem / *Total fenolic content in wort with and without hops, %*

Etapa Nr. / No. of step	PLa	PL	PKILa	PKIL
(10)* mg GAE l <sup>-1</sup>	339.49 ± 6.87	339.49 ± 6.87	281.72 ± 7.47	281.72 ± 7.47
(11) mg GAE l <sup>-1</sup>	519.39 ± 7.85	510.71 ± 3.93	431.42 ± 2.20	422.16 ± 9.26
Izmaiņas/ <i>Differences,</i> mg GAE l <sup>-1</sup>	179.89	171.22	149.70	140.44
Izmaiņas/ <i>Differences, %</i>	53.0	50.4	53.1	49.9

\**Etapi / Steps:* 10 – Misa / Wort; 11 – vārīta misa ar vai bez apiņiem / boiling wort with or without hop

Atsevišķo fenolu sastāva kvantitatīvais salīdzinājums pēc misas vārīšanas ar un bez apiņiem PL misai atspoguļots 2. pielikumā un PKIL misai – 3. pielikumā. Apiņu paraugā no pētījumā analizētajām fenolskābēm nav konstatēta galluskābe un ferulskābe, bet nozīmīgā daudzumā konstatēta kafijskābe 3,36 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas un katehīni 2,53 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnas. Arī Alekseeva *et al.*, (2004) apliecina nozīmīgu kafijskābes daudzumu apiņos. Pārējo fenolskābju kvantitāte ir <1 mg 100 g<sup>-1</sup> sausnā.

No PL misas paraugos esošiem fenoliem nozīmīgi atšķirīgi rezultāti konstatēti benzoskābes un sinapīnskābes satura izmaiņām apiņotā vai neapiņotā misas paraugā. Pārējie fenoli parāda līdzīgu izmaiņu tendenci misas vārīšanas laikā neatkarīgi no apiņu pievienošanas. No PKIL misas paraugos esošajiem fenoliem atšķirīgas tendences ir kafijskābei, ceriņskābei un sinapīnskābei.

Apiņu pievienošanas ietekme uz antiradikālo aktivitāti misas paraugos parādīta 3.18. tabulā. Atšķirībā no kopējo fenolu satura apiņu pievienošana ietekmē antiradikālo aktivitāti vārītā misā, jo PKIL parauga apiņotai misai antiradikālā aktivitāte pēc vārīšanas palielinās par 14,1%, bet neapiņotai misai samazinās par 11,4%.

**3.18. tabula / Table 3.18.**

**Antiradikālā aktivitāte misā ar un bez apiņiem /  
Antiradical activity in wort with and without hops, %**

<b>Etapa Nr. / No. of step</b>	<b>PLa</b>	<b>PL</b>	<b>PKILa</b>	<b>PKIL</b>
(10)*, $\mu\text{mol TE l}^{-1}$	474.0 $\pm$ 3.9	474.0 $\pm$ 3.9	1060.0 $\pm$ 2.3	1060.0 $\pm$ 2.3
(11), $\mu\text{mol TE l}^{-1}$	1152.0 $\pm$ 3.9	1021.5 $\pm$ 2.9	1209.3 $\pm$ 31.5	938.8 $\pm$ 3.6
Izmaiņas / <i>Differences,</i> $\mu\text{mol TE l}^{-1}$	678.0	547.5	149.3	-121.2
Izmaiņas / <i>Differences,</i> %	143.0	115.5	14.1	-11.4

\* **Etapi / Steps:** 10 – Misa / Wort; 11 – vārīta misa ar vai bez apiņiem / boiling wort with or without hop

Analizējot apiņus, tie uzrādīja nozīmīgu antiradikālās aktivitātes vērtību 715,5  $\mu\text{mol TE } 100 \text{ g}^{-1}$  sausas. Taču, ņemot vērā iepriekš minēto, par apiņuniecīgo kvantitatīvo daudzumu, kas pievienots analizējamiem paraugiem, nevar apgalvot, ka apiņu pievienošana vai nepievienošana ietekmē antiradikālās aktivitātes atšķirības PKIL paraugam misas vārīšanas laikā.

80–90% no apiņos esošajiem flavonoīdiem ir ksanthohumols un prenilhalkons (Stevens *et al.*, 1997). Un tikai atlikušie 10–20% ietver sevī pētījumā analizētos fenolus. Pēc Kahkonen *et al.* (1999) pētījuma rezultātiem, apiņu fenoli neuzrāda arī nozīmīgu antiradikālo aktivitāti.

### 3.3. nodaļas kopsavilkums

Iejavošanas un misas vārīšanas laikā dažādas fenolu frakcijas tiek ekstrahētas misā atšķirīgās attiecībās, kā rezultātā veidojas paraugi ar atšķirīgu kopējo un atsevišķo fenolu saturu kā arī antiradikālās aktivitātes intensitāti. Endogēno antioksidantu saturs iesalā nosaka antioksidatīvo vielu saturu attiecīgajā iejavā un misā.

Analizējamās iejavas un misas paraugos kvantitatīvās kopējo fenolu atšķirības ir būtiskas ( $p < 0,05$ ), bet izmaiņu tendence visos vārtījumos ir līdzīga. Kopējo fenolu saturs palielinās visā iejavošanas laikā un nozīmīgi samazinās iejavas filtrācijas procesā. Misas vārīšanas laikā ar apiņiem ir konstatēts kopējo fenolu satura palielinājums visos pētītajos paraugos.

Ar fenolskābēm bagāts alus ir gatavots no misas, kas satur augstu fenolskābju saturu. Ne miežos, ne iesala paraugos netika identificēta galluskābe, taču visā iejavošanas un misas vārīšanas procesā tā ir dominējošā no benzoskābes atvasinājumiem visos pētāmajos paraugos. No kanēļskābes atvasinājumiem visvairāk pārstāvētās fenolskābes iejavošanas un misas vārīšanas procesā ir kafijskābe un ferulskābe gan plēkšņaino, gan kailgraudu iesalu iejavas un misas paraugos. Savukārt no flavanolu grupas dominējošie savienojumi ir katehīni, kas, veidojot kompleksus savienojumus ar olbaltumvielām, misas vārīšanas laikā būtiski samazinās. Misas vārīšanas laikā pretēja tendence konstatēta kafijskābei un galluskābei. Kvantitatīvi visvairāk pārstāvētie iesalā un misā ir benzoskābes atvasinājumi, bet vismazāk –

flavanoli. Neskatoties uz kanēļskābes atvasinājumu saturu iesala un misas paraugos, to iedarbība kā antiradikāļiem ir visefektīvākā. Taču, neskatoties uz to, ka kanēļskābes atvasinājumi tiek raksturoti kā spēcīgāki antioksidanti, tieši benzoskābes atvasinājumu grupas pārstāvji korelē ar kopējo fenolu saturu un ietekmē tā dinamiku visos analizējamajos paraugos.

Ir konstatēta korelācija starp antiradikālo aktivitāti un kopējo fenolu saturu iejavošanas un misas vārīšanas laikā. Antiradikālā aktivitāte palielinās iejavošanas laikā visos paraugos, kam seko samazinājums iejavas filtrācijas procesā. Taču misas vārīšanas laikā antiradikālā aktivitāte, tāpat kā kopējo polifenolu saturs, atkal paaugstinās. Līdz ar to antiradikālās aktivitātes izmaiņas visā iejavošanas un misas vārīšanas laikā nav nozīmīgas salīdzinājumā ar sākotnējo tās saturu iejavā.

Pētot kailgraudu miežu iesala izmantošanas iespējas alus ražošanā netika apstiprināts apgalvojums, ka kailgraudu mieži ir piemēroti alus ražošanai, izmantojot jau esošās kailgraudu miežu šķirnes un iesala, un alus gatavošanas tehnoloģijas. Kailgraudu graudu miežu iesals, kas kaltēts, pielietojot Pilzenes tipa iesala kaltēšanas režīmu un iekārtas, nesatur fermentus ar nepieciešamo aktivitāti, lai nodrošinātu pilnīgu cietes sadalīšanos iejavas gatavošanas laikā. Tāpēc sagatavotais kailgraudu miežu iesals tiek pievienots plēkšņaino miežu iesalam 25% apmērā.

### ***Summary of Chapter 3.3.***

*Various phenolic fractions are extracted in the wort in different ratios during the processes of mashing and boiling of the wort. Consequently, sample development of different content of individual and total phenolic content as well as the intensity of antiradical activity occurs. The content of endogenous antioxidants in the malt determines the amount of antioxidant substance in corresponding mash and wort.*

*Quantitative total phenolic differences in the analyzed mash and wort samples are significant ( $p < 0.05$ ) but the tendency of change in the samples mentioned above is similar. Total phenolic content (TPC) increases during the whole period of mashing, but it decreases substantially during the filtration process. Regarding the mashing process with hops, TPC has increased in all the samples researched.*

*Beer produced from wort is rich in phenolic acids and contains high amounts of phenolic acid. Gallic acid was not identified in either barley or malt samples, but during the processes of mashing and wort boiling it is presented as the most predominant from benzoic acid derivatives in all the samples researched. During the mashing and wort boiling processes caffeic acid and ferulic acid are the most predominant phenolic acids from all the cinnamic acid derivatives which are present in the mash and wort samples made from hull-less and flaky barley grains. Catechin is a predominant compound of flavonols and, in the formation of complex substances with proteins, during the wort boiling process it decreases notably while the opposite tendency was found for caffeic acid and gallic acid. Quantitatively, benzoic acid derivatives in malt and wort are shown/presented predominantly, whereas flavonols – least of all. Regardless of the content of cinnamic acid derivatives presented in malt and wort samples, their effect as antiradicals is most effective. Despite the fact that cinnamic acid derivatives are described as the most powerful antioxidants, the substances of the benzoic acid derivatives show the correlation with TPC and influence their dynamics in all the samples researched.*

*Correlation between antiradical activity and TPC was found during the processes of mashing and wort boiling. Antiradical activity in all samples increases during the mashing process and decreases during the filtration process, but both*

antiradical activity and TPC again increase during the wort boiling process. Therefore, it is not important to compare the changes of antiradical activity in all the mashing and wort boiling processes comparing to the initial content in the mash

In the investigation of the opportunities of the use of malt produced from hull-less barley grains in beer production, the hypothesis about the fact that hull-less barley is suitable in beer production by using already existing hull-less barley grains, malt and beer production technologies was rejected. The malt produced from hull-less barley during the drying process when Pilzene drying settings and equipments were applied, does not contain enzymes with the required activity in order to fully facilitate starch hydrolysis during the production of the mash. Consequently, 25% of malt produced from the hull-less barley is added to the malt produced from flaky barley.

### 3.4. Alus fizikāli-ķīmiskais raksturojums un antioksidantu dinamika etapā misa – alus / Characterization of beer physical-chemical parameters and dynamics of antioxidants in steps wort – beer

Alus misas paraugu PL, PLa, PR, PRa un PKIL, PKILa fizikāli-ķīmisko rādītāju izmaiņas raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas laikā apkopotas 3.19. tabulā.

Tika novērots, ka, raudzējot misu, kurai netika pievienoti apiņi, raudzēšanas process bija mazāk intensīvs un alkohola saturs bija mazāks nekā raudzējot tādu pašu misas paraugu vienādos apstākļos tikai ar apiņu piedevu.

3.19. tabula / Table 3.19

#### Fizikāli-ķīmisko parametru izmaiņas alus raudzēšanas un nogatavināšanas laikā / Changes of physical-chemical parameters during fermentation and maturation of beer

Paraugs Sample	12*			13			14		
	pH	Īstais ekstrakts / Real extract, %	Alk.tilp.% / % vol.	pH	Īstais ekstrakts / Real extract, %	Alk.tilp.% / % vol.	pH	Īstais ekstrakts / Real extract, %	Alk.tilp.% / % vol.
PL	5.15	5.58	3.91	5.48	5.38	4.10	5.35	5.37	4.10
PLa	5.10	5.01	5.82	5.55	4.79	5.96	4.78	4.71	5.94
PKIL	5.08	6.52	2.79	5.07	6.39	2.98	6.31	6.30	3.00
PKILa	5.12	6.13	4.46	5.10	5.84	4.57	5.09	5.81	4.55
PRa	5.05	4.26	4.32	5.00	4.09	4.53	5.00	4.01	4.50

\*Etapi / Steps: 12 – Jaunalus / Youngbeer; 13 – Alus / Beer; 14 – Filtrēts alus / beer after filtration

Salīdzināšanai pētījumā tika analizētas lielveikalos nopērkamas populārākās deviņas gaišā alus šķirnes un astoņas tumšā alus šķirnes. Gaišo alus šķirņu fizikāli-ķīmiskie rādītāji atspoguļoti 3.20. tabulā. Alkohola saturs svārstās 4,6–5,4 tilp.%, bet īstais ekstrakts 3,31–5,47%. Īstā ekstrakta rādītājs raksturo alū palikušo ekstraktvielu saturu pēc pirmās pārraudzēšanas un nosaka alus tumīgumu (Кунце, 2003), tātad – jo augstāks īstā ekstrakta rādītājs, jo alum piemīt pilnīgāka garša.

3.20. tabula / Table 3.20

**Komerčiāli ražotu gaišā un tumšā alus šķirņu fizikāli-ķīmiskie parametri /  
Physical-chemical parameters of commercial light and dark beers**

<b>Gaišā alus šķīnes / Sorts of light beer</b>				
<b>Kods Code</b>	<b>Paraugs / Sample</b>	<b>Alk.tilp.% vol.%</b>	<b>Īstais ekstrakts/ Real extract, %</b>	<b>Sausnas saturs pirmmīsā / DW of wort, %</b>
G1	Cēsu alus speciālais	5.2	3.31	10.65
G2	Aldara Zelta	5.2	4.60	12.00
G3	Lāčplēša premium	5.2	4.00	11.37
G4	Lāčplēša Dzintara	4.8	3.57	10.79
G4	Bauskas speciālais	4.8	5.47	13.13
G6	Piebalgas Jubilejas	5.2	4.44	12.89
G7	Valmiermuižas nepasterizētais	5.2	5.14	13.01
G8	Tērvetes oriģinālais	5.4	5.47	13.56
G9	Užavas gaišais	4.6	4.35	11.45
<b>Tumšā alus šķīnes / Sorts of dark beer</b>				
T1	Lāčplēša 3 iesalu	5.0	4.00	11.37
T2	Bauskas tumšais	5.5	7.35	15.82
T3	Aldara Ziemas tumšais	5.8	7.03	15.92
T4	Lāčplēša Kastaņu tumšais	4.8	3.31	10.98
T5	Aldara Muižnieku tumšais	5.0	4.54	11.97
T6	Cēsu porteris	6.2	4.92	14.66
T7	Valmiermuižas tumšais	5.8	6.41	15.08
T8	Užavas tumšais	4.9	4.33	11.96

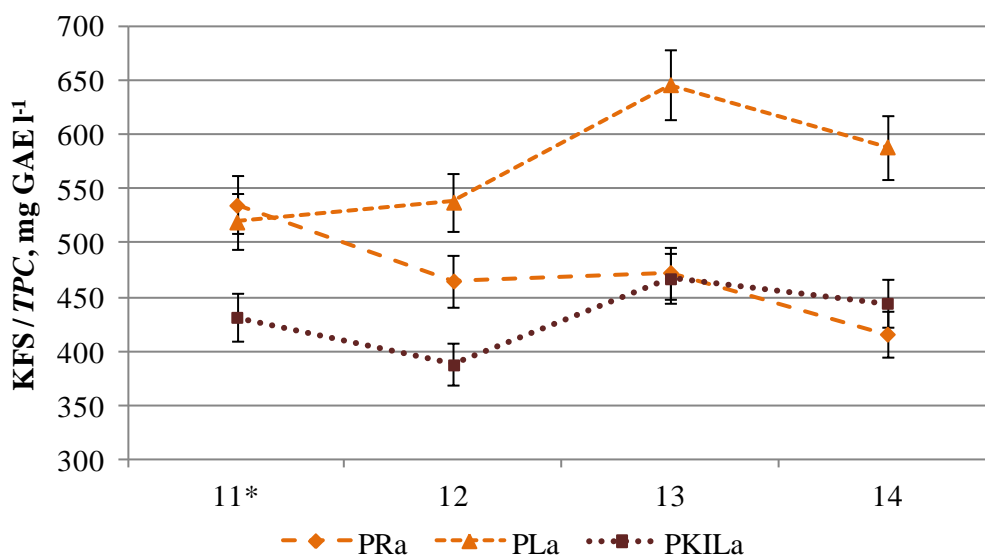
Tumšajām alus šķirnēm fizikāli-ķīmiskie rādītāji ir augstāki. Alkohola tilp.% ir 4,8–6,2%, bet īstais ekstrakts 3,31–7,35%.

Ir pamats uzskatīt, ka tumšajām alus šķirnēm ar lielāku ekstraktvielu saturu, ir lielāks antioksidantu saturs nekā gaišajām alus šķirnēm (Lugasi, Hovari, 2003), kā arī alus, kas raudzēts no tumšā iesala, ir ar garāku uzglabāšanas laiku (Jehle *et al.*, 2011). Pētījumā analizējamie paraugi PRa, PL, PLa, PKIL, PKILa pēc īstā ekstrakta satura atbilst gaišo komerciāli ražoto alus īstā ekstrakta saturam. Analizējamā alus paraugam PLa ir lielākais alkohola saturs – 5,94%, kas vairāk raksturīgs tumšajām alus šķirnēm. Visi pētījumā sagatavotie alus paraugi pēc fizikāli-ķīmiskajiem rādītājiem, izņemot PKIL paraugu, atbilst komerciāli ražoto alu fizikāli-ķīmiskajiem rādītājiem. Līdz ar to darbā pētītās alus antioksidatīvās īpašības ir attiecināmas arī uz komerciāli ražoto alu.

**3.4.1. Kopējo fenolu saturs alū pēc raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas procesiem / Total phenolic content in beer after fermentation, maturation and filtration**

Visos analizētajos paraugos galvenās raudzēšanas laikā kopējo fenolu saturs būtiski nemainās ( $p > 0,05$ ) (3.20. attēls). Misas raudzēšanā raugi producē etanolu un ogļskābo gāzi. Raugu vielmaiņā tiek izmantoti arī fenoli, bet tikai neliela daļa no

monomēru fenolu savienojumiem paliek absorbēti raugu šūnu atliekās (Salmon, 2006), kas daļēji izskaidro nebūtiskās izmaiņas galvenās rūgšanas laikā. Tālākā noguldīšanas procesā 4 °C temperatūrā PKILa un PLa paraugā novērots kopējo fenolu satura palielinājums, turpretim PRa paraugā būtiskas izmaiņas nav novērotas ( $p>0,05$ ), kas norāda uz neviennozīmīgu kopējo fenolu satura izmaiņu tendenci jaunalus noguldīšanas laikā. Ilgstošā noguldīšanas procesā notiek neskaitāmas ķīmiskas un bioķīmiskas reakcijas, kuras ietekmē gatavā alus kvalitātes rādītājus (Кунце, 2003).



\***Etapi / Steps:** 11 – Vārīta misa ar apiņiem / Boiled wort with hop; 12 – Jaunalus / Youngbeer; 13 – Alus / Beer; 14 – Filtrēts alus / beer after filtration

### 3.20. att. Kopējo fenolu satura dinamika raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas procesa laikā /

**Fig. 3.20. Dynamics of total phenolic content during fermentation, maturation and filtration, mg GAE l<sup>-1</sup>**

Pētījumā izmantotā alus filtrācijas metode ir mehāniska, kad caur kartona (ražošanā) vai filtrpapīra (laboratorijā) fitriem (0,45 μm) filtrēti analizējamie paraugi. Filtrācijas process samazina kopējo fenolu saturu alū. Vislielākais samazinājums (12%) konstatēts ražošanā sagatavotam alus paraugam PRa, bet laboratorijā filtrētiem alus paraugiem PLa un PKILa kopējo fenolu saturs samazinās attiecīgi par 9 un 5%. Pēc filtrācijas procesa kopējo fenolu samazinājumu ir konstatējuši vairāki zinātnieki (Naczka, Shahidi, 2006; Zhao *et al.*, 2010; Fumi *et al.*, 2011).

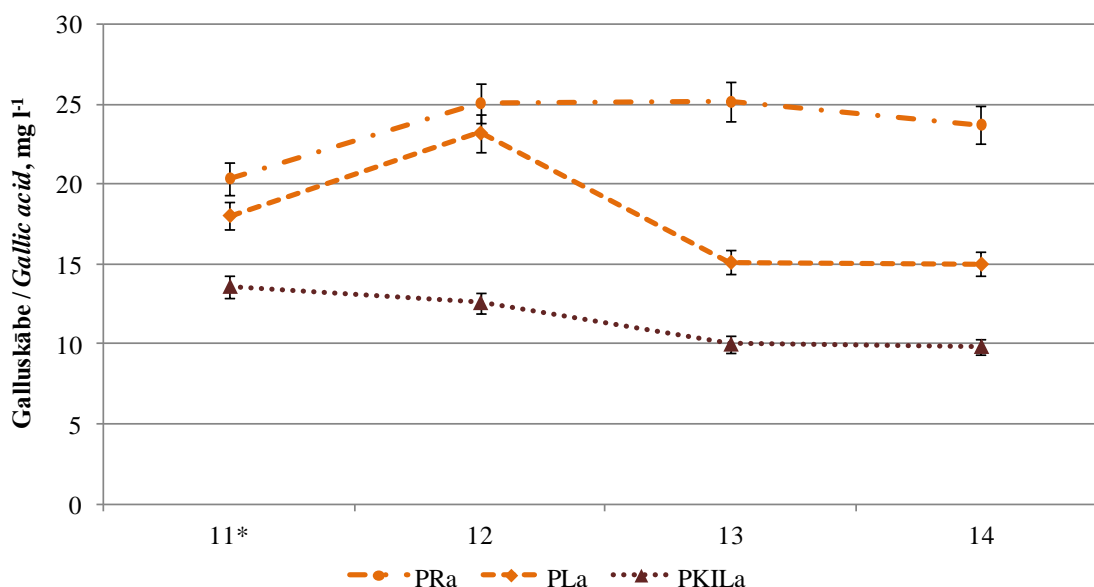
Etapā misa – alus kopējās fenolu satura izmaiņas nav viennozīmīgas. PRa paraugam kopējo fenolu saturs samazinās par 22%, bet par 13% palielinās PLa paraugam un par 3% palielinās PKILa paraugam. Laboratorijā sagatavoto alus paraugu kopējo fenolu satura bilance misas raudzēšanas un filtrācijas laikā paaugstinās nebūtiski ( $p>0,05$ ), bet PRa paraugā samazinājums ir būtisks ( $p<0,05$ ). Kopējo fenolu satura samazinājumu misas raudzēšanas un filtrācijas laikā savā pētījumā konstatējuši Fumi *et al.* (2011) un Leitao *et al.* (2012), kā arī viņi piebilst, ka fenolu savienojumiem ir svarīga loma fizikālo un tehnoloģisko procesu norisē alus gatavošanas laikā, jo tie var nelabvēlīgi ietekmēt putu stabilitāti, alus fizikāli-ķīmisko stabilitāti un uzglabāšanas laiku.

### 3.4.2. Raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas procesu ietekme uz atsevišķu fenolu kvantitatīvajām izmaiņām / *Influence of fermentation, maturation and filtration to changes of individual phenols*

Alus satur kompleksu fenolu savienojumu maisījumu, kas tiek ekstrahēts no iesala un apiņiem, un uzrāda teicamas antioksidatīvas īpašības, kuras aprakstījis Goupy *et al.*, (1999). Turklāt trīs fenolu grupas – benzoscābes, kanēļskābes atvasinājumi un flavanoli – nosaka alus garšu un aromātu, un fizikālo stabilitāti, par kuriem savos pētījumos raksta vairāki autori (Shahidi, Naczk, 1995; Goupy *et al.*, 1999; Dvarokova *et al.*, 2007).

#### Benzoscābes atvasinājumi.

Tāpat kā iejavošanas un misas vārīšanas laikā arī alus raudzēšanas procesā galluskābe ir dominējošā fenolskābe, kas pārstāv benzoscābes atvasinājumus (3.21. attēls). Tās saturs PKILa misā samazinās visā raudzēšanas un noguldīšanas laikā, un etapā misa – alus tas ir 28%. Jāatzīmē ir fakts, ka sākotnēji galluskābes klātbūtne netika konstatēta ne miežu, ne iesala paraugos, un tikai iejavošanas procesa laikā tā tika identificēta nozīmīgos daudzumos no 8,41 līdz 16,044 mg l<sup>-1</sup> analizējamos paraugos septītajā etapā. Savukārt raudzējot plēkšņaino miežu iesala misas PRa un PLa, benzoscābes saturs palielinās, bet, izvērtējot visa etapa misa – alus griezumā, PRa paraugam galluskābes saturs no misas alū samazinās par 22,6%, bet PLa paraugam palielinās par 17%.



\***Etapi / Steps:** 11 – Vārīta misa ar apiņiem / *Boiled wort with hop*; 12 – Jaunalus / *Young beer*; 13 – Alus / *Beer*; 14 – Filtrēts alus / *beer after filtration*

**3.21. att. Galluskābes dinamika raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas laikā /**  
**Fig. 3.21. Dynamics of gallic acid during fermentation, maturation and**  
**filtration, mg l<sup>-1</sup>**

Benzoscābes atvasinājumu, kas ir kvantitatīvi mazāk pārstāvēti analizējamos paraugos, saturs ir apkopots 3.21. tabulā. No mazāk pārstāvētajiem benzoscābes atvasinājumiem arī *p*-hidroksibenzoscābe, līdzīgi kā galluskābe, PRa un PKILa paraugu misās galvenās raudzēšanas laikā būtiski palielinās – 3,6 un 3 reizes, bet tālākajā

procesā tā samazinās. Vanilīnskābe savukārt šiem paraugiem samazinās visā raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas laikā.

Ceriņskābes dinamika etapā misa – alus katram paraugam ir atšķirīga, izņemot filtrācijas procesu, kurā visiem paraugiem ceriņskābes saturs samazinās. Fenolu sastāvs un kvantitāte alū ir atkarīga no abiem izejmateriāliem (iesala un apiņiem) un alus gatavošanas procesa (Dvarokova *et al.*, 2007), kas izskaidro fenolu atšķirīgo kvantitāti dažādos analizējamajos paraugos.

Benzoskābes atvasinājumu kopsummu ietekmē galluskābes izmaiņu dinamika, jo tā ir kvantitatīvi visvairāk konstatēta misas un alus paraugos. Etapā misa – alus benzoskābes atvasinājumu kopsumma ir lielāka PRa paraugam par 10–38%, PLa paraugam par 42–69%, bet PKILa paraugam par 38–48% salīdzinājumā ar kanēļskābes atvasinājumu kopsummu, kas ir saskaņā ar Naczka, Shahidi (2004a) pētījumos iegūtajiem rezultātiem.

**3.21. tabula / Table 3.21**

**Benzoskābes atvasinājumu izmaiņas raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas laikā**  
*Changes of benzoic acid derivatives during fermentation, maturation, filtration, mg l<sup>-1</sup>*

Viela / Matter, mg l <sup>-1</sup>	Paraugs / Sample	Etapā Nr. / No. of step		
		12*	13	14
<i>p</i> -hidroksibenzoskābe / <i>p</i> -hydroxybenzoic acid	PRa	0.701 ± 0.015	0.490 ± 0.005	0.488 ± 0.001
	PLa	0.235 ± 0.012	0.133 ± 0.006	0.129 ± 0.004
	PKILa	0.143 ± 0.009	0.143 ± 0.004	0.133 ± 0.003
Ceriņskābe / <i>Syringic acid</i>	PRa	0.093 ± 0.005	0.172 ± 0.003	0.151 ± 0.009
	PLa	0.055 ± 0.003	0.052 ± 0.002	0.050 ± 0.001
	PKILa	0.061 ± 0.001	0.078 ± 0.003	0.070 ± 0.000
Vanilīnskābe / <i>Vanillic acid</i>	PRa	0.300 ± 0.008	0.299 ± 0.008	0.130 ± 0.006
	PLa	0.127 ± 0.006	0.157 ± 0.007	0.149 ± 0.002
	PKILa	0.250 ± 0.007	0.171 ± 0.010	0.165 ± 0.006
Benzoskābes atvasinājumu summa** / <i>Sum of the derivatives of benzoic acid, mg l<sup>-1</sup></i>	PRa	26.142	26.094	24.476
	PLa	23.599	15.445	15.320
	PKILa	13.055	10.400	10.230

\***Etapi / Steps:** 12 – Jaunalus / *Young beer*; 13 – Alus / *Beer*; 14 – Filtrēts alus / *beer after filtration*

\*\*ieskaitot galluskābi / *including gallic acid*

Kanēļskābes atvasinājumi.

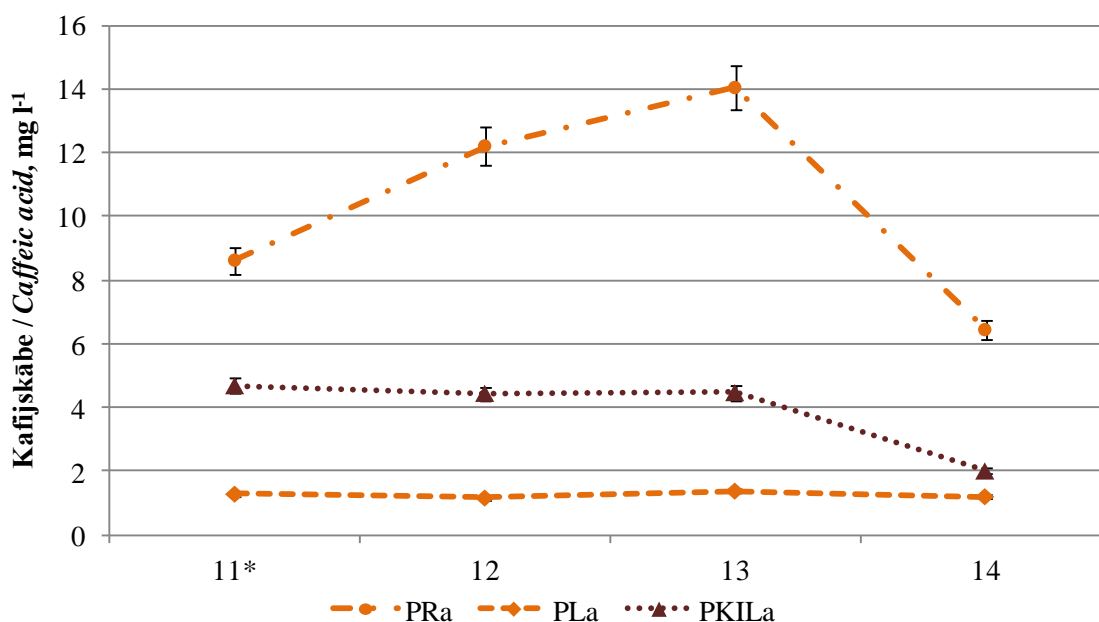
Kanēļskābes atvasinājumu molekulārā struktūra (hidroksilgrupu izvietojums un skaits aromātiskajā gredzenā) ir atšķirīga no benzoskābes atvasinājumiem. CH=CH-COOH grupa kanēļskābes atvasinājumu molekulas struktūrā dod lielāku



antioksidantu aktivitāti nekā karboksilgrupa (-COOH) benzoskābes atvasinājumu struktūrā (Holtenkjolen *et al.*, 2006).

Kafijskābe ir nozīmīgākā no kanēļskābes atvasinājumiem etapā misa – alus, un tās izmaiņas parādītas 3.22. attēlā. PLa paraugam ir būtiski lielāks ( $p < 0,05$ ) kafijskābes saturs nekā PRa un PKILa paraugiem visā etapa misa – alus ciklā. Arī izmaiņu amplitūda pēc tehnoloģisko procesu norises PLa paraugam ir atšķirīga. Savukārt PRa un PKILa paraugos kafijskābes satura svārstības ir nebūtiskas ( $p > 0,05$ ) visā misas raudzēšanas un alus filtrācijas laikā. Tas varētu būt skaidrojams ar izejvielu partiju dažādību, kā arī ar misas vārīšanas intensitāti.

Pirms raudzēšanas PRa misas paraugā bija  $8,626 \text{ mg l}^{-1}$  kafijskābes, bet gatavā PRa alū kafijskābes saturs samazinājās līdz  $6,447 \text{ mg l}^{-1}$ . PLa un PKILa misas paraugos kafijskābes zudumi raudzēšanas un filtrācijas laikā bija nebūtiski ( $p > 0,05$ ), PLa paraugam  $1,28 \text{ mg l}^{-1}$  misā un  $1,20 \text{ mg l}^{-1}$  alū un PKILa paraugam  $2,69 \text{ mg l}^{-1}$  misā un  $2,01 \text{ mg l}^{-1}$  alū.

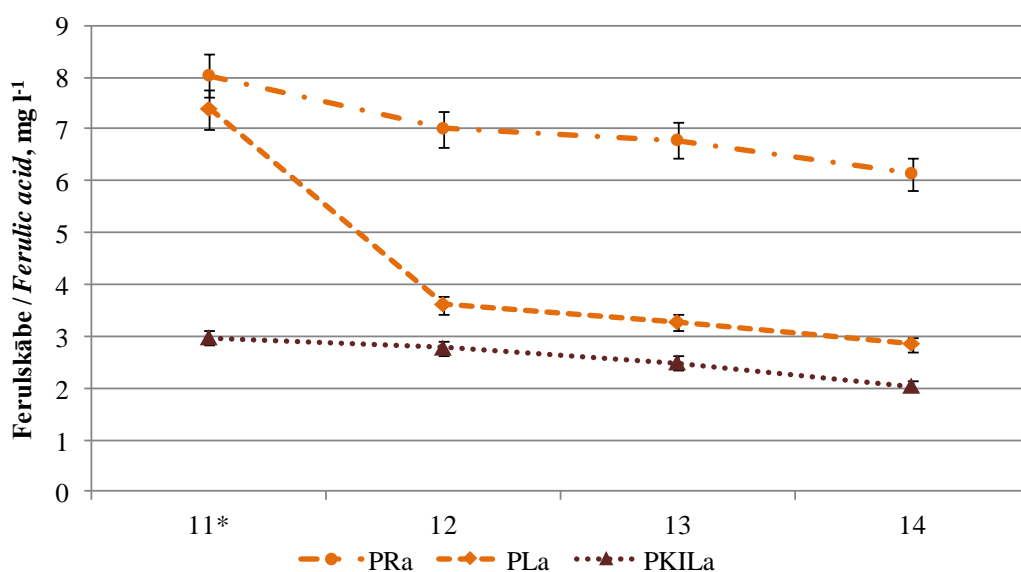


\***Etapi / Steps:** 11 – Vārīta misa ar apiņiem / Boiled wort with hop; 12 – Jaunalus / Young beer; 13 – Alus / Beer; 14 – Filtrēts alus / beer after filtration

**3.22. att. Kafijskābes dinamika raudzēšanas, noguldīšanas un alus filtrācijas laikā**  
**Fig. 3.22. Dynamics of caffeic acid during fermentation, maturation and beer filtration, mg l<sup>-1</sup>**

Pēc Holteckjolen *et al.* (2006) apgalvojuma, kafijskābei piemīt augstāka antiradikālā aktivitāte nekā šīs pašas grupas pārstāvēm – ferulskābei un *p*-kumarīnskābei, kas ir saskaņā ar 3.1.5. nodaļā aprakstītajiem rezultātiem.

Ferulskābes izmaiņas parādītas 3.23. attēlā. Raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas procesi ferulskābes izmaiņas ietekmē līdzīgi visos paraugos – tā samazinās visā etapa misa – alus procesa laikā un tas ir 23,54% PRa paraugam, 61,39% PLa paraugam un 31,39% PKILa paraugam salīdzinājumā ar sākotnējo ferulskābes saturu misā. Ir konstatēts, ka tieši ferulskābe skābekļa klātbūtnē veicina oglekļa savienojumu veidošanos alus bojāšanās procesā, turklāt kopā ar kvercitīnu tā aktīvi sekmē diacetila veidošanos alus uzglabāšanas laikā (Naczka, Shahidi, 2004b). Kā rezultātā zemāks ferulskābes saturs alū nodrošina ilgāku alus uzglabāšanas termiņu.



\*Etapī / Steps: 11 – Vārīta misa ar apiņiem / Boiled wort with hop; 12 – Jaunalus / Young beer; 13 – Alus / Beer; 14 – Filtrēts alus / beer after filtration

### 3.23. att. Ferulskābes dinamika raudzēšanas, noguldīšanas un alus filtrācijas laikā

Fig. 3.23. Dynamics of ferulic acid during fermentation, maturation and beer filtration, mg l<sup>-1</sup>

Mazākumā esošo kanēļskābes atvasinājumu dinamika misas raudzēšanas, jaunalus noguldīšanas un alus filtrācijas laikā parādīta 3.22. tabulā. No tām nozīmīgākā ir *p*-kumarīnskābe (izņemot PKILa paraugu, kurā visaugstākais saturs bija hlorogēnskābei), kas ir saskaņā ar Zhao *et al.* (2010) pētījuma rezultātiem. Sinapīnskābe tiek uzskatīta par fenolskābi ar izteiktām antiradikālām īpašībām (Nardini *et al.*, 2006; Szwajgier, Bancarzewska, 2011), taču tās saturs jaunalus un alus paraugos ir viszemākais un alus paraugos pēc filtrācijas tā vispār netika identificēta.

### 3.22. tabula / Tabele 3.22

Kanēļskābes atvasinājumu izmaiņas raudzēšanas, noguldīšanas un alus filtrācijas laikā / Changes of cinnamic acid derivatives during fermentation, maturation, beer filtration, mg l<sup>-1</sup>

Viela / Substance, mg l <sup>-1</sup>	Paraugs / Sample	Etapā Nr. / No. of step		
		12*	13	14
Hlorohēnskābe / Hlorogenic acid	PRa	0.817 ± 0.015	0.854 ± 0.028	0.693 ± 0.014
	PLa	0.679 ± 0.012	0.694 ± 0.008	0.580 ± 0.011
	PKILa	0.883 ± 0.016	0.824 ± 0.044	0.716 ± 0.002
<i>p</i> -kumarīnskābe / <i>p</i> -coumaric acid	PRa	1.714 ± 0.061	1.753 ± 0.056	1.785 ± 0.078
	PLa	1.975 ± 0.100	1.142 ± 0.019	1.144 ± 0.018
	PKILa	0.712 ± 0.012	0.611 ± 0.026	0.621 ± 0.012

3.22. tabulas nobeigums / The end of the Table 3.22

Viela / Substance, mg l <sup>-1</sup>	Paraugs / Sample	Etapa Nr. / No. of step		
		12*	13	14
Sinapīnskābe / Sinapic acid	PRa	0.015 ± 0.001	0.031 ± 0.001	ni***
	PLa	0.002 ± 0.000	0.018 ± 0.001	ni
	PKILa	ni	0.017 ± 0.001	ni
Kanēļskābes atvasinājumu summa** / Sum of te derivatives of cinnamic acid, mg l <sup>-1</sup>	PRa	21.765	23.467	15.066
	PLa	7.424	6.498	5.775
	PKILa	6.818	6.413	5.388

\***Etapi / Steps:** 12 – Jaunalus / Young beer; 13 – Alus / Beer; 14 – Filtrēts alus / beer after filtration

\*\*ieskaitot kafijskābi un ferulskābi / including caffeic and ferulic acids

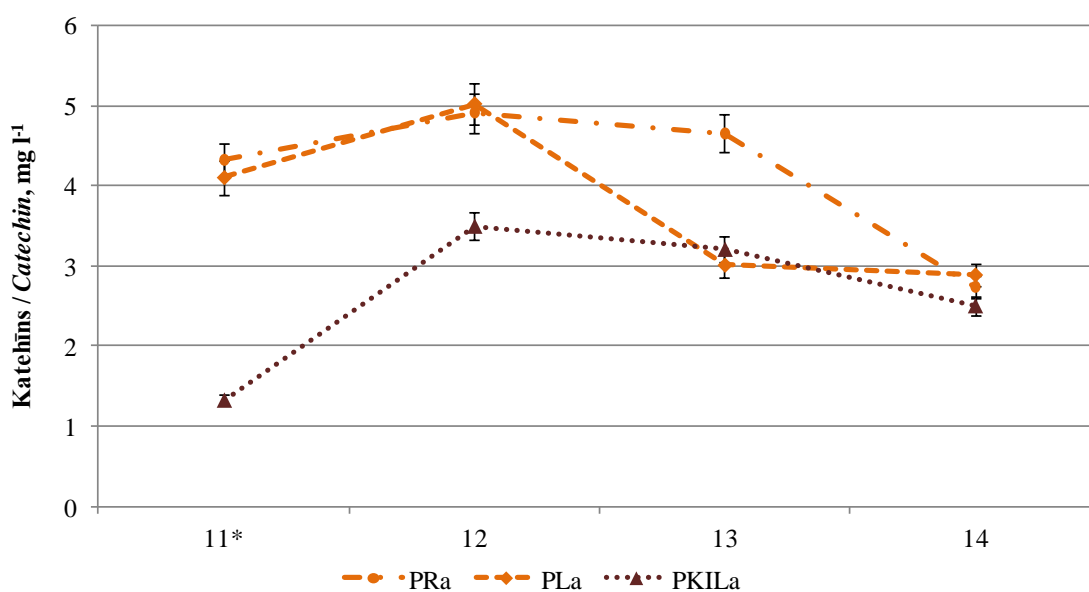
\*\*\*ni – nav identificēts / not identified

Fenolskābju saturs alū lielākoties ir atkarīgs no to ekstrakcijas pakāpes iejavošanas laikā. Iejavošana īpaši paaugstina kanēļskābes atvasinājumu grupas kvantitatīvo saturu, atbrīvojot tās no iepriekš neekstrahējamām kombinācijām (Naczka, Shahidi, 2004a).

### Flavanoli

Trešā svarīgākā fenolu grupa, kas piedalās misas un alus antiradikālās aktivitātes veidošanā, ir flavanoli. Dominējošie flavanoli etapā misa – alus ir katehīni. To saturs pēc būtiska samazinājuma misas vārīšanas laikā raudzēšanas procesā paaugstinās. Noguldīšanas laikā katehīnu saturs samazinās, kas saistīts ar šīs grupas pārstāvju īpašību veidot kompleksus savienojumus ar olbaltumvielām, kas izgulsnējas raudzēšanas tvertnes apakšējā daļā. Filtrācijas procesā katehīnu saturs turpina samazināties. Visā etapā misa – alus katehīnu saturs PRa paraugā samazinās par 36,6% un PLa paraugā par 29,6%. Taču PKILa alus paraugam ir par 88,7% lielāks katehīnu saturs nekā šī paša parauga misai.

Mazākumā esošo flavanolu grupas savienojumu saturs parādīts 3.23. tabulā. Naczka, Shahidi (2004a) pētot flavonolu saturu alū, identificēja epikatehīnus 0,9–1,9 ml l<sup>-1</sup> un katehīnus 3,4–6,3 ml l<sup>-1</sup>, bet Zhao *et al.* (2010) no 1,81 līdz 10,39 ml l<sup>-1</sup> katehīnus un no 0,08 līdz 1,22 ml l<sup>-1</sup> epikatehīnus. PR alus parauga epikatehīnu saturs ir augstāks nekā abiem iepriekšminētajiem pētījumiem, bet paraugiem PL un PKIL – saskaņā ar Zhao *et al.* (2010) publicētajiem rezultātiem. Atšķirības var skaidrot gan ar dažādu fenolu saturu izejvielās, gan arī ar tehnoloģisko procesu parametru dažādību. Montanari *et al.* (1999) izvirza hipotēzi, ka atšķirīgu fenolu satura koncentrācijas izvērtēšanu var apgrūtināt dažādas ķīmiskās saites, ar kurām fenoli veido savienojumus savā starpā, kā arī ar citiem savienojumiem, kas pārstāvēti alū, tādiem kā cukuri, organiskās skābes un metālu joni.



\***Etapi / Steps:** 11 – Vārīta misa ar apiņiem / Boiled wort with hop; 12 – Jaunalus / Young beer; 13 – Alus / Beer; 14 – Filtrēts alus / beer after filtration

**3.24. att. Katehīnu dinamika raudzēšanas, noguldīšanas un alus filtrācijas laikā**  
**Fig. 3.24. Dynamics of catechins during fermentation, maturation and beer filtration, mg l<sup>-1</sup>**

**3.23. tabula / Table 3.23**

**Flavanolu izmaiņas raudzēšanas, noguldīšanas un alus filtrācijas laikā /**  
**Changes of flavanols during fermentation, maturation and beer filtration, mg l<sup>-1</sup>**

Viela / Substance, mg l <sup>-1</sup>	Paraugs / Sample	Etapa Nr. / No. of step		
		12*	13	14
Epikatehīni / Epicatechins	PRa	0.279 ± 0.004	0.279 ± 0.013	0.375 ± 0.013
	PLa	0.150 ± 0.006	0.057 ± 0.002	0.020 ± 0.001
	PKILa	0.019 ± 0.000	0.015 ± 0.001	0.005 ± 0.000
Flavanolu summa** / Sum of flavanols, mg l <sup>-1</sup>	PRa	5.192	4.930	3.114
	PLa	5.170	3.065	2.906
	PKILa	3.515	3.223	2.509

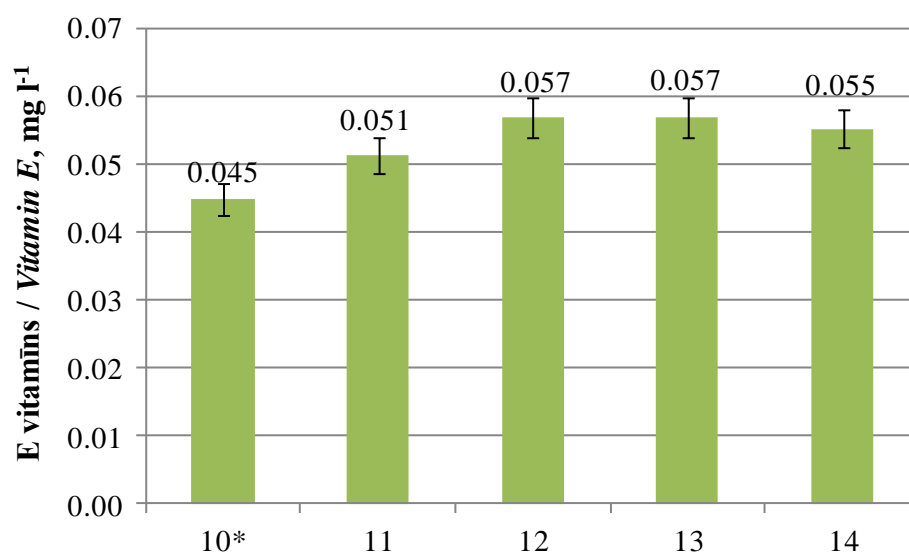
\***Etapi / Steps:** 12 – Jaunalus / Young beer; 13 – Alus / Beer; 14 – Filtrēts alus / beer after filtration

\*\*ieskaitot katehīnus / including catechins

Flavanolu grupas dinamiku, tāpat kā iepriekšējām fenolu grupām, nosaka dominējošie flavanoli – katehīni.

### 3.4.3. E vitamīna dinamika misas un alus gatavošanas laikā / *Dynamics of vitamin E during wort and beer production*

Graudi un graudu produkti ir bagāts E vitamīna avots, kas, neskatoties uz daudzu tehnoloģisko procesu ietekmi iesala gatavošanas un iejavošanas laikā, ir konstatēts arī misā un veido misas un alus antiradikālo aktivitāti. E vitamīna antiradikālā aktivitāte ir balstīta vienīgi uz tokoferol-tokoferilhinonu *red-oks* sistēmu (Shahidi, Naczki, 1995; Eitenmiller, Lee, 2004) un tā dinamika attēlota 3.25. attēlā.



\*Etapi / Steps: 10 – Misa / Wort; 11 – Vārīta misa ar apiņiem / Boiled wort with hop; 12 – Jaunalus / Young beer; 13 – Alus / Beer; 14 – Filtrēts alus / beer after filtration

### 3.25. att. E vitamīna dinamika misas vārīšanas, raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas laikā /

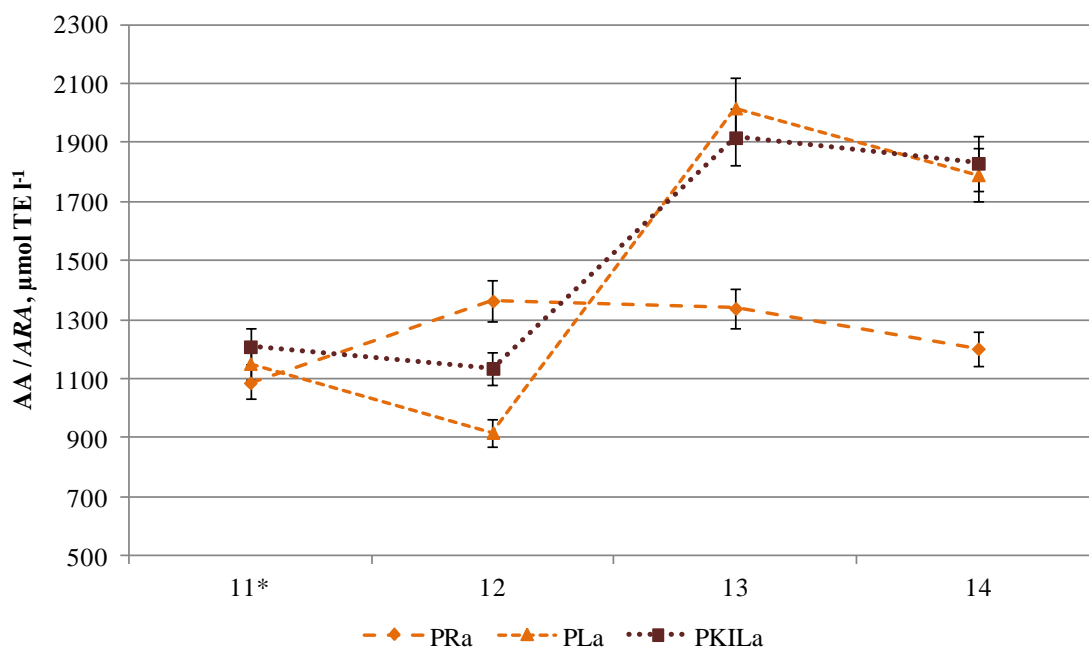
**Fig. 3.25. Dynamics of vitamin E during wort boiling, fermentation, maturation and filtration, mg l<sup>-1</sup>**

Misas vārīšanas laikā, pēc apiņu pievienošanas, E vitamīna saturs paaugstinās par 13%. Apiņi satur vidēji 28 mg kg<sup>-1</sup> E vitamīna un to pievienošanas daudzums misai ir vidēji 1 g l<sup>-1</sup>, atkarībā no receptūras. Tas ir 0,028 mg l<sup>-1</sup>, līdz ar to, iespējams, E vitamīna saturs misā paaugstinās apiņu pievienošanas rezultātā. Arī pēc galvenās raudzēšanas E vitamīna saturs analizējamajos paraugos turpina palielināties par 12% salīdzinājumā ar apiņotu misu pirms raudzēšanas. Tas skaidrojams ar raugu vielmaiņas produktiem, kuru rezultātā, iespējams, sintezējas E vitamīns. Līdz pat gatavam alum pēc filtrācijas E vitamīna satura izmaiņas nav būtiskas. Visā etapā misa – alus E vitamīna saturs palielinās par 23%.

### 3.4.4. Raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas procesa ietekme uz alus antiradikālo aktivitāti / *Influence of fermentation, maturation, filtration on antiradical activity of beer*

Antiradikālās aktivitātes dinamika etapā misa – alus uzrāda pretrunīgus rezultātus, kas atspoguļoti 3.26. attēlā. Laboratorijā sagatavoto paraugu PLa un PKIIa misa galvenās raudzēšanas un noguldīšanas laikā veido pretēju antiradikālās aktivitātes tendenci nekā ražošanas apstākļos sagatavoti misas un jaunalus paraugi P Ra. Tikai filtrācijas laikā visos trīs paraugos antiradikālā aktivitāte samazinās. Bet, neskatoties uz

izmaiņām pēc katra tehnoloģiskā etapa, kopējā antiradikālā aktivitāte analizējamajos paraugos paaugstinās un galaproduktā tā ir 1202,1  $\mu\text{mol l}^{-1}$  PRa alus paraugam, 1791,4  $\mu\text{mol l}^{-1}$  PLa alus paraugam un 1830,5  $\mu\text{mol l}^{-1}$  PKILa alus paraugam, kas ir saskaņā ar Lugasi (2003) un Zhao *et al.* (2010) iegūtajiem rezultātiem. PRa alū salīdzinājumā ar šī parauga misu antiradikālā aktivitāte palielinās par 10,6%, PLa alū par 55,5% un PKILa paraugā par 51,4%.



\***Etapi / Steps:** 11 – Vārīta misa ar apiņiem / Boiled wort with hop; 12 – Jaunalus / Young beer; 13 – Alus Beer; 14 – Filtrēts alus / beer after filtration

### 3.26. att. Antiradikālās aktivitātes dinamika raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas procesu laikā /

**Fig. 3.26. Dynamics of antiradical activity during fermentation, maturation and filtration,  $\mu\text{mol TE l}^{-1}$**

Alus ar augstāku DFPH radikāļa saistīšanas spēju ir nozīmīgāks alus garšas un smaržas saglabāšanā, jo produkta bojāšanās process ir vispārēji jāaplūko kā trans-2-nonenāla un citu piesātinātu un nepiesātinātu aldehīdu veidošanās lipīdu oksidācijas laikā (Vanderhaegen *et al.*, 2006).

Augstāks kopējo fenolu saturs ne vienmēr nozīmē augstāku DFPH radikāļa saistīšanas spēju (Dordevic *et al.*, 2010; Kruma *et al.*, 2010). Taču iegūtie rezultāti analizējamiem alus paraugiem apstiprina pretējo – alus PLa un PKILa ar augstāku kopējo fenolu saturu uzrāda arī augstāku antiradikālo aktivitāti nekā PRa alus paraugs.

Bez polifenoliem alus satur arī citus antioksidantus, tādus kā tokoferolus, askorbīnskābi, Mailarda reakcijas produktus, kas iepriekš veidojas iesala gatavošanas un misas vārīšanas laikā. Visas šīs komponentes ir konstatētas alūniecīgos daudzumos, taču tās augstā pakāpē ietekmē alus antiradikālo aktivitāti kopumā (Piazzon *et al.*, 2010).

Ir atrasta cieša korelācija starp antiradikālo aktivitāti un kopējo fenolu saturu alus raudzēšanas laikā visos analizējamajos paraugos. PRa paraugā  $r=0,969$ , PLa paraugā  $r=0,935$  un PKILa paraugā  $r=0,984$ . Daudzi pētījumi apstiprina šo sakarību (Lugasi, 2003; Piazzon *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2010), taču Zhao *et al.* (2010) atzīmē, ka atsevišķo fenolu grupu kopsūma atspoguļo alus antiradikālo aktivitāti objektīvāk

nekā kopējo fenolu saturs un pamato to ar *Folin-Ciocalteu* reaģenta mijiedarbību ne tikai ar fenolu savienojumiem, bet arī ar citiem neidentificētiem savienojumiem, kas ietekmē antiradikālās aktivitātes veidošanos vai to sinerģisku mijiedarbību.

Pētījumā visos analizējamos alus paraugos ir konstatētas ciešas korelācijas starp atsevišķiem fenoliem, kopējo fenolu saturu un antiradikālo aktivitāti (4. pielikumā), taču paraugam PRa tās ir pozitīvas, bet paraugiem PLa un PKILa negatīvas, kas norāda gan uz līdzīgu, gan pretēju dinamiku.

Atsevišķie fenoli atspoguļo alus antiradikālo aktivitāti objektīvāk nekā kopējo fenolu saturs, kas ir nozīmīgs secinājums alus ražošanai (Zhao *et al.*, 2010).

### 3.4.5. Apiņu nozīme alus antioksidatīvo vielu veidošanā / *Part of hops in development of beer antioxidant substances*

Lai izvērtētu apiņu ietekmi uz antioksidatīvo vielu saturu jaunālū un alū, tika raudzēti divi misas paraugi – bez apiņu piedevas PL un PKIL un ar apiņu pievienošanu PLa un PKILa. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.24. tabulā.

3.24. tabula / *Table 3.24*

#### Apiņu pievienošanas ietekme uz kopējo fenolu saturu etapā misa – alus / *Influence of hops additive on total phenolic content in steps wort – beer,* *mg GAE l<sup>-1</sup>, %*

Etaps / <i>No. of step</i>	Paraugi / <i>Samples</i>			
	PLa	PL	PKILa	PKIL
(11)* mg GAE l <sup>-1</sup>	519.3	510.7	431.4	422.1
(12) mg GAE l <sup>-1</sup>	537.7	473.5	387.5	378.4
Izmaiņas raudzēšanas laikā / <i>Differences during fermentation, mg GAE l<sup>-1</sup></i>	18.3	-37.2	-43.9	-43.7
Izmaiņas raudzēšanas laikā / <i>Differences during fermentation, %</i>	3.5	-7.3	-10.2	-10.4
(12) mg GAE l <sup>-1</sup>	537.7	473.5	387.5	378.4
(13) mg GAE l <sup>-1</sup>	646.1	578.0	497.0	398.4
Izmaiņas noguldīšanas laikā / <i>Differences during maturation, mg GAE l<sup>-1</sup></i>	108.5	104.6	109.5	20.0
Izmaiņas noguldīšanas laikā / <i>Differences during maturation, %</i>	20.2	22.1	28.3	5.3
(13) mg GAE l <sup>-1</sup>	646.1	578.0	497.0	398.4
(14) mg GAE l <sup>-1</sup>	588.7	524.8	444.4	368.4
Izmaiņas filtrācijas laikā / <i>Differences during filtration, mg GAE l<sup>-1</sup></i>	-57.4	-53.2	-52.6	-30.1
Izmaiņas filtrācijas laikā / <i>Differences during filtration, %</i>	-8.9	-9.2	-10.6	-7.5

\***Etapi / Steps:** 11 – Vārīta misa ar apiņiem / *Boiled wort with hop*; 12 – Jaunalus / *Young beer*; 13 – Alus / *Beer*; 14 – Filtrēts alus / *beer after filtration*

Paraugi PKIL un PKILa gan neraudzētā misā, gan jaunalū ir gandrīz identiski. Plēkšņaino miežu misā PL kopējo fenolu saturam arī nav būtiskas atšķirības starp apiņotu un neapiņotu misu ( $p>0,05$ ). Nelielas izmaiņas šajā paraugā novērojamas pēc galvenās raudzēšanas, kad apiņotam jaunalus paraugam PLa kopējo fenolu saturs ir par 64,2 mg GAE l<sup>-1</sup> ir lielāks nekā neapiņotam PL jaunalum.

Kā jau iepriekš minēts, apiņu pievienošana misas vārīšanas laikā nedod būtiskas izmaiņas fenolu saturā ( $p>0,05$ ). To var attiecināt arī uz antiradikālo aktivitāti dažādos alus paraugos (3.26. tabula). Gan PKIL misas un alus paraugiem, gan PL misas un alus paraugiem nav būtisku atšķirību raudzēšanas un noguldīšanas laikā starp ( $p>0,05$ ) apiņotiem un neapiņotiem alus paraugiem. Izņemot PKIL misas paraugā bez apiņiem, kopējo fenolu saturs palielinās galvenās raudzēšanas laikā, kamēr pārējās analizējamās misās tas samazinās.

3.25. tabula / Table 3.25

Apiņu pievienošanas ietekme uz antiradikālo aktivitāti etapā misa – alus /  
*Influence of hops additive on antiradical activity in steps wort – beer,*  
 $\mu\text{mol TE l}^{-1}, \%$

Etaps / No. of step	Paraugi / Samples			
	PLa	PL	PKILa	PKIL
(11)* $\mu\text{mol TE l}^{-1}$	1152.0	1021.5	1209.3	938.8
(12) $\mu\text{mol TE l}^{-1}$	918.2	805.9	1135.5	1026.0
Izmaiņas raudzēšanas laikā / <i>Differences during fermentation, <math>\mu\text{mol TE l}^{-1}</math></i>	-233.8	-215.6	-73.8	87.2
Izmaiņas raudzēšanas laikā / <i>Differences during fermentation, %</i>	-20.3	-21.1	-6.1	9.3
(12) $\mu\text{mol TE l}^{-1}$	918.2	805.9	1135.5	1026.0
(13) $\mu\text{mol TE l}^{-1}$	2017.5	1918.8	1917.2	1759.7
Izmaiņas noguldīšanas laikā / <i>Differences during maturation, <math>\mu\text{mol TE l}^{-1}</math></i>	1099.3	1112.9	781.7	733.7
Izmaiņas noguldīšanas laikā / <i>Differences during maturation, %</i>	119.7	138.1	68.8	71.5
(13) $\mu\text{mol TE l}^{-1}$	2017.5	1918.8	1917.2	1759.7
(14) $\mu\text{mol TE l}^{-1}$	1791.4	1740.0	1830.5	1685.0
Izmaiņas filtrācijas laikā / <i>Differences during filtration, <math>\mu\text{mol TE l}^{-1}</math></i>	-226.1	-178.8	-86.7	-74.7
Izmaiņas filtrācijas laikā / <i>Differences during filtration, %</i>	-11.2	-9.3	-4.5	-4.2

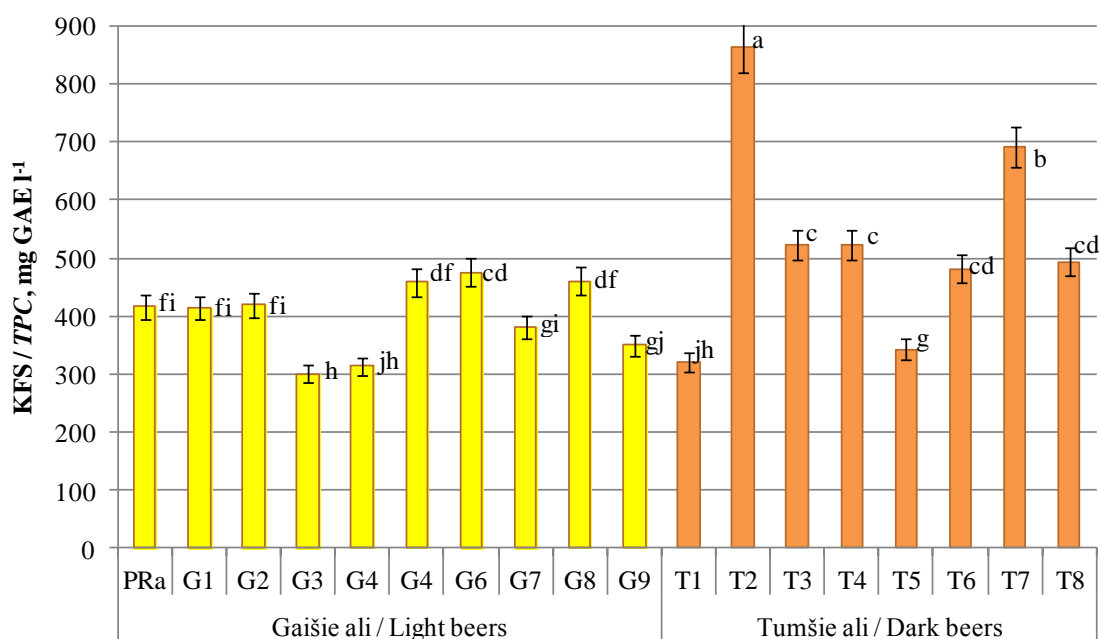
\***Etapi / Steps:** 11 – Vārīta misa ar apiņiem / *Boiled wort with hop*; 12 – Jaunalus / *Young beer*; 13 – Alus / *Beer*; 14 – Filtrēts alus / *beer after filtration*

Apiņi uzrāda mērenu antioksidantu aktivitāti. Ksantkohumols un prenilkalkons (prenylated chalcone) ir galvenie flavonoīdi apiņos – 80–90% no visiem flavonoīdiem, un tikai atlikušie 10–20%, kurus aprakstījis Stevens *et al.* (1997), spēj nenozīmīgi ietekmēt antiradikālo aktivitāti. Arī Kahkonen *et al.* (1999) pētījuma rezultāti apstiprina, ka apiņu fenoli neuzrāda nozīmīgu antiradikālo aktivitāti.



### 3.4.6. Antioksidantu sastāva izvērtējums komerciāli ražotās alus šķirnēs / Assessment of antioxidants compounds in commercially produced beer

Fenolu savienojumiem ir nozīmīga loma gan alus garšas un aromāta, gan koloidālajā stabilitātē. Kā arī tie tiek uzskatīti kā vieni no svarīgākajiem antioksidantu avotiem alū (Vanderhaegen *et al.*, 2006). Deviņas gaišā alus šķirnes, un astoņas tumšā alus šķirnes analizētas, izmantojot *Folin–Ciocalteu* reaģentu kopējo fenolu satura noteikšanai un salīdzinātas ar PRA paraugu. Iegūtie rezultāti atspoguļoti 3.27. attēlā.



a – vērtības, kas atzīmētas ar vienu un to pašu burtu, nav būtiski atšķirīgas savā starpā pie  $p < 0,05$  / values whose marked with one and the same letter, not disparity by  $p < 0,05$

**3.27. att. Kopējo fenolu saturs dažādos komerciāli ražotos alus paraugos /  
Fig. 3.27. Total phenolic content of vary commercial beers, mg l<sup>-1</sup>**

Lielākai daļai tumšā alus šķirņu ir lielāks kopējo fenolu saturs nekā gaišā alus šķirnēm. Gaišā alus paraugos tas ir no 300,9 līdz 475,2 mg GAE l<sup>-1</sup>, bet tumšā alus paraugos no 320,8 līdz 863,6 mg GAE l<sup>-1</sup>. Iegūtie rezultāti ir augstāki nekā Shahidi, Nack (1995) pētījumā, kur gaišā alus paraugi saturēja vidēji 60–100 mg l<sup>-1</sup>, un Zhao *et al.*, (2010) ar vidējo kopējo fenola satura rādītāju gaišajā alū 152–339 mg l<sup>-1</sup>, bet zemāki par Lugasi (2003), kura pētāmās gaišā alus šķirnes uzrāda 270–600 mg l<sup>-1</sup> augstu kopējo fenolu saturu. Pētījumā analizētais alus paraugs PRA pēc kopējo fenolu satura būtiski ( $p > 0,05$ ) neatšķiras no vairākām gaišā alus šķirnēm – G1, G2, G4, G8. Lielā alus šķirņu atšķirība kopējo fenolu satura ziņā ir skaidrojama ar izejmateriāla dažādību, katras alus darītavas alus ražošanas procesa specifiku un alus šķirnes īpatnībām (Zhao *et al.*, 2010). Turklāt nozīmīgas atšķirības kopējo fenolu saturā, kas noteikts, izmantojot *Folin–Ciocalteu* reaģentu, ir konstatētas vairākos pētījumos (Gorinstein *et al.*, 2000; Lugasi, 2003), kas pierāda šīs metodes neprecizitāti, jo tā, piemēram, reaģē arī ar askorbīnskābi, kuru atsevišķi alus darītāji pievieno alus filtrācijas procesā.

Detalizētai alus šķirņu raksturošanai tika noteikti atsevišķie fenoli. Visi identificētie fenolu savienojumi ir konstatēti arī citos pētījumos tikai dažādās koncentrācijās, kas viennozīmīgi skaidrojams ar dažādu fenolu savienojumu sastāvu un saturu izejmateriālā (Nardini, Ghiselli, 2004; Piazzon *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2010).

Kā redzams 3.26. tabulā, galluskābe, kafijskābe, ferulskābe un katehīni ir dominējošie fenoli visos paraugos, kā tika konstatēts arī pētāmajos paraugos PRA, PLa un PKILa. Arī Zhao *et al.* (2010), savā pētījuma analizējot 34 alus paraugus, kā dominējošos fenolus ir identificējis galluskābi un ferulskābi.

Sinapīnskābe 11 alus paraugos netika identificēta. Bet tai ir liela nozīme alus antiradikālās aktivitātes veidošanā, jo kombinācijā ar kafijskābi, darbojoties kā sinerģisti, tā uzrāda lielāku antiradikālo aktivitāti nekā katra fenolskābe atsevišķi (Szwajgier, 2009).

3.26. tabula / Table 3.26

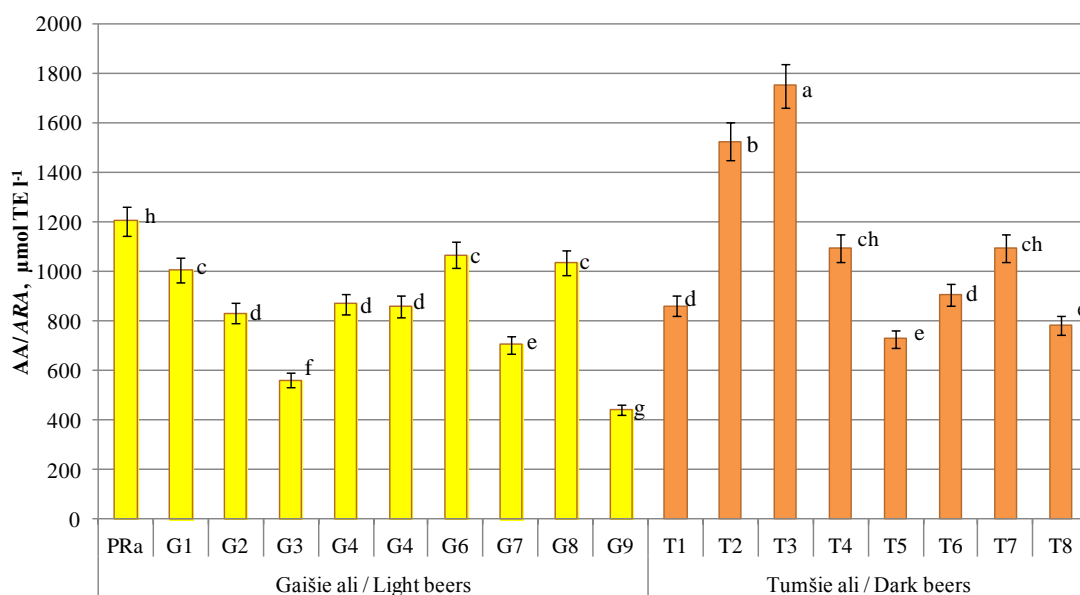
Atsevišķie fenoli 17 komerciāli ražotās alus šķirnēs / Individual phenolic contents 17 commercial beers, mg l<sup>-1</sup>

Paraugs / Sample	ben / ben*	gal / gal	kat / cat	kaf / caf	cer / syr	van / van	hlo / chlo	epi / epi	kum / cum	sin / sin	fer / fer	Kopā / Total
PRa	0.488	23.71	2.739	6.447	0.151	0.130	0.693	0.375	1.785	0.000	6.141	42.659
G1	0.598	7.563	7.686	7.563	1.607	0.430	0.329	1.827	0.560	0.007	3.812	31.980
G2	0.987	8.505	9.469	15.495	0.401	0.551	0.128	2.572	0.902	0.328	4.378	43.715
G3	0.64	1.950	4.554	8.621	0.480	0.383	1.147	0.230	2.251	0.147	5.452	25.848
G4	0.183	3.369	4.176	9.735	0.062	0.039	0.113	0.145	1.001	0.000	3.154	21.977
G4	0.203	20.355	4.101	7.277	0.219	0.011	0.257	0.086	1.091	0.000	5.945	39.544
G6	0.266	9.600	0.270	4.269	0.056	0.000	0.493	0.139	1.498	0.000	6.045	22.638
G7	0.607	19.270	3.972	2.825	0.426	0.118	0.024	0.173	1.092	0.000	2.924	31.431
G8	0.883	5.273	0.911	1.745	0.301	1.086	0.040	0.030	1.676	0.000	7.184	19.129
G9	0.795	17.805	5.610	1.052	0.000	0.000	1.238	0.040	1.175	0.000	6.029	33.745
T1	0.217	14.263	5.107	0.583	0.198	0.495	1.791	0.056	0.686	0.000	2.306	25.703
T2	0.447	31.425	4.159	14.166	0.347	0.346	0.318	0.229	1.407	0.000	9.744	62.587
T3	0.327	30.441	5.789	24.660	0.544	0.390	2.055	0.666	0.723	0.000	2.941	68.534
T4	1.550	26.522	2.624	15.007	0.505	0.169	1.342	1.051	0.234	0.013	1.225	50.240
T5	0.195	16.044	6.106	24.812	0.233	0.173	0.240	0.138	1.103	0.061	5.732	54.838
T6	0.197	17.468	4.384	39.352	0.250	0.148	0.080	0.178	1.065	0.342	5.754	69.217
T7	1.661	28.823	3.333	7.191	0.059	0.000	0.371	0.547	0.744	0.000	3.330	46.060
T8	0.603	27.835	3.796	18.440	0.086	0.147	0.149	1.190	1.733	0.000	3.812	57.791

\*ben / ben – p-hidroksibenzoskābe / *p*-hydroxybenzoic acid; gal / gal – galluskābe / *gallic acid*; kat / cat – katehīni / *catechins*; kaf / caf – kafijskābe / *caffeic acid*; cer / syr – ceriņskābe / *syringic acid*; van / van – vanilīnskābe / *vanillic acid*; hlo / chlo – hlorogēnskābe / *chlorogenic acid*; epi / epi – epikatehīni / *epicatechins*; kum / cum – kumarīnskābe / *cumaric acid*; sin / sin – sinapīnskābe / *sinapic acid*; fer / fer – ferulskābe / *ferulic acid*

Vielas antiradikālās aktivitātes pamatā ir tās spēja reaģēt ar skābekli. Augsta skābekļa saistīšanas spēja ir konstatēta tieši tumšā alus šķirnēm, kamēr *lager* tipa aliem tā nav izteikta (Lugasi, 2003).

17 komerciāli ražotu alus šķirņu un PRa parauga antiradikālā aktivitāte parādīta 3.28. attēlā. Visas analizētās alus šķirnes parāda izteiktu antiradikālo aktivitāti. Tā ir robežās no 441,3 līdz 1202,1  $\mu\text{mol TE l}^{-1}$  gaišā alus šķirnēm un no 726,2 līdz 1748,7  $\mu\text{mol TE l}^{-1}$  tumšā alus šķirnēm. Tāpat kā kopējo fenolu saturs, arī antiradikālā aktivitāte dažām tumšā alus šķirnēm ir būtiski lielāka ( $p < 0,05$ ) nekā gaišā alus, kas, visticamāk, saistīts ar Mailarda reakcijas produktu klātbūtni, kas veidojas misas intensīvas vārīšanas laikā (Piazzon *et al.*, 2010). Arī Jehle *et al.* (2011) uzsver Mailarda reakcijas produktu nozīmi tumšo iesalu un alus antiradikālās aktivitātes veidošanā, kā arī ir atradis pozitīvu korelāciju starp antiradikālo aktivitāti un iesala krāsu. Alus ar augstāku antiradikālo aktivitāti ir noturīgāks garšas un aromāta kvalitātē (Vanderhaegen *et al.*, 2006) un raksturojas ar ilgāku uzglabāšanas termiņu (Jehle *et al.*, 2011).



a – vērtības, kas atzīmētas ar vienu un to pašu burtu, nav būtiski atšķirīgas savā starpā pie  $p < 0,05$  / values whose marked with one and the same letter, not disparity by  $p < 0,05$

**3.28. att. Antiradikālā aktivitāte dažādos komerciāli ražotos alus paraugos / Fig. 3.28. Antiradical activity of vary commercial beers,  $\text{mg l}^{-1}$**

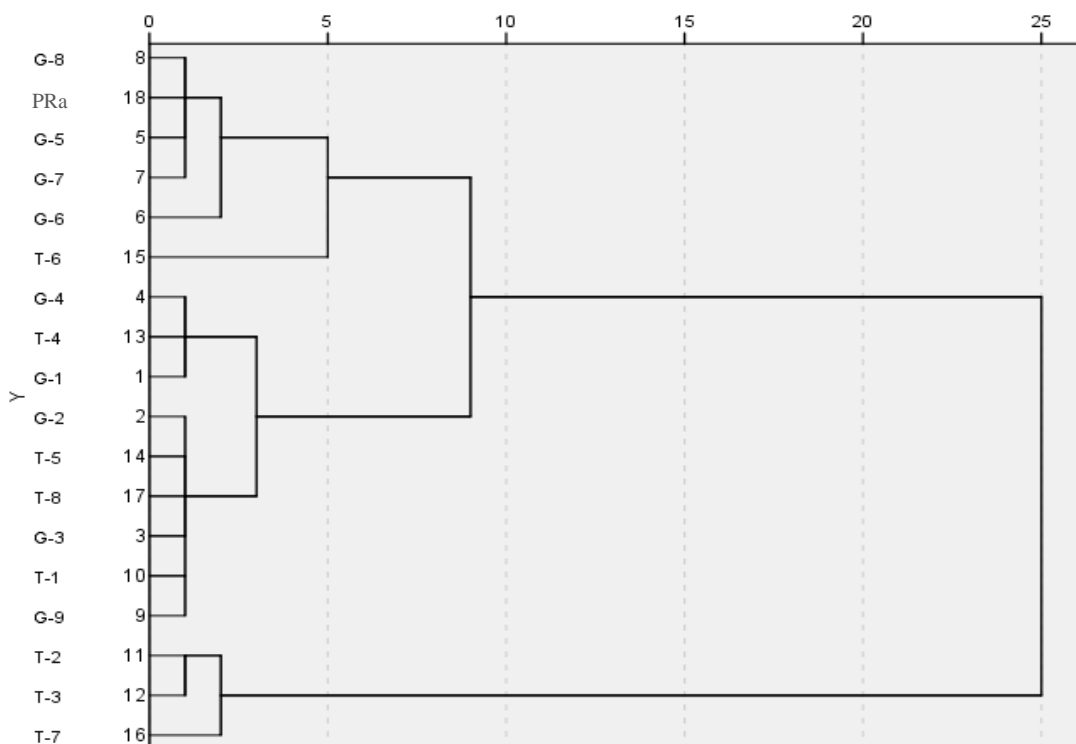
Pētījumā analizētajam alus paraugam PRa ir būtiski augstāka antiradikālā aktivitāte ( $p < 0,05$ ) nekā komerciāli ražotajām gaišā alus šķirnēm un četrām tumšā alus šķirnēm T1, T5, T6 un T8. 3.28. attēlā redzams, ka ne visam tumšajam alum ir augstāka antiradikālā aktivitāte kā gaišā alus šķirnēm. Kā iemeslu var minēt faktu, ka Latvijā ražotajām alus šķirnēm nav konkrēti noteiktas kvalitātes prasības noteiktam dzēriena veidam, tāpēc ražotāji bieži vien, konkurējot viens ar otru, sagatavo dažādas „speciālās” alus šķirnes, par kuru piederību gaišajam vai tumšajam alum var tikai minēt.

Lai noteiktu līdzību starp analizētajiem alus paraugiem, tika izmantota klāsteru analīze. 17 komerciāli ražotas alus šķirnes un rūpnieciski ražotais PRa gaišā alus paraugs tika sagrupēti, ņemot vērā fizikāli-ķīmiskos rādītājus (sausna %, alkohola saturs tilp. % u.c.) (3.29. attēls), kā arī fenolu savienojumus (3.30. attēls).

Kā redzams 3.29. attēlā, pēc alus pamatrādītājiem 18 paraugus var iedalīt trīs galvenajos klāsteros:

1. G-8, PR, G-5, G-7, G-6, T-6,
2. G-4, T-4, G-1, G-2, T-5, T-8, G-3, T-1, G-9,
3. T-2, T-3, T-7.

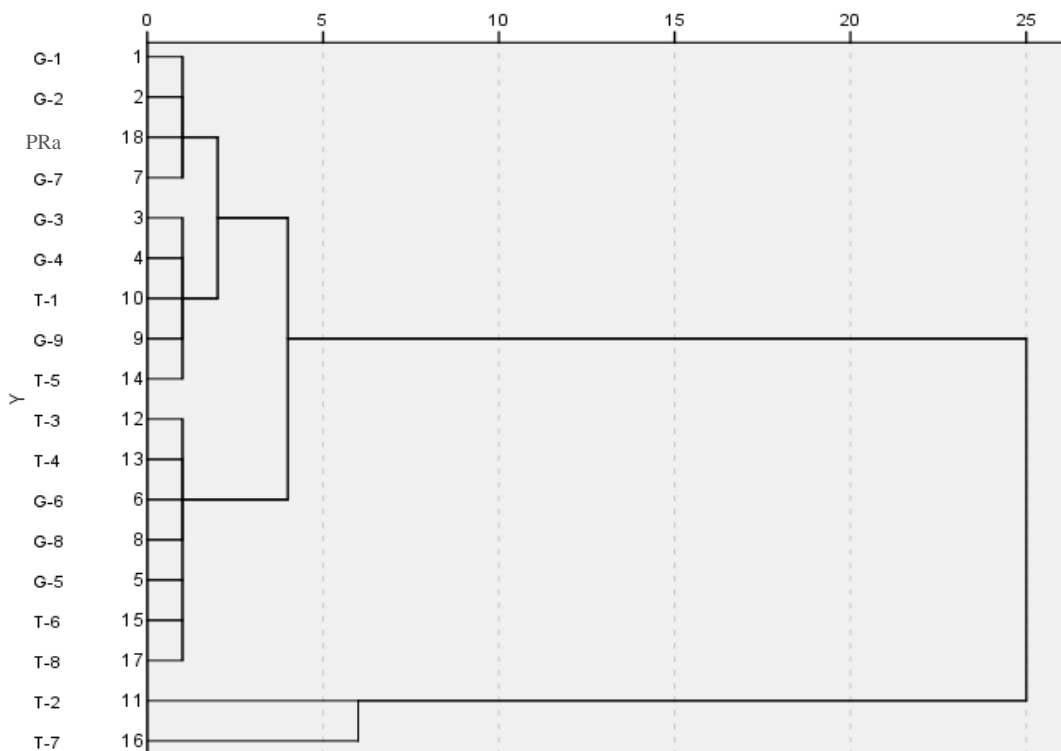
Pirmie divi klāsteri satur gan gaišā, gan tumšā alus šķirnes, bet trešajā klasterī atsevišķi izdalītas trīs tumšā alus šķirnes.



**3.29. att. Komerčiāli ražotu alus klāsteru sadalījums pēc fizikāli-ķīmiskiem rādītājiem /**

***Fig. 3.29. Cluster distribution of commercial beers by physical-chemicaly indices***

Pētījumā analizētais paraugs PRa ietilpst pirmajā klāsterī, un iegūtie rezultāti parāda, ka tas ir līdzīgs daudziem komerciālajā sistēmā piedāvājamiem alus paraugiem. Arī pēc fenolu savienojumu satura un sastāva alus paraugus var iedalīt trīs klāsteros (3.30. attēls). Atsevišķā klāsterī izdalīti paraugi T-2, T-7, kuru kopējais fenolu saturs un atsevišķo fenolu kopskaits ir visaugstākais.



**3.30. att.. Komerčiāli ražotu alus klāsteru sadalījums pēc fenolu satura /  
Fig. 3.30. Cluster distribution of commercial beers by contents of phenols**

Klāsteru analīze parāda, ka fenolu savienojumu sastāvs un saturs alū nav atkarīgs no alus veida – gaišais vai tumšais.

### 3.4. nodaļas kopsavilkums

Visos analizētajos paraugos galvenās raudzēšanas laikā kopējo fenolu saturs būtiski ( $p > 0,05$ ) nemainās. Tālākajā noguldīšanas procesā 4 °C temperatūrā PKILa un PLa paraugā novērots kopējo fenolu satura palielinājums, turpretim PRa paraugā būtiskas ( $p > 0,05$ ) izmaiņas nav konstatētas, kas norāda uz neviennozīmīgu kopējo fenolu satura izmaiņu tendenci jaunalus noguldīšanas laikā. Filtrācijas process samazina gan kopējo un atsevišķo fenolu saturu, gan antiradikālo aktivitāti alū.

Tāpat kā iejavošanas un misas vārīšanas laikā arī alus raudzēšanas procesā galluskābe ir dominējošā fenolskābe, kas pārstāv benzoskābes atvasinājumus. Kafijskābe ir nozīmīgākā no kanēļskābes atvasinājumiem etapā misa – alus, un tās izmaiņas raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas laikā laboratorijas apstākļos gatavotiem paraugiem ir nebūtiskas ( $p > 0,05$ ), bet ražošanas apstākļos sagatavotam paraugam PRa kafijskābe būtiski palielinājās visā raudzēšanas un noguldīšanas laikā ( $p < 0,05$ ) un par 54% samazinājās filtrācijas laikā. Raudzēšanas, noguldīšanas un filtrācijas procesi ferulskābes izmaiņas ietekmē līdzīgi visos paraugos – tā samazinās visā etapa misa – alus procesa laikā, un tas ir 23,54% PRa paraugam, 61,39% PLa paraugam un 31,39% PKILa paraugam salīdzinājumā ar sākotnējo ferulskābes saturu misā. Katehīnu saturs pēc būtiska samazinājuma misas vārīšanas laikā raudzēšanas procesā paaugstinās. Noguldīšanas laikā katehīnu saturs samazinās, kas saistīts ar šīs grupas pārstāvju īpašību veidot kompleksus savienojumus ar olbaltumvielām, kas

izgulsnējas raudzēšanas tvertnes apakšējā daļā. Filtrācijas procesā katehīnu saturs turpina samazināties. Visā etapā misa – alus katehīnu saturs PRA paraugā samazinās par 36,6% un PLa paraugā par 29,6%. Taču PKILa alus paraugam ir par 88,7% lielāks katehīnu saturs nekā šī paša parauga misai.

Fenola kvantitāte, piemēram ferulskābes, neatspoguļo tās ieguldījumu pētāmā alus antiradikālajā aktivitātē. Turppretim mazākumā esošie fenoli, tādi kā hlorogēnskābe, sinapīnskābe un cieriņskābe, uzrāda augstu spēju reaģēt ar radikāļiem, ņemot vērā to relatīvi zemu saturu paraugā. Ir svarīgi raksturot fenolu savienojumus, kas atbildīgi par alus antiradikālo aktivitāti, tādējādi nodrošinot aldariem labu veidu, kā paaugstināt noteiktu fenolu saturu alus darīšanas laikā, lai uzlabotu alus stabilitāti un garšu, izmantojot izejmateriāla endogēnos antioksidantus.

Antiradikālā aktivitāte analizējamos alus paraugos paaugstinās. PRA alū salīdzinājumā ar šī parauga misu antiradikālā aktivitāte palielinās par 10,6%, PLa alū – par 55,5% un PKILa alus paraugā – par 51,4%.

Ir konstatēta ļoti cieša korelācija starp antiradikālo aktivitāti un kopējo fenolu saturu etapā misa – alus. PRA paraugā  $r=0,969$ , PLa paraugā  $r=0,935$  un PKILa paraugā  $r=0,984$ .

Pētījumā analizētajiem alus paraugiem klāsteru analīze parāda, ka alus fenolu savienojumu sastāvs un saturs nav atkarīgs no alus veida – gaišais vai tumšais.

### **Summary of chapter 3.4**

*Total phenolic content (TPC) in all the samples researched does not change significantly ( $p>0.05$ ) during the main fermentation process. In the samples PKILa and PLa an increase of TPC was noticed through the lagering process at a temperature of 4 °C and in the sample of PRA significant changes were not found ( $p>0.05$ ). The obtained results in the lagering process of green beer indicate the tendency of different changes of TPC. Due to the filtration process the TPC, individual phenol content as well as antiradical activity in beer are decreased.*

*Gallic acid is a benzoic acid derivative and is predominant of phenolic acid during the processes of mashing, wort boiling and beer fermentation. The most important of cinnamic acid derivatives is caffeic acid and in the step of wort – beer as well as in the processes of fermentation, lagering and filtration, its changes are not significant ( $p>0.05$ ). However, in the sample PRA caffeic acid significantly increased ( $p<0.05$ ) during the production process in the stage of fermentation and lagering but when filtration was applied – its level decreased by 54%. Changes of the ferulic acid occur similarly in all samples researched during the fermentation, lagering and filtration processes. It decreases by 23.54% in the whole step of wort – beer in the sample PRA, by 61.39% in PLa and by 31.39% in PKILa samples comparing to the ferulic acid content in the wort. The content of catechin significantly decreased during the process of wort boiling while it increased during the fermentation. When lagering is applied, catechin content decreases and this could be explained by the characteristics of the representatives of this group to form complex compounds with proteins which furthermore haze at the bottom of the fermentation tank. During the filtration process the content of catechin continuously decreases. In the whole step of wort – beer the content of catechin decreases by 36.6% in the PRA sample and by 29.6% - in the PLa sample. However, the content of catechin is 88.7% higher in the PKILa sample comparing to the same sample when wort was analysed.*

*Phenolic activity, i.e. ferulic acids, does not present its antiradical activity contribution to the beer researched. The phenols which are in smaller quantities, for*

*example chlorogenic acid, sinapic acid and syringic acid show a high capacity to react with radicals. It is very important to characterize phenolic substances which are responsible for the antiradical activity in beer, thereby helping brewers guarantee good manufacturing practises in the enhancement of phenolic content during the production of beer with the main goal to improve the stability and taste of the beer by using the endogenous antioxidants of the ingredient/raw material.*

*Antiradical activity in the samples analysed was increasing. Comparing the beer sample PRa with the wort of the same sample, antiradical activity increased by 10.6%, in the PLa beer sample it increased by 55.5% and in the PKILa sample – by 51.4%.*

*Strong correlation has been found in the step wort – beer between antiradical activity and TPC: in the sample PRa  $r= 0.969$ , PLa –  $r=0.935$  and PKILa –  $r=0.984$ .*

*The results obtained from the cluster analysis show that in beer, the content (and composition) – sastāvs un saturs of phenolic substances does not depend on the type of beer – light or dark beer.*



## SECINĀJUMI

1. Novērtējot alus ražošanai plēkšņaino un kailgraudu miežu graudu fizikāli-ķīmiskos rādītājus un tos salīdzinot, kailgraudu miežu graudiem ir augstāks cietes, olbaltumvielu,  $\beta$ -glikānu un katehīnu saturs, nekā plēkšņainajiem miežu graudiem. Palielināts olbaltumvielu un  $\beta$ -glikānu saturs kailgraudu miežu graudos ir neatbilstošs alus miežu kvalitātes prasībām.
2. Latvijā selekcionēto kailgraudu miežu līniju un šķirnes būtiski zemās hidrolītisko fermentu aktivitātes dēļ, kailgraudu miežu iesala 100% izmantošana alus ražošanā nav iespējama. 25% no plēkšņaino miežu graudu iesala var aizstāt ar kailgraudu miežu graudu iesalu, gatavojot alu ar tradicionālo tehnoloģiju.
3. Kopējo fenolu saturs ir atkarīgs no šķirnes nevis no miežu tipa – kailgraudu vai plēkšņainie. Visos analizējamajos paraugos kopējo fenolu satura palielinājums iesalā ir būtisks, salīdzinoši ar neapstrādātiem miežu graudiem. Etapā iesals – misa – alus kopējo fenolu izmaiņas ir diferencētas. Apiņi būtiski neietekmē kopējo fenolu saturu misā un alū un to antiradikālo aktivitāti.
4. Iejavošanas un misas vārīšanas procesā galluskābe ir dominējošā no benzoscābes atvasinājumiem un būtiski ietekmē kopējo fenolu saturu. No kanēļskābes atvasinājumiem kafijskābe un ferulskābe konstatētas nozīmīgā daudzumā gan iejavas, gan misas analizētajos paraugos. Etapā iesals – misa samazinās flavanolu grupas fenoli – katehīni, vidēji par 40 %.
5. Izvēlētās miežu šķirnes sākotnējais fenolu saturs ietekmē antiradikālo aktivitāti gala produktā. Realizētā alus gatavošanas tehnoloģija mieži – iesals – misa – alus un Mailarda reakcijas produkti, kas veidojas diedzētu graudu un misas termisko apstrādes procesu laikā, paaugstina alus antiradikālo aktivitāti līdz 130%.
6. C vitamīna saturs samazinās zaļiesala kaltēšanas procesa laikā, un tālākā alus ražošanā tam nav būtiskas ietekmes uz alus antiradikālo aktivitāti.
7. E vitamīna saturs nemainās etapā mieži – iesals, bet palielinās etapā iesals – misa – alus, paaugstinot tās antiradikālo aktivitāti.
8. Klāsteru analīzes rezultāti parāda, ka fenolu sastāva ziņā pētījumā analizētās gaišā un tumšā alus šķirnes ir līdzīgas, izņemot atsevišķas tumšā alus šķirnes ar ļoti augstu kopējo fenolu, alkohola saturu un īsto ekstraktu.
9. Pētījumā iegūtie dati apstiprina izvirzīto hipotēzi – miežu šķirne vai līnija, nevis miežu tips (kailgraudu vai plēkšņainie) nosaka endogēno antioksidantu saturu gala produktā, kas variē tehnoloģisko procesu ietekmē iesala un alus gatavošanā.

## CONCLUSIONS

1. *The analysis and comparison of physical-chemical parameters of flaky and hull-less barley grains for the purpose of beer production shows that hull-less barley has higher content of starch, protein,  $\beta$ -glucans and catechins than flaky barley grains. Increased content of proteins and  $\beta$ -glucans in hull-less barley is not relevant for the quality requirements of beer barley.*
2. *Due to significantly low hydrolithic enzymes activity of lines and variety of hull-less barley, selected in Latvia, the 100% use of hull-less barley malt is not possible. 25% of flaky barley malt can be substituted with hull-less barley malt, producing beer with traditional technology.*
3. *The total phenolic content depends on the variety, not on the type of barley – hull-less or flaky. The increase of the total phenolic content in malt in all the analyzed samples was significant in comparison with raw grains. The changes of total phenols in the step malt – wort – beer was differential. Hops did not influence significantly the total phenolic content in wort and beer, as well as their antiradical activity.*
4. *Gallic acid was the dominating acid from benzoic acid derivatives in the mashing and wort boiling process and significantly influenced the total phenolic content. As regards cinnamic acid derivatives, benzoic acid and ferulic acid were found in significant amounts both in the analyzed samples of mash and wort. Catechins which are phenols of the group of flavanols decreased in the step malt – wort by 40% on average.*
5. *The initial phenolic content of the chosen barley variety influenced antiradical activity of the final product. The applied technologies in the step barley – malt – wort and Maillard reaction products that were formed during thermo-processing of germinated grains and wort increased beer antiradical activity up to 130%.*
6. *The content of vitamin C decreased during drying process of green malt; it did not have a significant influence on the beer antiradical activity in further production process.*
7. *The content of vitamin E did not change in the steps barley – malt, but it increased in the steps malt – wort – beer, increasing its antiradical activity.*
8. *The results of cluster analysis showed similarities between light and dark beer varieties, except for certain dark beer varieties with a very high total content of phenol, alcohol and real extract.*
9. *The data obtained in the research prove the hypothesis – the chosen barley variety or line but not the type (hull-less or flaky barley) determines the content of endogenous antioxidants in the final product and it varies depending on the technological processes during malt and beer production.*

## INFORMĀCIJAS AVOTI / INFORMATION SOURCES

1. Agu R. C., Bringhurst T. A., Brosnan J. M. (2008) Performance of husked, acid dehusked and hull-less barley and malt in relation to alcohol production. *Journal of the Institute of Brewing*, Vol. 114, No. 1, p. 62-68.
2. Agu R. C., Bringhurst T. A., Brosnan J. M., Pearson S. (2009) Potential of Hull-less barley malt for use in malt and grain whisky production. *Journal of the Institute of Brewing*, Vol. 115, No. 2, p. 128-133.
3. Agu R. C., Devenny D. L., Tillett I. J. L., Palmer G. H. (2002) Malting performances of normal huskless and acid de-husked barley samples. *Journal of the Institute of Brewing*, Vol. 108, p. 215-220.
4. Ahokas H. (2006) Naked (nud) barley, *Hordeum vulgare*: a series of misunderstanding of its onomatopoeic name himalais- as himmels- ('celestial'), himalayense and guimalaye ('himalayan') along with its migration. Kave, Helsinki. 45 p.
5. Alekseeva M. A., Éller K. I., Arzamastsev A. P. (2004) Determining polyphenolic components of common hop by reversed-phase HPLC. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, Vol. 38, No. 12, p. 39-41.
6. Ames N. P., Rhymer C. R. (2008) Issues Surrounding Health Claims for Barley. *Journal of Nutrition*, Vol. 138, p. 1237-1243.
7. Antoine C., Peyron S., Lullien-Pellerin V., Abecassis J., Rouau X. (2004) Wheat bran tissue fractionation using biochemical markers. *Journal of Cereal Science*, Vol. 39, p. 387-393.
8. Arhipova, I., Bāliņa, S. (2003) *Statistika ekonomikā. Risinājumi ar SPSS un Microsoft Excel*. Rīga: Datorzinību centrs. 352 lpp.
9. Aron P. M., Shellhammer T. H. (2010) A discussion of polyphenols in beer physical and flavour stability. *Journal of the Institute of Brewing*, Vol. 116, No. 4, p. 369-380.
10. Arts I. C. W, van de Putte B., Hollman P. C. H. (2000) Catechin contents of Foods commonly consumed in The Netherlands.1. Fruits, vegetables, staple foods, and processed foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol.48, p. 1746-1751.
11. Baik B. K., Ullrich S. E. (2008) Barley for food: characteristics, improvement, and renewed interest. *Journal of Cereal Science*, Vol. 48, No. 2, p. 233-242.
12. Balasundram N., Sundram K., Samman S. (2006) Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence and potential uses. *Food Chemistry*, Vol. 99, p. 191-203.
13. Ball G. F. M. (2000) The Fat-Soluble Vitamins. **In:** *Food Analysis by HPLC*. Edited by: L. M. L. Nollet, Switzerland: Marcel Dekker Inc., p. 332-340.
14. Ball G. F. M. (2006) Vitamins in Foods: analysis, bioavailability, and stability. **In:** *Food Science and Technology*. USA: CRC Press. Taylor & Francis Group, p. 121-125; p.294-299.
15. Baltess V. (1998) Vitamīni. **No:** Baltess V. *Pārtikas ķīmija*. Rīga: Latvijas Universitāte, 20.-31. lpp.
16. Bamforth C. W. (2006) *Brewing New Technologies*. Cambridge: Woodhead Publishing; Boca Raton ... [etc.]: CRC Press. 484 p.

17. Bamforth C. W. (2011) 125th anniversary review: The non-biological instability of beer. *Journal of the Institute of Brewing*, Vol. 117, No.4, p. 488-497.
18. Bamforth C. W., Muller R. E., Walker M. D. (1993) Oxygen and oxygen radicals in malting and brewing: a review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Vol. 51, p. 79-88.
19. Barja G. (2004) Free radicals and aging. *Trends in Neurosciences*, Vol. 27, issue 10, p. 55-600.
20. Bathgate G. N. (1989) Cereals in Scotch whisky production. **In:** *Cereal Science and Technology*. Edited by Palmer G. H. Aberdeen, UK: Aberdeen University Press, p. 243-278.
21. Beckman K. B., Ames B. N. (1998) The free radical theory of aging matures. *Physiology Review*, Vol. 78, No. 2, p. 547-581.
22. Belicka I., Bleidere M. (2005) Comparative evaluation of the yield and qualitative traits of hull-less and hulled barley. *Latvian Journal of Agronomy*, Vol. 8, p. 90-93.
23. Belitz H. D., Grosch W., Schieberle P. (2004) *Food Chemistry*. Berlin, Heidelberg, Germany: Springer-Verlag. 1070 p.
24. Bell L. (1995) Kinetics of non-enzymatic browning in amorphous solid systems: Distinguishing the effects of water activity and the glass transition. *International Food Research*, No. 28, p. 591-597.
25. Beta T., Rooney L. W., Marovatsaga L. T. Taylor J. R. N. (2000) Effect of chemical treatments on polyphenols and malt quality in sorghm. *Journal of Cereal Science*, Vol. 31,p. 295-302.
26. Bhatti R. S. (1996) Production of food malt from hull-less barley. *Cereal Chemistry*, Vol. 73, No. 1, p. 75-80.
27. Bhatti R. S. (1999) The potential of hull-less barley. *Cereal Chemistry*, Vol. 76, p. 589-599.
28. Bonoli M., Verardo V., Marconi E., Caboni M. F. (2004) Antioxidant Phenols in barley (*Hordeum vulgare* L.) Flour: comparative Spectrophotometric study among extraction methods of free and bound phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 52, p. 5195-5200.
29. Bourne L., Paganga G., Baxter D., Hughes P., Rice-Evans C. (2000) Absorption of ferulic acid from low-alcohol beer. *Free Radical Research*, Vol. 32, No. 3, p. 273-280.
30. Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C. (1995) Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, Vol. 28, S. 25-30.
31. Brenes-Balbuena M., Garcia-Garcia P., Garrido-Fernandez A. (1992) Phenolic compounds related to the black color formed during the processing of ripe olives. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, No. 40, p. 1192-1196.
32. Briggs D. E. (1998) *Malt and Malting*. Great Britain: Thomson Publishing. 143 p.
33. Briggs D. E., Boulton C. A., Brookes P. A., Stevens R. (2004) The science of mashing. **In:** Briggs D. E., Boulton C. A., Brookes P. A., Stevens R. *Brewing: Science and Practice*. Cambridge: Woodhead Publishing; Boca Raton ... [etc.]: CRC Press Woodhead publishing limited and CRC press LLC, p. 86-170.

34. Briggs D. E., Hough J. S., Stevens R., Young T. W. (1981) The biochemistry of malting grain. **In:** *Malting and Brewing Science*. London: Chapman&Hall, Vol. 1, p. 57-109.
35. Buera M., Chirife J., Resnik S. L., Wetzler G. (1987) Nonenzymatic browning in liquid model systems of high water activity: Kinetics of color changes due to Maillard's reaction between different single sugars and glycine and comparison with caramelization browning. *Journal of Food Science*, No. 52, p. 1063-1067.
36. Burda S., Oleszek W., Lee C. Y. (1990) Phenolic compounds and their changes in apples during maturation and cold storage. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Vol. 38, No. 4, p. 945-948.
37. Byers T., Perry G. (1992) Dietary Carotenes, Vitamin C, and Vitamin E as Protective Antioxidants in Human Cancers. *Annual Review of Nutrition*, Vol. 12, p. 13-159.
38. Collins H. M., Burton R. A., Topping D. L., Liao M. L., Bacic A., Fincher G. B. (2010) Variability in Fine Structures of Noncellulosic Cell Wall Polysaccharides from Cereal Grains: Potential Importance in Human Health and Nutrition. *Cereal Chemistry*, Vol. 87, No. 4, p. 272-282.
39. Cuvelier M. E., Richard H., Berset C. (1992) Comparison of the Antioxidant activity of some acid-phenols: structure –activity relationship. *Bioscience Biotechnology & Biochemistry*, Vol. 56, p. 324-25.
40. Damien Dorman H. J., Bachmayer O., Kosar M., Hiltunen R. (2004) Antioxidant properties of aqueous extracts from selected Lamiaceae species grown in Turkey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 52, p. 762-770.
41. deMan, John M. (1999) *Principles of Food Chemistry*. New York, USA: Springer Science+Business Media, p. 356-373.
42. Deprez S., Brezillon C., Raport S., Philippe C., Mila I., Lapiere C., Scalbert A. (2000) Polymeric proanthocyanidins are catabolized by human colonic microflora into low-molecular-weight phenolic acids. *Journal of Nutrition*, Vol. 130, p. 2733-38.
43. Dordevic T. M., Siler-Marinkovic S. S., Dimitrijevic-Brankovic S. I. (2010) Effect of fermentation on antioxidant properties of some cereals and pseudo cereals. *Food Chemistry*, Vol. 119, p. 957-963.
44. Dunford N. T. (2012) Traditional and emerging feedstocks for food and industrial bioproducts manufacturing. **In:** *Food and Industrial Bioproducts and Bioprocessing*. Chichester; Hoboken, N.J.: JohnWiley&Sons., Inc., p. 8-10.
45. Dvorakova M., Douanier M., Jurkova M., Kellner V., Dostalek P. (2008) Comparison of antioxidant activity of barley (*Hordeum vulgare* L) and malt extracts with the content of free phenolic compounds measured by high performance liquid chromatography coupled with coularray detector. *Journal of the Institute of Brewing*, Vol. 114, No. 2, p. 150-159.
46. Dvorakova M., Hulin P., Karabin M., Dostalek P. (2007) Determination of phenols in beer by an effective method based on solid-phase extraction and high performance liquid chromatography with Diode-Array detection. *Czech Journal of Food Sciences*, Vol. 5, p. 182-188.
47. Edney M. J., Langrell D. E. (2004) Evaluating the malting quality of hullless CDC Dawn, acid-dehusked Harrington, and Harrington barley. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, Vol. 62, No. 1, p. 18-22.

48. Eitenmiller R. R., Lee J. (2004) *Vitamin E: Food Chemistry, Composition and Analysis*. New York: Marcel Dekker, Inc. 530 p.
49. Evans D. E., Stenholm K., Vilpola A., Hughes G, Home S. (1998) Pilot scale evaluation of mash filter performance of malts with variable quality. Master Brewers Association of the Americas. *Technical Quarterly*, Vol. 35, No. 4, p. 189-195.
50. Evans E., Bay S., May., Eglinton J., (2003) The impact of the thermostability of alpha-amylase, beta-amylase, and limit dextrinase on potential wort fermentability. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, Vol. 61, No. 4, p. 210-218.
51. Fantozzi P., Montanari F., Gasbarrini A., Addolorato G., Simoncini M., Nardini M., Ghiselli A., Scaccini C. (1998) In vitro antioxidant capacity from wort to beer. *Food Science and Technology (Lebensmittel-Wissenschaft und – Technologie)*, Vol. 31, p. 221-27.
52. Fardet A., Rock E., Remesy C. (2008) Is the in vitro antioxidant potencial of whole-grain cereals and cereal products well reflected in vivo? *Journal of Cereal Science*, Vol. 48, p. 258-276.
53. Frias J., Miranda M. L., Doblado R., Vidal-Valverde C. (2005) Effect of germination and fermentation on the antioxidant vitamin content and antioxidant capacity of *Lupinus albus* L. var. Multolupa. *Food Chemistry*, Vol. 92, No. 2, p. 211-220.
54. Fumi M. D., Galli R., Lambri M., Donadini G., Favari D. M. (2011) Effect of full-scale brewing process on polyphenols in Italian all-malt and maize adjunct lager beers. *Journal of Food Composition and Analysis*, Vol. 24, p. 568-573.
55. Gallegos-Infante J. A., Rocha-Guzman N. E., Gonzalez-Laredo R. F., Pulido-Alonso J. (2010) Effect of processing on the antioxidant properties of extracts from Mexican barley (*Hordeum vulgare*) cultivar. *Food Chemistry*, Vol. 119, No. 3, p. 903-906.
56. Gasowski B., Leontowicz M., Leontowicz H., Katrich E., Lojek A., Ciz M., Trakhtenberg S., Gorinstein S. (2004): The influence of beer with different antioxidant potencial on plazma lipids, plazma antioxidant capacity, and bile extrection of rats fed cholesterol-containing and cholesterol-free diets. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, Vol. 15, p. 527-533.
57. Ghiselli A., Natella F., Giudi A., Montanari L., Fantozzi P., Scaccini C. (2000) Beer increase plasma antioxidant capacity in humans. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, Vol. 11, p. 76-80.
58. Gorinstein S., Kulasek G. W., Bartnikowska E., Leontowicz M., Zemser M., Morawiec M., Trakhtenbergs S. (2000) The effects of diets, supplemented with either whole persimmon or phenol-free persimmon, on rats fed cholesterol. *Food Chemistry*, Vol. 70, No. 3, p. 303-308.
59. Gorinstein S., Vargas O. J. M., Jaramillo M. O., Salas I. A., Ayala A. L. M., Arancibia-Avila P., Toledo F., Trakhtenberg S. (2007) The total polyphenols and the antioxidant potentials of some selected cereals and pseudocereals. *European Food Research and Technology*, Vol. 225, No. 3-4, p. 321-328.
60. Gorjanovic S. Z., Novakovic M. M., Potkonjk N. I., Suznjevic D. Z. (2010) Antioxidant activity of wines determined by a polarographic assay based on hydrogen peroxide scavenge. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Vol. 58, No. 8, p. 4626-4631.

61. Goupy P. Hugues M., Boivin P., Amiot M. J. (1999) Antioxidant composition and activity of barley (*Hordeum vulgare*) and malt extracts and of isolated phenolic compounds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Vol. 79, p. 1625-1634.
62. Grayer R. J., Bryan S. E., Veitch N. C., Goldstone F. J., Paton A., Wollenweber A. (1996) External flavones in sweet basil, *Ocimum basilicum*, and related taxa. *Phytochemistry*, Vol. 43, No. 5, p. 1033-1039.
63. Hall C. (2001) Source of natural antioxidants: oilseeds, nuts, cereals, legumes, animal products and microbial sources. **In:** *Antioxidants in Food*. Edited by J. Pokorny, N. Yanishlieva, M. Gordon. Abington Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, p. 159-209.
64. Harlan J. R., Zohary D. (1966) Distribution of Wild Wheats and Barley. *Science* 2, Vol. 153, No. 3740, p. 1074-1080.
65. Harmegnies F., Marle L., Tifer R. (2006) Mash filtration. Influence of sparging parameters on wort quality and sparging efficiency. *Technical Quarterly*, Vol. 43, No. 1, p. 58-62.
66. Hinneburg I., Dorman H. J. D., Hiltunen R. (2006) Antioxidant activities of extracts from selected culinary herbs and spices. *Food Chemistry*, Vol. 97, p. 122-129.
67. Holtekjolen A. K., Kinitz C., Knutsen S. H. (2006) Flavanol and bound phenolic acid contents in different barley varieties. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Vol. 54, p. 2253-2260.
68. Hough J. S., Briggs D. E., Stevens R. and Young T. W. (1999) Hopped Wort and Beer **In:** *Malting and Brewing Science* Gaithersburg, Maryland: Aspen Publishers, Inc. Vol. 2., p. 471-480.
69. Hughes P. S. (1997) Comparison of (+)-catechin and ferulic acid as natural antioxidants and their impact on beer flavor stability. Part I: Forced-aging. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, Vol. 55, p. 83-89.
70. Hui Y. H. (2007) Handbook of Food Products Manufacturing: : principles, bakery, beverages, cereals, cheese, confectionary, fats, fruits, and functional foods. Edited by Y.H.Hui. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons. 1131 p. (p. 443-490.).
71. Hurrell R. F., Finot P. A. (1985) *Digestibility and Amino Acid Availability in Cereals and Oilseeds*. J. W. Finley, D. T. Hokins eds. American Association of Cereal Chemists Inc. St. Paul, Minnesota, p. 247-258.
72. Inns E. L., Buggley L. A., Booer C., Nursten H. E., Ames J. M. (2007) Effects of heat treatment on the Antioxidant activity, color, and free phenolic acid profile of malt. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Vol. 55, p. 6539-6546.
73. Jākobsone I. (2008) Kopējā fenola savienojumu noteikšana. Flavonoīdu noteikšana. **No:** Jākobsone I. *Pārtikas produktu uzturvērtības noteikšana*. Rīga, Latvia: Latvijas Universitātes Akadēmiskais apgāds, 148.-149. lpp.
74. Javanmardi J., Khalighi A., Kashi A., Bais H. P., Vivanco J. M. (2002) Chemical Characterization of basil (*Ocimum basilicum* L.) found in local accessions and used in traditional medicines in Iran. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 50, p. 5878-5883.
75. Jayasinghe C., Gotoh N., Aoki T., Wada S. (2003) Phenolic Composition and Antioxidant activity of Sweet basil (*Ocimum basilicum* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 51, p. 4442-4449.

76. Jehle D., Lund M. N., Øgendal L.H., Andersen M. L. (2011) Characterisation of a stable radical from dark roasted malt in wort and beer. *Food Chemistry*, Vol. 125, Issue 2, p. 380-387.
77. Jende-Strid B. (1985) Phenolic acids in grains of wild-type barley and proanthocyanidin-free mutants. *Calsberg Research Communications*, Vol. 50, No. 1, p. 1-14.
78. Kahkonen M. P., Hopia A. I., Vuorela J. H., Rauha J. P., Pihlaja K., Kujala T. S., Heinonen M. (1999) Antioxidant activity of Plant Extracts Containing Phenolics Compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 47, No. 10, p. 3954-3962.
79. Kaneda Y., Osawa T., Kawakishi S., Kamimura M. (1990) Effect of free radicals on haze formation in beer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 38, No. 4, p. 1909-1912.
80. Kruma Z., Karklina D., Cinkmanis I., Rutkovska O. (2010): Polyphenolic composition and free radical scavenging activity of red wines available in the Latvian market. *Chemine Technologija*, Vol. 1, No. 54, p. 56-61.
81. Kühnau J. (1976) The flavonoids. A class of semi-essential food components: their role in human nutrition. *World Review of Nutrition and Dietetics*, No. 24, p. 117-191.
82. Labuza T., Baiser W. (1992) The kinetics of nonenzymatic browning. **In:** *Physical Chemistry of Foods*. H.Schwartzber (ed.). New York: Marcel Dekker, p. 595-649.
83. Lee J. H., Kim G. H (2010) Evaluation of antioxidant and inhibitory activities for different subclasses flavonoids on enzymes for rheumatoid arthritis. *Journal of Food Science*, Vol. 75, No. 7, p. 212-217.
84. Lee. H. S. (2000) HPLC Analysis of Phenolic Compounds. **In:** *Food Analysis by HPLC*. Edited by: L. M. L. Nollet. Switzerland: Marcel Dekker Inc., p.776; 810-811; 816.
85. Leitao C., Marchioni E., Bergaentzle M., Zhao M., Didierjean L., Miesch L., Holder E., Miesch M., Ennahar S. (2012) Fate of polyphenols and antioxidant activity of barley throughout malting and brewing. *Journal of Cereal Science*, Vol. 55, p. 318-322.
86. Liu Q., Yao H. Y. (2007) Antioxidant activities of barley seeds extracts. *Food Chemistry*, Vol. 102, p. 732-737.
87. Liu R. H. (2007) Whole grain phytochemicals and health. *Journal of Cereal Science*, Vol. 46, p. 207-219.
88. López-Alarcón C, Denicola A. (2013) Evaluating the antioxidant capacity of natural products: A Review on chemical and cellular-based assays. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 763, p. 1-10.
89. López-Amorós M. L., Hernández T., Estrella I. (2006) Effect of germination on legume phenolic compounds and their antioxidant activity. *Journal of Food Composition and Analysis*, Vol. 19, No. 4, p. 277-283.
90. Lu J., Zhao H., Chen J., Fan W., Ding J., Kong W et.al. (2007) Evaluation of phenolic compounds and antioxidant activity during malting. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Vol. 55, p. 10994-11001.
91. Lu Y., Foo L. Y., (2000) Antioxidant and radical scavenging activities of polyphenols from apple pomace. *Food Chemistry*, Vol. 68, No. 1, p. 81-85.
92. Lu Y. L., Foo Y. (2000) Antioxidant and radical scavenging activities of polyphenols from apple pomace. *Food Chemistry*, Vol. 68, Issue 1, p. 81-85.



93. Lugasi A. (2003) Polyphenol content and Antioxidant Properties of Beer. *Acta Alimentaria*, Vol. 32, No. 2, p. 181-192.
94. Machlin L. J. (1991) *Handbook of Vitamins*. 2nd ed. New York; Basel Marcel: Dekker, Inc. 600 p.
95. Madhujith T., Shahidi F.(2009) Antioxidant potential of barley as affected by alkaline hydrolysis and release of insoluble-bound phenolics. *Food Chemistry*, Vol. 17, No. 4, p. 615-620.
96. Maillard L. C. (1913) Formation de matieres humiques par action de polypeptides sur sucres. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, No. 156, p. 148-149.
97. Maillard M. N., Berset C. (1995) Evaluation of antioxidant activity during kilning: Role of insoluble bound phenolic of barley and malt. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 43, p. 1789-1793.
98. Maillard M.N., Billaud C., Chow Y.N., Ordonaud C. and Nicolas J. (2007) Free radical scavenging inhibition of poliphenoloxidase activity and cooper chelating properties of model Maillard systems. *LWT – Food Science and Technology (Lebensmittel-Wissenschaft und – Technologie)*, Vol. 40, p. 1434-1444. Available onlaine at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com).
99. Maillard M. N., Soum M. H., Boivin P., Berset C. (1996) Antioxidant activity of barley and malt: relationship with phenolic content. *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie*, Vol. 29, S. 238-244.
100. Malleshi N. G., Klopfenstein C. F. (1998) Nutrient composition, amino acid and vitamin contents of malted sorghum, pearl millet, finger millet and their rootlets. *Journal of Food Science and Nutrition*, Vol. 49, No. 6, p. 415-422.
101. Manach C., Scalbert A., Morand C., Rémésy C., Jime´nez L. (2004) Polyphenols: food sources and bioavailability. *American Journal of Clinical Nutrition*, Vol. 79, No. 5, p. 727-747.
102. Montanari L., Perretti G., Natella F., Giudi A., Fantozzi P. (1999): Organic and phenolic acids in beer. *Lebensmittel-Wissenschaft und – Technologie*, Vol. 32, S. 535-539.
103. Moon J. H., Terao J. (1998) antioxidant activity of caffeic acid and dihydrocaffeic acid in lard and human low-density lipoprotein. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 46, No. 12, p. 5062-5065.
104. Mottram D. H., Wedzicha B. L., Dodson A. T. (2002) Acrylamide is formed in the Maillard reaction. *Nature*, No. 419, p. 448–449.
105. Naczki M., Shahidi F. (2004a) Phenolic compounds of beverages. **In:** Naczki M., Shahidi F. *Phenolics in food and nutraceuticals*. Boca Raton, Fla: CRC Press, p. 241-248.
106. Naczki M., Shahidi F. (2004b) Extraction and analysis of phenolic in food, *Journal of Chromatography, A*, Vol. 1054, p. 95-111.
107. Naczki M., Shahidi F. (2006) Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, Vol. 41, No. 5, p. 1523-1542.
108. Nardini M., Ghiselli A. (2004): Determination of free and bound phenolic acid in beer. *Food Chemistry*, Vol. 84, No. 1, p. 137-143.
109. Nardini M., Natella F., Scaccini C., Ghiselli A. (2006): Phenolic acids from beer are absorbed and extensively metabolized in humans. *Journal Nutrition and Biochemistry*, Vol. 17, p. 14-22.

110. Natella F., Nardini M., DiFelice M., Scaccini C. (1999) Benzoic and cinnamic acid derivatives as antioxidants: Structure – activity relation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 47, No. 4, p. 1453-1459.
111. Niki E. (1987) Antioxidants in relation to lipid peroxidation. *Chemistry and Physics of Lipids*, No. 44, p. 227-253.
112. Nordkvist E., Salomansson A.C., Aman P. (1984) Distribution of insoluble-bound phenolic acids in barley grain. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Vol. 35, p. 657-661.
113. Nursten H. (2005) *The Maillard Reaction: Chemistry, Biochemistry, and Implications*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge: Thomas Graham House, p. 132-133.
114. Olthof M. R., Hollman P. C., Bujisman M. N., Van Amelsvoort J. M., Katan M.B. (2003) Hlorogenic acid, quercetin-3-rutinoside and black tea phenols are extensively metabolised in humans. *Journal of Nutrition*, Vol. 133, p. 1806-1814.
115. Özkan G., Göktürk Baydar N. (2006) A Direct RP-HPLC Determination of Phenolic Compounds in Turkish Red Wines. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, Vol. 19, No. 2, p. 229-234.
116. Palmer H.G. (2006) Barley and malt. **In:** *Handbook of Brewing*. Edited by P. M. Davidson, M. Dreher *et al.* Sound Parkway NW: Taylor&Francis Group, p. 139-159.
117. Pascoe H. M., Ames J. M. (2003) Critical stages of the brewing process for changes in antioxidant activity and levels of phenolic comounds in Ale. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, Vol. 61, p. 203-209.
118. Pejin.D. J. (2009) Investigation of phenolic acids content and antioxidant activity during malt and beer production. **In:** *The Second European Workshop on Food Engineering and Technology*. May 26-27, 2008, Massy.
119. Peyrat-Maillard M. N., Bonnely S., Rondini L., Berset C. (2001) Effect of Vitamin E and Vitamin C on the Antioxidant Activity of Malt Rootlets Extracts. *Lebensmittel und-Wissenschaft und Technologie*, Vol. 34, S. 176-182.
120. Piazzon A., Forte M., Nardini M. (2010): Characterization of phenolics content and antioxidant activity of different beer types. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Vol. 58, p. 10677-10683.
121. Pieta P. G. (2000) Flavonoids as Antioxidants. *Journal of Natural Products*, Vol. 63, p. 1035-1042.
122. PinDer D., GowChin Y., WenJye Y., LeeWen C. (2001) Antioxidant effects of water extracts from barley (*Hordeum vulgare* L.) prepared under different roasting temperatures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 49, No. 3, p. 1455-1463.
123. Pinelo M., Manzocco L., Nunez M. J., Nicolín M. C. (2004) Interaction among Phenols in Food Fortification: Negative Synergism on Antioxidant Capacity, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Vol. 52, No. 5, p. 1177-1180.
124. Plaza L., Ancos B.D., Cano P. (2003) Nutritional and health-related compounds in sprouts and seeds of soy bean (*Glycine max*), wheat (*Triticum aestivum* L.) and alfalfa (*Medicago sativa*) treated by a new drying method. *European Food Research and Technology*, Vol. 216, p. 138-144.
125. Plumb G. W., Garcia-Conesa M. T., Kroon P. A., Rhodes M., Ridley S., Williamson G. (1999) Metabolism of chlorogenic acid by human plasma,

- liver, intestine and gut microflora. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Vol. 79, p. 390-392.
126. Pokorny J., Yanishlieva N., Gordon M. (2001) *Antioxidants in Food*. Cambridge, England: Woodhead Publishing Ltd. 40 p.
  127. Preedy V. P., Rajendram R. (2009) Ethanol in Beer: Production, Absorption and Metabolism. **In:** *Beer in Health and Disease Prevention*. V. P. Preedy (ed). Burlington, MA; San Diego, CA; London: Elsevier; Academic Press, p. 429-440.
  128. Ragaei S., Abdel-Aal E. M., Noaman M. (2006) Antioxidant activity and nutrient composition of selected cereals for food use. *Food Chemistry*, Vol. 98, No. 1, p. 32-38.
  129. Rakcejeva T., Skudra L. (2006) Evaluation of wheat bread with biologically activated rye, wheat and hulled barley grain additive. *Cheminė Technologija*. Lithuania, Vol. 4, No. 42, p. 6-12.
  130. Randhir R., Know Y., Shetty K. (2007) Effect of thermal processing on phenolics, antioxidant activity and health-relevant functionality of select grain sprouts and seedlings. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, Vol. 9, p. 355-364.
  131. Renger A., Steinhart H. (2000) Ferulic acid dehydrodimers as structural elements in cereal dietary fibre. *European Food Research and Technology*, No. 211, p. 422-428.
  132. Rice-Evans, C., Miller, N., Paganga, G. (1996) Structure – antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology and Medicine*, Vol. 20, p. 933-956.
  133. Saint-Cricq de Gaulejac N., Provost C., Vivas N. (1999) Comparative Study of Polyphenol Scavenging Activities Assessed by Different Methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 47, No. 2, p. 425-431.
  134. Salmon J. M. (2006) Interaction between yeast, oxygen and polyphenols during alcoholic fermentations: *Practical Implications*. Elsevier Ltd. LWT, Vol. 39, p. 959-965.
  135. Samaras T. S., Gordon M.H., Ames J.M. (2005) Antioxidant properties of malt model systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 53, p. 4983-4945.
  136. Sensory I., Rosen R. T., Ho C. T., Karwe M. V. (2006) Effect of processing on buckwheat phenolics and antioxidant activity. *Food Chemistry*, Vol. 99, p. 388-393.
  137. Shahidi F., Naczk M. (1995) Phenolic compounds of beverages. **In:** *Food Phenolics, Source, Chemistry, Effects, Applications*. Lancaster, PA: Technomic Publishing Company, Inc., p. 128-136.
  138. Shahidi F., Wanasundara P. K. (1992) Phenolic Antioxidants. *Critical Reviews of Food Science and Nutrition*, No. 32, p. 67.
  139. Sharma P., Gujral H. S. (2010) Effect of sand roasting and microwave cooking on antioxidant activity of barley. *Food Research International*, Vol. 44, Issue 1, p. 235-240
  140. She J., Mazza G., Maguer M.L. (2000) Functional foods. **In:** *Biochemical and processing aspects*. Volume II. Boca Raton, Fla.: CRC Press, p. 12-14.
  141. Shewry P.R. (1993) Barley seed proteins. Ch. 4 **In:** *Barley Chemistry and Technology*. A. W. MacGregor, R. S. Bhatti (Eds.). St. Paul., MN.: American Association of Cereal Chemists, p. 131-198.

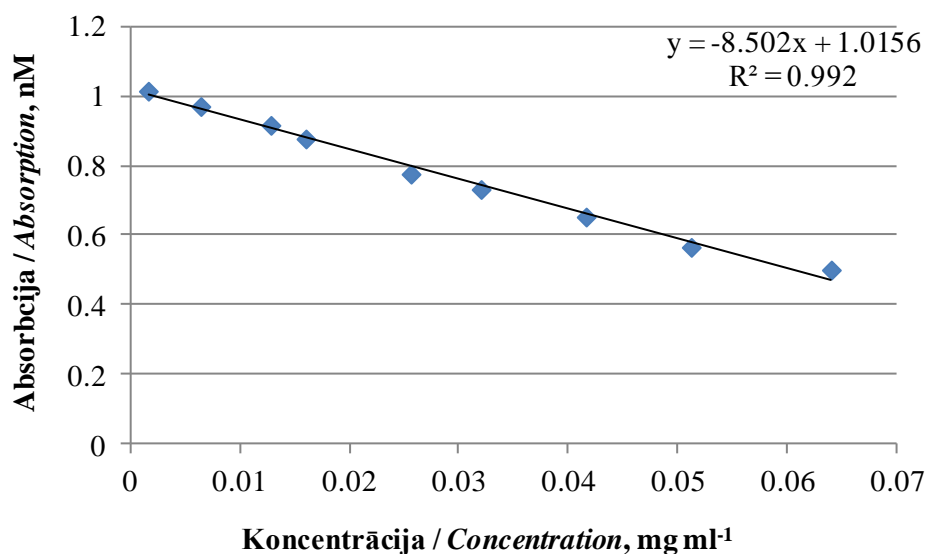
142. Shin T. S., Godber J. S., Martin D. E., Weels J. H. (1997) Hydrolytic stability and changes in E vitamers and oryzanol of extruded rise bran during storage. *Journal of Food Science*, Vol. 62, p. 704-711.
143. Singleton V. L., Orthofer R., Lamuela-Raventos R. M. (1999) Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*, Vol. 29, p. 152-178.
144. Stadler R. H., Blank I., Varga N., Robert F., Riediker S. (2002) Acrylamide from Maillard reaction products. *Nature*, No. 419, p. 449-450.
145. Stevens J. F., Ivancic M., Hsu V. L., Deinzer M. L. (1997) Prenylflavonoids from *Humulus lupulus*. *Phytochemistry*, Vol. 44, Issue 8, p. 1575-1585.
146. Sun Z., Henson C. (1990) Degradation of native starch granules by barley alpha-glucosidases. *Plant Physiology*, Vol. 94, p. 320-327.
147. Szwajgier D. (2009) Content of individual phenolic acids in worts and beers and their possible contribution to the antiradical activity of beer. *Journal of the Institute of Brewing*, Vol. 115, No. 3, p. 243-252.
148. Szwajgier D., Bancarzewska M. (2011) Changes in the phenolic acid content during wort boiling and whirlpool. *Acta Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria*, Vol. 10, No. 1, p. 19-33.
149. Szwajgier D., Pielecki J., Targonski Z. (2005) The release of ferulic acid and Feruloylated Oligosaccharides during wort and beer production. *Journal of Institute of Brewing*, Vol. 111, No. 4, p. 372-379.
150. Tafulo P. A. R., Queiros R. B., Delerue-Matos C. M., Sales M G. F. (2010) Control and comparison of the antioxidant capacity of beers. *Food Research International*, Vol. 43, p. 1702-1709.
151. Taketa S., Kikuchi S., Awayama T., Yamamoto S., Ichii M., Kawasaki S. (2004) Monophyletic origin of naked barley inferred from molecular analyses of a marker closely linked to the naked caryopsis gene (*nud*). *Theoretical and Applied Genetics*, Vol. 108, p. 1236-1242.
152. Tan S. C. (2000) Determinants of eating food quality in fruits and vegetables. *Proceedings of the Nutrition Society of Australia*, No. 24, p. 183-190.
153. Thondre P. S., Ryan L., Henry C. J. K. (2011) Barley  $\beta$ -glucan extracts in rich source of polyphenols and antioxidants. *Food Chemistry*, Vol. 126, No. 1, p. 72-77.
154. Tian S., Nakamura O. Kayahara H. (2004), Analysis of Phenolic Compounds in White Rice, Brown Rice, and Germinated Brown Rice, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 52, p. 4808-4813.
155. Trogh I., Croes E., Courtin C. M., Delcour J. A. (2005) Enzymic degradability of hull-less barley flour alkali-solubilized arabinoxylan fractions by endoxylanases. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 53, No. 18, p. 7243-7250.
156. Tyopponen J. T., Hakkarainen R. V. (1985) Thermal stability of Vitamin E in Barley. *Acta Agriculturae Scandinavica*, Vol. 35, No. 2, p. 136-138. Pieejams arī: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00015128509435767>
157. Vanbeneden N., Delvaux F., Freddy R. (2006) Determination of hydroxycinnamic acids and volatile phenols in wort and beer by isocratic high-performance liquid chromatography using electrochemical detection. *Journal of Chromatography A*, Vol. 1136, Issue 2, p. 237-242.
158. Vanbeneden N., Gils F., Delvaux F., Delvaux F. R. (2007) Variability in the release of free and bound hydrocinnamic acids from diverse malted barley

- (*Hordeum vulgare* L.) cultivars during wort production. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 55, p. 11002-11010.
159. Vanbeneden N., Gils F., Delvaux F., Delvaux F. R. (2008a) Formation of 4-vinyl and 4-ethyl derivatives from hydrocinnamic acids: Occurrence of volatile phenolic flavour compounds in beer and distribution of Pad 1-activity among brewing yeasts. *Food Chemistry*, Vol. 107, p. 221-230.
  160. Vanbeneden N., van Roey T., Willems F., Delvaux F., Delvaux F. R. (2008b) Release of phenolic flavour precursors during wort production: Influence of process parameters and grist composition on ferulic acid release during brewing. *Food Chemistry*, Vol. 111., p. 83-91.
  161. Vanderhaegen B., Neven H., Verachtert H., Derdelinckx G. (2006) The chemistry of beer aging – A critical review. *Food Chemistry*, Vol. 95, p. 357-381.
  162. Velioglu Y. S., Mazza G., Gao L., Oomah B. D. (1998) Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 46, p. 4113-4117.
  163. Walters M. T., Heasman A. P., Hughes P. S. (1997) Comparison of (+)-catechin and ferulic acid as natural antioxidants and their impact on beer flavor stability. Part II: extended storage trials. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, Vol. 55, p. 91-98.
  164. Xu-dong W., Juan Y., Guo-ping Z. (2006) Genotypic and environmental variation in barley limit dextrinase activity and its relation to malt quality. *Journal of Zhejiang University. Science B*, Vol. 7, No. 5, p. 386-392.
  165. Yu L., Haley S., Perret J., Harris M., Wilson J., Haley S. (2003) Antioxidant properties of bran extracts from Akron wheat grown at different locations. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Vol. 51, p. 1566-1570.
  166. Zhao H., Chen W., Lu J., Zhao M. (2010) Phenolic profiles and antioxidant activities of commercial beers. *Food Chemistry*, Vol. 119, p. 1150-1158.
  167. Zhao H., Dong J., Lu J., Chen J., Lin Y., Shan L. et al. (2006) Effects of extraction solvents mixtures on antioxidant activity evaluation and their extraction capacity and selectivity for free phenolic compounds in barley (*Hordeum vulgare* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 54, p. 7277-7286.
  168. Zhao H., Fan W., Dong J., Lu J., Chen J., Shan L., Lin Y., Kong W. (2008) Evaluation of antioxidant activities and total phenolic contents of typical malting barley varieties. *Food Chemistry*, Vol. 107, p. 296-304.
  169. Zhao H., Zhao M. (2012) Effects of mashing on total phenolic contents and antioxidants activities of malts and worts. *Internationale Journal of Food Science and Technology*, Vol. 47, p. 240-247.
  170. Zhy Q. Y., Zhang A. Q., Tsang D., Huang Y., Chen Z. Y. (1997) Stability of green tea catechins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 45, p. 4624-4628.
  171. ГОСТ 12787-81 (СТ СЕВ 4261-83Б СТ СЕВ 4262-83) (1986) *Пиво. Методы определения спирта, действительного экстракта и расчёт сухих веществ в начальном сусле*. Москва: Изд-во стандартов.
  172. Кунце В. (2003) *Технология солода и пива*. Санкт-Петербург: Изд-во «Профессия». 219 с. (Technology of malt and beer. Russian).
  173. Мальцев П. М. (1964) *Технология солода и пива*. Москва: Пищ. пром-сть. (Technology of malt and beer. Russian).

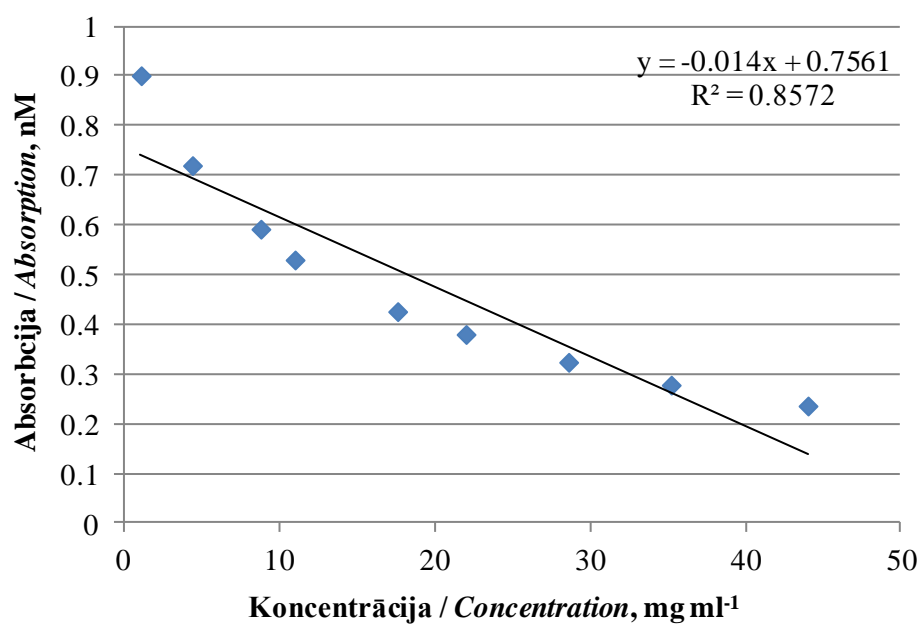
**PIELIKUMI / APPENDIXES**

## 1. pielikums / Appendix 1

### Standartvielu kalibrēšanas liknes

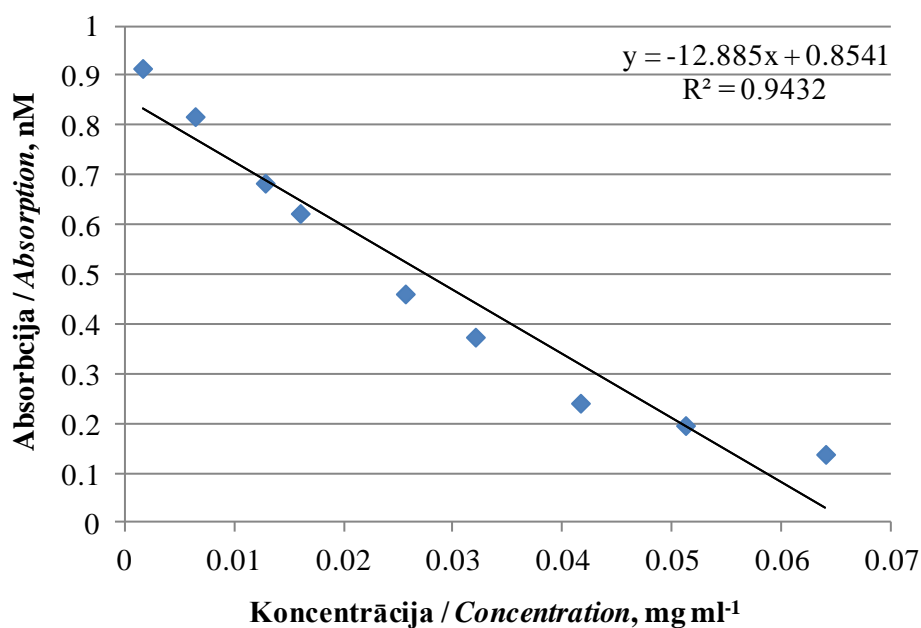


### Hlorogēnskābes kalibrēšanas likne / Calibration curve of chlorogenic acid

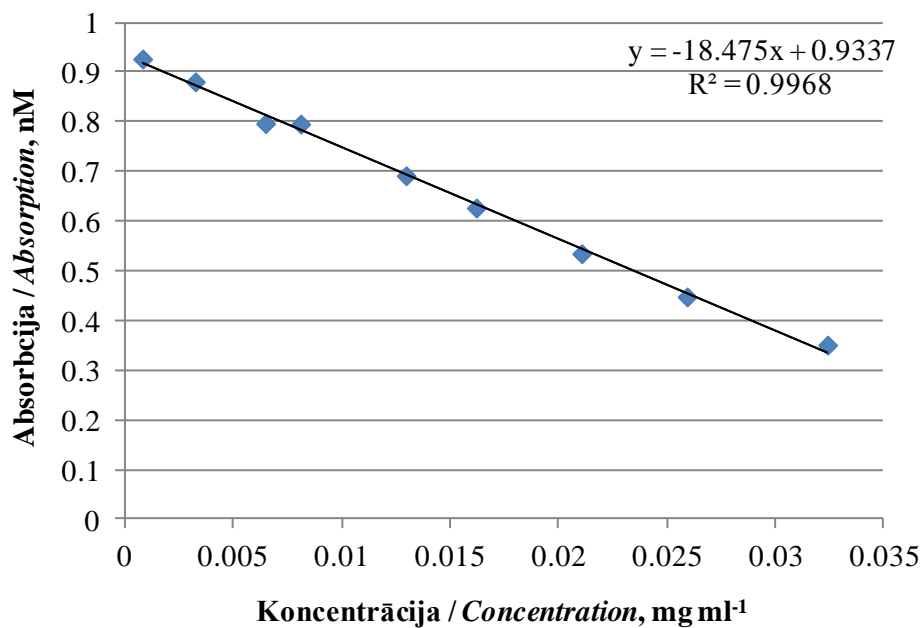


### Vanilīnskābes kalibrēšanas likne / Calibration curve of vanillic acid

### 1. pielikuma turpinājums / Appendix 1 (continued)



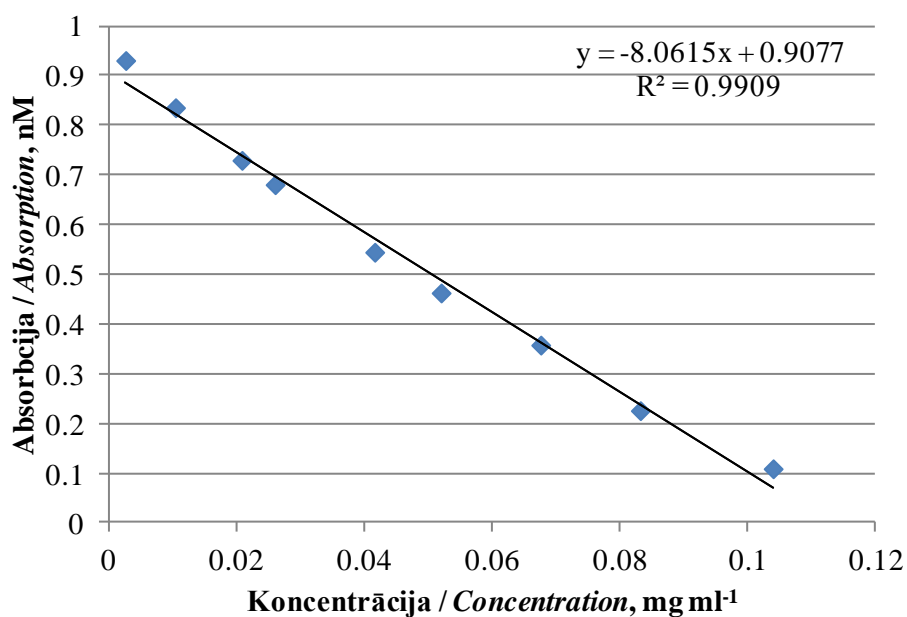
### Ceriņskābes kalibrēšanas līkne / Calibration curve of syringic acid



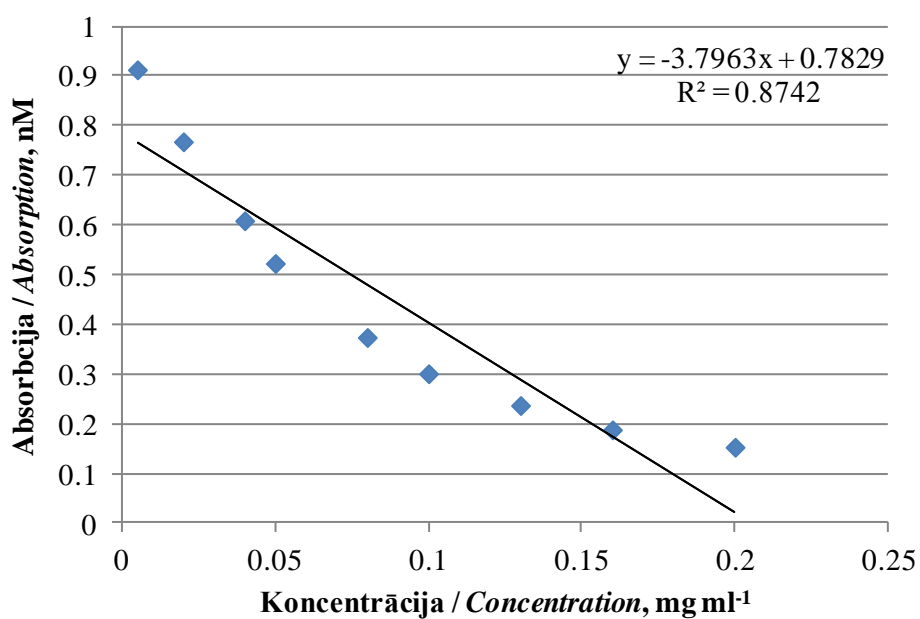
### Kafijskābes kalibrēšanas līkne / Calibration curve of caffeic acid



1. pielikuma turpinājums / *Appendix 1 (continued)*

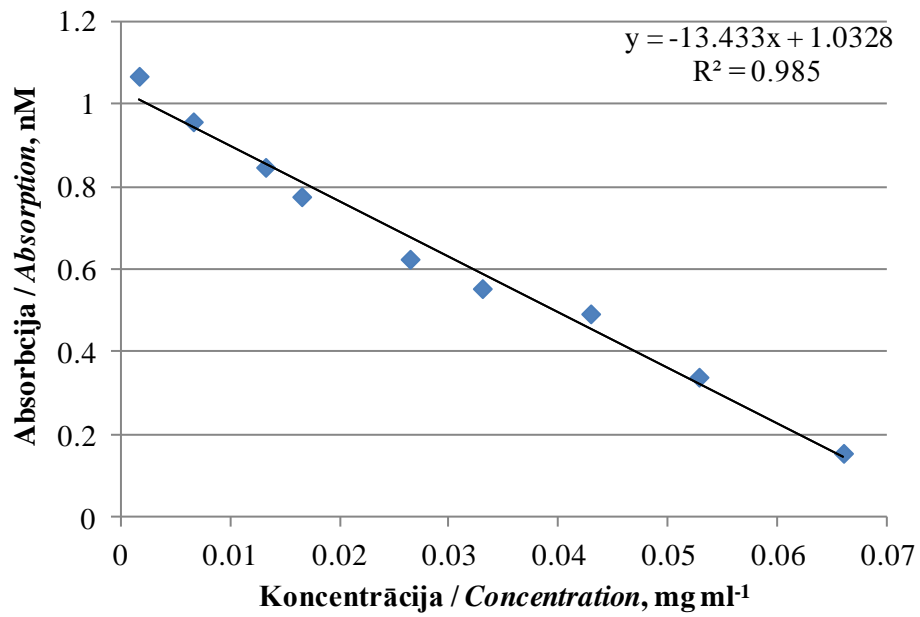


Sinapīnskābes kalibrēšanas līkne / *Calibration curve of sinapic acid*

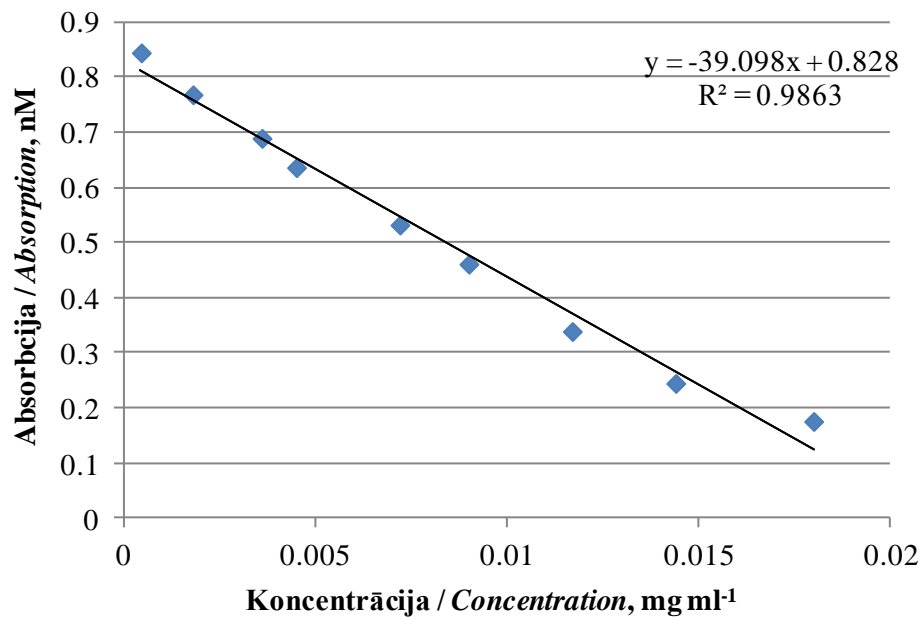


Ferulskābes kalibrēšanas līkne / *Calibration curve of ferulic acid*

1. pielikuma turpinājums / *Appendix 1 (continued)*

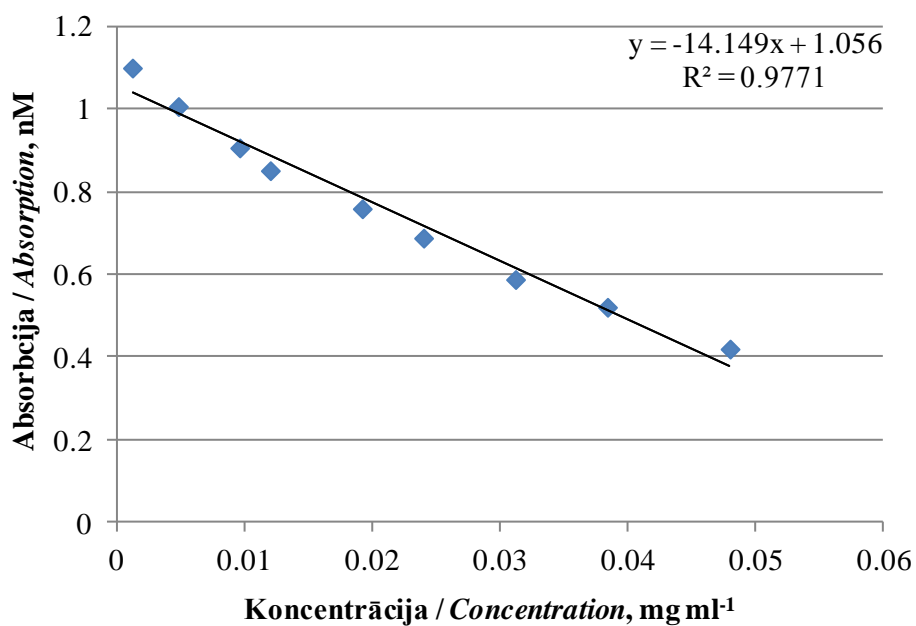


Katehīnu kalibrēšanas līkne / *Calibration curve of catechin*

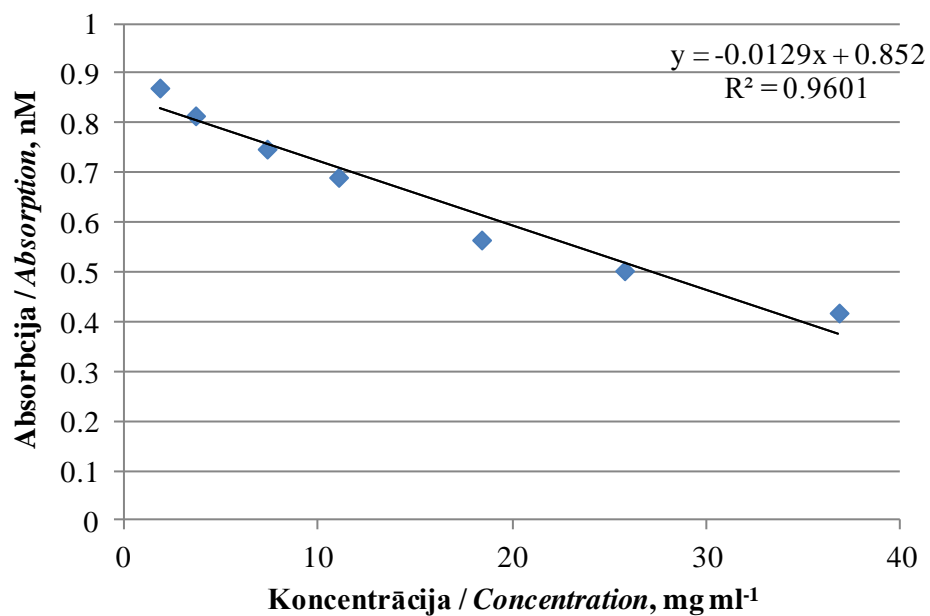


Galluskābes kalibrēšanas līkne / *Calibration curve of gallic acid*

1. pielikuma turpinājums / Appendix 1 (continued)



Epikatehīnu kalibrēšanas līkne / Calibration curve of epicatechin



p-kumarīnskābes kalibrēšanas līkne / Calibration curve of p-cumaric acid

## 2. pielikums / Appendix 2

### Atsevišķo fenolu saturs PL misai vāritai ar un bez apiņu pievienošanas / *The Content of individual phenolic in wort boiling with and without hop of PL sample*

AF / IP	Ar apiņu pievienošanu (mg l <sup>-1</sup> ) / With hops additive mg l <sup>-1</sup>			Bez apiņu pievienošanu (mg l <sup>-1</sup> ) / Without hops additive mg l <sup>-1</sup>			Apiņi mg 100 g <sup>-1</sup> sausnas / Hops mg 100 g <sup>-1</sup> DW
	PL (10)	PLa (11)	Starpība / Difference, %	PL (10)	PL (11)	Starpība / Difference, %	
ben / ben	0.215	0.210	-2.3	0.215	0.223	3.7	0.076
gal / gal	12.931	18.029	39.4	12.931	18.721	44.8	0.000
kat / cat	7.220	4.100	-43.2	7.220	3.44	-52.4	2.530
kaf / kaf	0.621	1.281	106.3	0.621	1.582	154.8	3.357
cer / syr	0.163	0.090	-44.8	0.163	0.1	-38.7	0.153
van / van	0.061	0.128	109.8	0.061	0.16	162.3	0.065
hlo / chlo	0.334	0.716	114.4	0.334	0.82	145.5	0.336
epik/ epic	0.449	0.095	-78.8	0.449	0.186	-58.6	0.038
kum / cum	1.624	1.996	22.9	1.624	1.991	22.6	0.141
sin / sin	0.029	0.060	106.9	0.029	0.002	-93.1	0.424
fer / fer	8.035	7.382	-8.1	8.035	7.558	-5.9	0.000

### 3. pielikums / Appendix 3

**Atsevišķo fenolu saturs PKIL misai vāritai ar un bez apiņu pievienošanas /  
Content of individual phenolic in wort boiling with and without hop of PKIL sample**

AF / IP	Ar apiņu pievienošanu (mg l <sup>-1</sup> ) / With hops additive mg l <sup>-1</sup>			Bez apiņu pievienošanu (mg l <sup>-1</sup> ) / Without hops additive mg l <sup>-1</sup>			Apiņi mg 100 g <sup>-1</sup> sausnas / Hops mg 100 g <sup>-1</sup> DW
	PKIL (10)	PKILa (11)	Starpība / Difference, %	PKIL (10)	PKIL (11)	Starpība / Difference, %	
ben / ben	0.124	0.047	-62.1	0.124	0.006	-95.4	0.076
gal / gal	7.521	12.947	72.1	7.521	13.616	81.0	0.000
kat / cat	2.054	1.327	-35.4	2.054	1.003	-51.2	2.530
kaf / kaf	4.641	2.687	-42.1	4.641	4.750	2.3	3.357
cer / syr	0.117	0.400	241.2	0.117	0.044	-62.2	0.153
van / van	0.124	0.265	113.7	0.124	0.423	241.1	0.065
hlo / chlo	0.702	0.732	4.3	0.702	0.781	11.3	0.336
epik/ epic	0.033	0.000	-100.0	0.033	0.000	-100.0	0.038
kum / cum	0.527	0.703	33.4	0.527	0.732	39.0	0.141
sin / sin	0.000	0.030	100.0	0.000	0.000	na / nd	0.424
fer / fer	3.273	2.975	-9.1	3.273	2.861	-12.6	0.000

#### 4. pielikums / Appendix 4

Korelācijas starp fenolu savienojumiem un antiradikālo aktivitāti PRa alus paraugam /  
Correlation between phenolic compounds and antiradical activity of PRa beer sample

	AA / ARA	KFS / TPC	ben / ben	gal / gal	kat / cat	kaf / caf	cer / syr	van / van	hlo / chlo	epi / epi	kum / cum	sin / sin	fer / fer	BA / DBA	KA / DCA	F
AA / ARA	1	0.969	0.626	0.981	0.999*	0.930	-0.397	0.990	0.934	-0.906	-0.906	0.774	0.994	0.993	0.944	1.000**
KFS / TPC		1	0.798	0.902	0.960	0.811	-0.611	0.926	0.817	-0.774	-0.982	0.594	0.990	0.933	0.834	0.967
ben / ben			1	0.461	0.599	0.295	-0.964	0.511	0.306	-0.236	-0.897	-0.010	0.706	0.529	0.334	0.619
gal / gal				1	0.987	0.984	-0.209	0.998*	0.986	-0.971	-0.806	0.883	0.954	0.997*	0.990	0.982
cat / cat					1	0.942	-0.366	0.994	0.945	-0.919	-0.892	0.794	0.990	0.996	0.955	1.000*
kaf / caf						1	-0.032	0.972	1.000**	-0.998*	-0.688	0.952	0.885	0.967	0.999*	0.933
cer / syr							1	-0.266	-0.043	-0.029	0.748	0.275	-0.493	-0.285	-0.072	-0.389
van / van								1	0.975	-0.956	-0.839	0.854	0.970	1.000*	0.981	0.991
hlo / chlo									1	-0.997*	-0.696	0.949	0.890	0.970	1.000*	0.937
epi / epi										1	0.642	-0.969	-0.855	-0.950	-0.995	-0.909
kum / cum											1	-0.433	-0.946	-0.850	-0.716	-0.903
sin / sin												1	0.701	0.843	0.939	0.779
fer / fer													1	0.975	0.903	0.993
BA / DBA														1	0.977	0.994
KA / DCA															1	0.947
F																1

KFS / TPC – kopējo fenolu saturs / total phenolic content; AA / ARA – antiradikālā aktivitāte / antiradical activity; ben / ben – p-hidroksibenzoskābe / p-hydroxybenzoic acid; gal / gal – galluskābe / gallic acid; kat / cat – katehīns / catechin; kaf / caf – kafijskābe / caffeic acid; cer / syr – ceriņskābe / syringic acid; van / van – vanilīnskābe / vanillic acid; hlo / chlo – hlorogēnskābe / chlorogenic acid; epi / epi – epikatehīns / epicatechin; kum / cum – kumarīnskābe / cumaric acid; sin / sin – sinapīnskābe / sinapic acid; fer / fer – ferulskābe / ferulic acid; BA / DBA – benzoskābes atvasinājumi / derivatives of benzoic acid; KA / DCA – kaneļskābes atvasinājumi / derivatives of cinnamic acid; F – flavanoli / flavanols.

\*\*  $p < 0.01$

\*  $p < 0.05$

4. pielikuma turpinājums / Appendix 4 (continued)

Korelācijas starp fenolu savienojumiem un antiradikālo aktivitāti PLa alus paraugam /  
Correlation between phenolic compounds and antiradical activity of PLa beer sample

	AA / ARA	KFS / TPC	ben / ben	gal / gal	kat / cat	kaf / caf	cer / syr	van / van	hlo / chlo	epi / epi	kum / cum	sin / sin	fer / fer	BA / DBA	KA / DCA	F
AA / ARA	1	0.935	-0.974	-0.978	-0.970	0.782	-0.823	0.998*	-0.205	-0.889	-0.981	0.579	-0.713	-0.978	-0.797	-0.967
KFS / TPC		1	-0.830	-0.842	-0.821	0.952	-0.568	0.956	0.155	-0.669	-0.850	0.830	-0.419	-0.842	-0.532	-0.814
ben / ben			1	1.000*	1.000*	-0.620	0.930	-0.957	0.422	0.970	0.999*	-0.379	0.854	1.000*	0.914	1.000*
gal / gal				1	0.999*	-0.637	0.922	-0.963	0.402	0.964	1.000**	-0.399	0.842	1.000**	0.905	.999*
cat / cat					1	-0.606	0.937	-0.952	0.438	0.974	0.999*	-0.363	0.863	0.999*	0.921	1.000**
kaf / caf						1	-0.290	0.821	0.450	-0.410	-0.648	0.961	-0.121	-0.636	-0.248	-0.597
cer / syr							1	-0.784	0.725	0.992	0.917	-0.013	0.985	0.923	0.999*	0.941
van / van								1	-0.141	-0.858	-0.967	0.631	-0.666	-0.963	-0.757	-0.948
hlo / chlo									1	0.630	0.390	0.679	0.833	0.403	0.754	0.449
epi / epi										1	0.961	-0.142	0.955	0.965	0.985	0.977
kum / cum											1	-0.412	0.835	1.000**	0.899	0.998*
sin / sin												1	0.159	-0.398	0.030	-0.351
fer / fer													1	0.843	0.992	0.869
BA / DBA														1	0.905	0.999*
KA / DCA															1	0.925
F																1

KFS / TPC – kopējo fenolu saturs / total phenolic content; AA / ARA – antiradikālā aktivitāte / antiradical activity; ben / ben – p-hidroksibenzoskābe / p-hydroxybenzoic acid; gal / gal – galluskābe / gallic acid; kat / cat – katehīns / catechin; kaf / caf – kafījskābe / caffeic acid; cer / syr – cerīnskābe / syringic acid; van / van – vanilīnskābe / vanillic acid; hlo / chlo – hlorogēnskābe / chlorogenic acid; epi / epi – epikatehīns / epicatechin; kum / cum – kumarīnskābe / cumaric acid; sin / sin – sinapīnskābe / sinapic acid; fer / fer – ferulskābe / ferulic acid; BA / DBA – benzoskābes atvasinājumi / derivatives of benzoic acid; KA / DCA – kaneļskābes atvasinājumi / derivatives of cinnamic acid; F – flavanoli / flavanols.

\*\*  $p < 0.01$

\*  $p < 0.05$

4. pielikuma turpinājums / Appendix 4 (continued)

Korelācijas starp fenolu savienojumiem un antiradikālo aktivitāti PKILa alus paraugam /  
Correlation between phenolic compounds and antiradical activity of PKILa beer sample

	AA / ARA	KFS / TPC	ben / ben	gal / gal	kat / cat	kaf / caf	cer / syr	van / van	hlo / chlo	epi / epi	kum / cum	sin / sin	fer / fer	BA / DBA	KA / DCA	F
AA / ARA	1	0.984	-0.410	-0.989	-0.651	-0.371	0.926	-0.986	-0.702	-0.647	-1.000**	0.585	-0.729	-0.988	-0.646	-0.650
KFS / TPC		1	-0.242	-0.947	-0.506	-0.200	0.978	-0.942	-0.565	-0.501	-0.982	0.720	-0.596	-0.945	-0.501	-0.506
ben / ben			1	0.540	0.959	0.999*	-0.034	0.554	0.937	0.961	0.420	0.500	0.923	0.546	0.961	0.959
gal / gal				1	0.756	0.504	-0.859	1.000*	0.800	0.753	0.991	-0.458	0.822	1.000**	0.752	0.756
cat / cat					1	0.947	-0.315	0.766	0.998*	1.000**	0.659	0.235	0.994	0.760	1.000**	1.000**
kaf / caf						1	0.008	0.518	0.922	0.948	0.381	0.536	0.906	0.510	0.948	0.947
cer / syr							1	-0.851	-0.380	-0.310	-0.921	0.849	-0.416	-0.856	-0.309	-0.315
van / van								1	0.809	0.763	0.988	-0.444	0.831	1.000**	0.762	0.766
hlo / chlo									1	0.997*	0.710	0.167	0.999*	0.803	0.997*	0.998*
epi / epi										1	0.655	0.240	0.994	0.757	1.000**	1.000**
kum / cum											1	-0.576	0.737	0.990	0.655	0.659
sin / sin												1	0.129	-0.453	0.241	0.235
fer / fer													1	0.826	0.993	0.994
BA / DBA														1	0.756	0.760
KA / DCA															1	1.000**
F																1

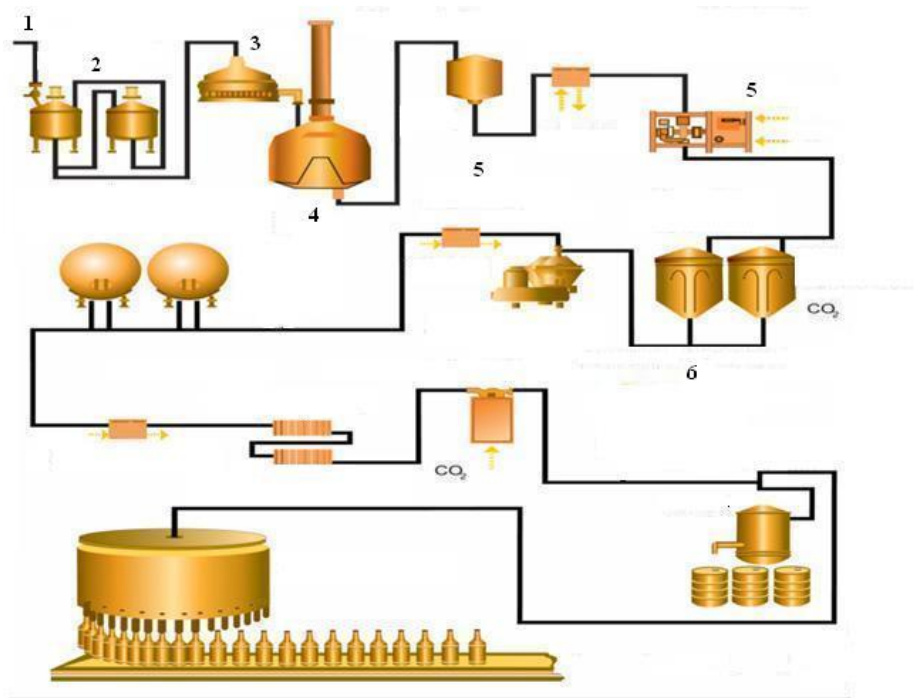
KFS / TPC – kopējo fenolu saturs / total phenolic content; AA / ARA – antiradikālā aktivitāte / antiradical activity; ben / ben – p-hidroksibenzoskābe / p-hydroxybenzoic acid; gal / gal – galluskābe / gallic acid; kat / cat – katehīns / catechin; kaf / caf – kafijskābe / caffeic acid; cer / syr – ceriņskābe / syringic acid; van / van – vanilīnskābe / vanillic acid; hlo / chlo – hlorogēnskābe / chlorogenic acid; epi / epi – epikatehīns / epicatechin; kum / cum – kumarīnskābe / cumaric acid; sin / sin – sinapīnskābe / sinapic acid; fer / fer – ferulskābe / ferulic acid; BA / DBA – benzoskābes atvasinājumi / derivatives of benzoic acid; KA / DCA – kaneļskābes atvasinājumi / derivatives of cinnamic acid; F – flavanoli / flavanols.

\*\*  $p < 0.01$

\*  $p < 0.05$



**Alus gatavošanas tehnoloģiskā shēma /  
Technological scheme of beer production**



**Alus gatavošanas tehnoloģisko procesu apraksts**

Iesala drupināšana

Iesala drupināšanu veic divu valču dzirnavās. Valčiem rotējot iesala graudi tiek saspiesti, jeb sadrupināti, veidojot dažāda izmēra putraimus, ko iedala 3 frakcijās: apvalki 18–25%, lielie putraimi 8–12%, smalkie putraimi 30–35%, milti 25–30%. Šāda malumu frakciju attiecība jā saglabā, lai iegūtu maksimālu ekstraktvielu pāreju misā un nodrošinātu tās kvalitāti. Tā kā grauds nav homogēns, dažādām tā daļām ir atšķirīga nozīme ievavas gatavošanas procesā. Grauda apvalka galvenā funkcija ir veidot irdenu filtrācijas slāni. Iesala apvalki galvenokārt sastāv no celulozes, kas ūdenī nešķīst, turklāt citas tajā esošās organiskās un neorganiskās vielas var pasliktināt alus kvalitāti. Lai iesala graudu apvalkus padarītu mīkstākus un elastīgākus – tos pirms malšanas apsmidzina ar siltu ūdeni (20–35 °C). Apsmidzināšanu veic 20–30 minūtes un tās laikā iesala mitrums pieaug par 4–7%.

Iejavošana

Ievavas gatavošanai izmanto (infūzijas) metodi. Ievavu gatavo, sākotnēji drupināto iesalu ieberot siltā (37–45 °C) ūdenī. Lai neveidotos pikas, maisītājam jābūt ieslēgtam. Ūdens daudzums tiek ņemts attiecībā pret doto iesala daudzumu 3:1. Veidojas šķidra ievava, kas ir piemērota vide fermentu darbībai. Izmantojot infūzijas metodi ievava jāiztur noteiktu laiku trīs dažādās temperatūrās, periodiski – ik pēc 3 minūtēm apmaisot aptuveni 30 sekundes:

1) 52–57 °C, 5 min – olbaltumvielu pauze, šajā laikā aktīvi darbojas fermenti, kas šķeļ olbaltumvielas – proteāzes. Veidojas vairāki olbaltumvielu savienojumi: peptoni, peptīdi, aminoskābes, kas piedalās rauga vielmaiņā un alus putu veidošanā;

2) 62–65 °C, 10 min – maltozes pauze, kuras laikā  $\beta$ -amilāzes šķeļ cieti;

3) 70–72 °C, 30 min – dekstrīnu pauze, šajā laikā  $\alpha$ -amilāzes sašķeļ cietes molekulas, veidojas dekstrīnus, maltotriozī un glikozi. Tās ir svarīgas rauga barības vielas.

Kopumā aptuveni 75% cietes tiek sašķelta līdz maltozei, bet 25% paliek kā starpprodukti – veidojot dekstrīnus.

Procesa beigās visai iejavai jābūt pilnīgi pārcukurotai, ko var pārbaudīt ar ekspress metodi. Kad iejava ir pārcukurota to pārsūknē uz misas filtrēšanas kublu. Procesa kopējais laiks ir 80–90 min.

#### Iejavas filtrācija

Iejava tiek pārsūknēta uz filtrācijas kublu un nostādināta. Nostādināšanas laikā no samaltajiem graudiem veidojas filtrslānis.

Filtrēšanas process atkarīgs no:

1) iesala drupināšanas pakāpes;

2) iesala kvalitātes – ķīmiskais sastāvs ietekmē filtrācijas procesu;

3) drabiņu slāņa augstuma – biezākam slānim filtrācija ir ilgāka;

4) iejavas temperatūras – augstākā temperatūrā samazinās šķidrums viskozitāte un filtrācija norit raitāk, tomēr par optimālu tiek uzskatīta 75–78 °C temperatūra.

Filtrācijas procesa rezultātā tiek atdalīta šķidrā frakcija (misa) no graudu pārpalikumiem – drabiņām. Misu, kas iegūta līdz skalošanai sauc par pirmmisu, kas raksturojas ar augstu blīvumu un ekstraktvielu saturu, izteiktu krāsu un aromātu. Tālākā filtrācijas procesā drabiņas tiek skalotas ar ūdeni līdz misa sasniedz receptūrā paredzēto misas blīvumu. Skalojamo ūdeņu temperatūra ir 75–80 °C. Kopējais filtrācijas ilgums ir 3,5–6,0 stundas, tomēr optimālos apstākļos tam vajadzētu ilgt 4,0–4,5 stundas.

#### Misas vārīšana

Misas vārīšana ilgst no 1,5–2,0 stundām un to veic ar mērķi:

1) iegūt nepieciešamo ekstraktvielu koncentrāciju;

2) sterilizēt misu un inaktivēt fermentus;

3) koagulēt olbaltumvielas;

4) ekstrahēt no pievienotajiem apiņiem rūgtvielas.

Olbaltumvielas misas gatavošanas laikā temperatūras un pH iedarbībā izkrīt nogulšņu veidā. Misas vārīšanās sākumā – aptuveni 15. minūtē pievieno 90% apiņu un 10 minūtes pirms beigām atlikušos 10%. Vārīšanu turpina līdz tiek sasniegts nepieciešamais misas blīvums.

#### Misas dzidrināšana un dzesēšana

Misas dzidrināšana notiek speciālā iekārtā - virpulī jeb hidrociklonā, kurā olbaltumvielu daļiņas tangenciālas kustības rezultātā sakoncentrē olbaltumvielu pārslas virpuļa centrā. Dzidrināšanas laikā misa nedaudz piesātinās ar skābekli, kas nepieciešams misas raudzēšanas sākumā. Misa virpulī atdziest līdz 60 °C. Turpmākā procesā notiek misas intensīvā dzesēšana – temperatūra strauji tiek pazemināta plākšņu tipa dzesētājā. Dzesēšanas laikā notiek misas aberācija jeb bagātināšana ar skābekli, kas nepieciešams raugu darbībai. Misu dzesē līdz 10 °C temperatūrai.

### Misas raudzēšana

Pēc dzesēšanas misa tiek padota uz raudzēšanas tvertnēm (CKT tankiem) – tās ir lielas noslēgtas dubultsienu tvertnes, kas izgatavotas no nerūsējošā tērauda un iztur paaugstinātu spiedienu. Paralēli misai tiek pievienoti raugi, lai nodrošinātu to sajaukšanos ar misu. Tālāk notiekošo procesu var iedalīt divās daļās – galvenā rūgšana un pēcraudzēšana.

#### **Galvenā rūgšana:**

Izmanto apakšraugu - *Saccharomyces pastorianus*, kura optimālā darbības temperatūra ir 6–10 °C. Raudzēšanas ilgst 4–7 dienas. Raugu pievieno 0,9 l hl<sup>-1</sup>.

Izšķir četras raudzēšanas posmus.

1) Šajā laikā misa piesātinās ar gāzi visā tās tilpumā un sāk veidoties baltas putas, kas pārklāj misas virsmu, notiek intensīva rauga vairošanās, sausnas saturs samazinājums par 0,2–0,5%. Posms ilgst 12–24 stundas.

2) Notiek intensīva putu veidošanās, to virskārtā parādās brūnas virsotnes – apiņu sveķu pārpalikumi. Sausnas saturs samazinās par 0,5–1,0%, stadija ilgst 2–3 dienas.

3) Rūgšana kļūst ļoti intensīva, putu augstums krītas, ekstraktvielu saturs samazinās par 2% dienā, izdalās siltums. Etaps ilgst 3–4 dienas.

4) Putu slānis samazinās, raugi nosēžas, alus sāk dzidrināties. Sausnas daudzums samazinās par 0,1–0,3% diennaktī. Šajā etapā galvenā rūgšana ir beigusies un norūgušo misu sauc par jaunulu jeb zaļalu.

Galvenās rūgšanas laikā misā esošā sausna tiek pārraudzēta spirtā, aldehīdos, ogļskābajā gāzē un citos produktos, tādēļ vērojami masas zudumi un blīvuma samazināšanās, ko nosaka ar aerometru.

#### **Pēcraudzēšana:**

Norisinā 21–30 dienas. Uzsākot pēcraudzēšanu, lielākā daļa raugu ir aizvadīta, temperatūra tiek samazināta 4–0 °C. Zemākās temperatūrās notiek lēna, pakāpeniska rūgšanas un alus maksimāli piesātinās ar CO<sub>2</sub>. Pēcraudzēšanas laikā jaunulū palikušie raugi, pārraudzējot atlikušās ekstraktvielas, veido aminoskābes, peptīdus u.c. vielas. Alus pēcraudzēšanas procesā notiek dzēriena nobriešana:

- 1) samazinās acetaldehīda saturs par 20%, kas dod nenobriedušu alus garšu;
- 2) paaugstinās augstāko spirtu daudzums par 10–20% – veido bagātīgāku garšas un aromāta buketi;
- 3) paaugstinās esteru daudzums par 30–90%, kas uzlabo garšu un aromātu;
- 4) alus piesātinās ar CO<sub>2</sub>. Šajā laikā piesaistītā gāze no alus izdalās pakāpeniski, nodrošina vienmērīgus burbulišus un ir viens no gatavā produkta kvalitātes rādītājiem.

Pēcraudzēšanas laikā notiek arī dzēriena dzidrināšanās – izsēžas lielmolekulārie savienojumi – olbaltumvielas, apiņu rūgtvielas, ogļhidrāti u.c.

### Alus filtrācija

Filtrācijai izmanto:

- 1) horizontālā tipa kizilgura filtru – lielo daļiņu atdalīšanai;
- 2) plākšņu tipa kartona filtru – mikroorganismu un mazo daļiņu atdalīšanai.

Lielāko daļiņu atdalīšanai tiek izmantots kizilgura materiāls - tās ir īpašas sīkas smiltis, bez organiskiem piemaisījumiem, kas veido filtrācijas slāni un pēc filtrācijas tiek izvadītas kopā ar nogulsnēm. Alus plūst caur kizilgura slāni, kas aiztur raugu un olbaltumvielu daļiņas. Tālāk alus nonāk plākšņu tipa filtrā, kas filtrējot alu caur kartona plāksnēm, atdala mikroorganismus, baktērijas, apiņu sveķus u.c. Filtrācijas ilgums ir atkarīgs no filtra ražīguma un filtrējamā produkta daudzuma.

