



LATVIJAS LAUKSAIMNIECĪBAS UNIVERSITĀTE
LATVIA UNIVERSITY OF AGRICULTURE

PĀRTIKAS TEHNOLOGIJAS FAKULTĀTE
FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY



Ingmārs Cinkmanis
Mg. chem.

**NETRADICIONĀLAS IZEJVIELAS
ALUS RAŽOŠANAI**

*UNTRADITIONAL RAW MATERIALS FOR
BEER PRODUCTION*

Promocijas darba
KOPSAVILKUMS
inženierzinātņu doktora zinātniskā grāda iegūšanai
Pārtikas zinātnes nozarē

SUMMARY
*of Doctoral thesis for obtaining
the Doctor's degree of Engineering Sciences
in Food Science*

Jelgava
2014

Promocijas darba vadītāja /
Scientific supervisor:

Doc., Dr. chem. Ilze Čakste

Oficiālie recenzenti / Official reviewers:

Prof., Dr. habil. sc. ing. **Lija Dukalška** (Latvijas Lauksaimniecības universitāte, Pārtikas tehnoloģijas fakultāte, Pārtikas tehnoloģijas katedra, Latvija / *Department of Food Technology, Faculty of Food technology, Latvia University of Agriculture, Latvia*)

Prof., Dr. habil. chem. **Andris Zicmanis** (Latvijas Universitāte, Ķīmijas fakultāte, Organiskās ķīmijas katedra, Latvija / *Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Latvia, Latvia*)

Dr. sc. ing. **Ilona Dabiņa-Bicka** ("LATRAPС" Iesala ražotnes vadītāja, Latvija / *Chief of Malt Production Unit, "LATRAPС", Latvia*)

Promocijas darba izstrāde veikta ar ESF projekta Nr.1.1.2.1.2. "Atbalsts doktora studiju programmu īstenošanai". Vienošanās ESF 2004/0004/ VPD1/ ESF/PIAA/04/NP/ 3.2.3.1/0005/ 0067, Nr.SD8 un SD8'

Doctoral thesis has been worked out by financial support of ESF Project Nr.1.1.2.1.2. „The support for implementation of doctoral studies”. Contract No. ESF 2004/0004/VPD1/ESF/PIAA/04/NP/ 3.2.3.1/0005/ 0067, Nr.SD8 and SD8'



Promocijas darba aizstāvēšana notiks LLU Pārtikas zinātnes promocijas padomes atklātajā sēdē 2014. gada 12. septembrī plkst. 10:00 145. auditorijā, Pārtikas tehnoloģijas fakultātē, Lielā ielā 2, Jelgavā

The defence of the thesis in open session of the Promotion Board of Food Science will be held on September 12, 2014, at 10 a. m. in auditorium 145, at the Faculty of Food Technology of LUA, Lielā iela 2, Jelgava.

Ar promocijas darbu un kopsavilkumu var iepazīties LLU Fundamentālajā bibliotēkā Lielā ielā 2, Jelgavā, LV-3001 un internetā (pieejams: <http://llufb.llu.lv/llu-theses.htm>). Atsauksmes sūtīt Pārtikas zinātnes nozares Promocijas padomes sekretārei LLU Pārtikas tehnoloģijas fakultātes docentei Dr. sc. ing. **I. Beitānei** (Lielā iela 2, Jelgava, LV-3001, e-pasts: Ilze.Beitane@llu.lv).

The thesis is available at the Fundamental Library of the Latvia University of Agriculture, Lielā iela 2, Jelgava LV-3001, and on the internet: <http://llufb.llu.lv/llu-theses.htm>. References are welcome to send to Dr. sc. ing. I. Beitane, the Secretary of the Promotion Board in sector of Food Science at LUA, Faculty of Food Technology, Lielā iela 2, Jelgava, LV-3001, Latvia or e-mail: Ilze.Beitane@llu.lv.

SATURS

PĒTĪJUMA AKTUALITĀTE	5
ZINĀTNISKĀ DARBA APROBĀCIJA	7
MATERIĀLI UN METODES.....	10
PĒTĪJUMA REZULTĀTI UN DISKUSIJA	16
1. Jāņogu, upēju, dzērveņu, krūmcidoniju, ābolu un citronu sulu ķīmiskais sastāvs.....	16
1.1. pH un skābju saturs ogu un augļu sulās	16
1.2. Glikozes un fruktozes saturs ogu un augļu sulās	17
2. Netradicionālie skābinātāji misas iegūšanai.....	17
2.1. Iejava pH izmaiņas iejavošanas procesā un ekstraktvielu satura izvērtējums misā	17
2.2. Oglhidrātu satura izmaiņas misā	18
2.3. Apiņu rūgtvielu saturs misā	20
3. Misas un alus ar rūgtvielām bagātu augu piedevām kvalitātes izvērtējums.....	21
3.1. Ekstraktvielu un oglhidrātu saturs misā	22
3.2. 5-(Hidroksimetil)furfurola saturs misā.....	22
3.3. Netradicionālu izejvielu alus kvalitātes izvērtējums	24
3.4. Augstāko spiritu satura izmaiņas alū uzglabāšanas laikā	27
3.5. Alus ar rūgtvielām bagātu augu piedevām sensorais novērtējums...	29
3.6. Ekonomiskais izvērtējums	32
Secinājumi	34

CONTENTS

<i>TOPICALITY OF THE RESEARCH.....</i>	35
<i>APPROBATION OF THE RESEARCH.....</i>	38
<i>MATERIALS AND METHODS.....</i>	38
<i>RESEARCH RESULTS AND DISCUSSION.....</i>	41
1. <i>Chemical composition of red currant, black currant, cranberry, quince, apple and lemon juices</i>	41
1.1. <i>Content of pH and acids in berries and fruit juices</i>	41
1.2. <i>Content of glucose and fructose in berries and fruit juices</i>	41
2. <i>Untraditional acidulants for obtaining wort</i>	42
2.1. <i>Analysis of mash pH changes in the mashing process and content of extract substances in wort</i>	42
2.2. <i>Changes of carbohydrates in wort</i>	42
2.3. <i>Content of bitter substances of hop in wort.....</i>	43
3. <i>Quality evaluation of wort and beer with plant additive rich in bitter substances.....</i>	44
3.1. <i>Content of extract substances and carbohydrates in wort</i>	44
3.2. <i>Content of 5-(Hydroxymethyl)furfural in the wort.....</i>	44
3.3. <i>Quality analysis of beer made of untraditional raw materials.....</i>	45
3.4. <i>Content changes of higher spirits in beer during storage</i>	46
3.5. <i>Sensory evaluation of beer with plant additives rich in bitter substances.....</i>	47
3.6. <i>Economic evaluation.....</i>	48
<i>Conclusions</i>	49

PĒTĪJUMA AKTUALITĀTE

Pārtikas rūpniecības uzdevums ir nodrošināt iedzīvotājus ar plašu sortimentu augstas kvalitātes bezalkoholiskajiem un alkoholiskajiem dzērieniem, tai skaitā alu.

Tradicionāli alu iegūst no ūdens, miežiem, apīniem un rauga, tas satur, etanolu, augstākos spirtus, oglskābo gāzi, kā arī citus savienojumus, kas veido alus specifisko garšu, aromātu, krāsu un putas.

Alus ražošana daudzās pasaules valstīs ir nozīmīga pārtikas rūpniecības sastāvdaļa. Alus darītavas iegādājas mūsdienīgas iekārtas, kas nodrošina modernu tehnoloģiju lietošanu. Rezultātā pieaug alus kvalitāte un realizācijas laiks.

Alus ir viens no izplatītākajiem dzērieniem ar zemu alkohola saturu, tā sastāvā ir vairāk nekā 30 minerālvielu un mikroelementu (varš, fosfors, kālijs, cinks, fluors, dzelzs u.c.). Alū pārstāvēti B grupas vitamīni: B₁, B₂, B₆ kā arī organiskās skābes u.c. savienojumi. Alū sastopami augstākie alifātiskie un aromātiskie spirti, karbonskābju esteri, karbonskābes, olbaltumvielas un sēra savienojumi, kā rezultātā alū var rasties četras pamatgaršas – sāļa, rūgta, skāba un salda. Alus var garšot arī pēc žāvētiem augļiem, vārītiem dārzeņiem, karamelēm, āboliem, banāniem, krustnagliņām, papīra, metāla, pelējuma u.c.

Alus vēsture ir sena. Līdz 1516. gadam nebija viennozīmīgi formulēts, kas ir alus. Ēģiptieši alum līdzīgu dzērienu gatavoja no maizes klapiem, aromatizējot ar kadiķiem, ingveru un safrānu, afrikāni to gatavoja no dažādu šķirņu prosas, kīnieši no prosas un rīsiem. Dienvidamerikas indiāni no sakošķatiem kukurūzas serdeņiem, un tikai 9. gs. Vācijas un Francijas mūki pirmo reizi sāka alus brūvēšanā lietot apīpus. Latvijā ap 1227. gadu bija iecienīts divu veidu medalus (saldais un rūgtais apīnotais). 1516. gadā Vācijas hercogs Vilhelms IV Bavārijā noteica, ka alu iegūst tikai no četrām izejvielām - iesala, apīniem, rauga un ūdens.

Laika gaitā, attīstoties ražošanas tehnoloģijām un zinātnei, mainījusies un uzlabojusies alus kvalitāte un sastāvs. Mūsdienu alus stipri atšķiras no seno laiku brūvējuma, jo galvenais uzsvars tiek likts uz alus kvalitāti. Tradicionāli alus ir dzidrs ar patīkamu apīnu garšu un noturīgām putām. Lielākās alus darītavas ražo ne tikai klasisko alu, bet mēģina piedāvāt un piesaistīt patērētājus ar kaut ko jaunu. Tādēļ rada neparastas un interesantas jaunas alus šķirnes, kas būtiski atšķiras no standarta alus. Alus darītavu savstarpējā konkurence sekmē iegūt pēc iespējas labākas kvalitātes alu. Alus kvalitāti raksturo gan sensorie, gan fizikāli ķīmiskie, gan mikrobioloģiskie rādītāji.

Pasaulē ir vairāki desmiti tūkstošu alus šķirņu un katru no tām atšķiras ar garšu, aromātu, krāsu, blīvumu un stiprumu. Alus darītavām, ražojot alu, katrai ir atšķirīgas izejvielu proporcijas un kvalitāte, tehnoloģijas, kā arī aldara prasme un viņam tik zināmie alus darināšanas noslēpumi.

Promocijas darba literatūras apskatā analizēts alus ķīmiskais sastāvs, alus ražošanas izejvielas, alus tehnoloģiskais process, augstāko spiritu rašanās, ogu un augļu ķīmiskais sastāvs, kā arī aplūkotas netradicionālas alus piedevas.

Pēdējos gados produktu klāsts tiek paplašināts ar dzērienu, kam pievienotas dažadas limonādes, iegūstot netradicionālus alus, bet praktiski nav sastopami dati par misas ražošanas procesā apiņu aizvietošanu ar rūgtvielām bagātiem augiem.

Literatūras studijās gūto atziņu izvērtējums un Latvijas augu jaunu izmantošanas iespēju zinātniska pamatojuma nepieciešamība ļauj definēt **promocijas darba hipotēzi**: izvēloties iejavam par skābinātāju atsevišķu ogu un augļu sulas pēc organisko skābju sastāva, bet apiņus aizvietojot ar rūgtvielām bagātiem augiem, var pagatavot kvalitatīvu alu no netradicionālām Latvijas augu izejvielām.

Promocijas darba **pētījuma objekts** ir alus, kura iegūšanas procesā iejavas skābināts ar dzērveņu, upeņu, jāņogu, krūmcidoniju, ābolu un citronu sulām, bet apiņu aizvietoti ar vērmeļu, ozolu mizas, zīļu un pelašķu augu piedevām.

Lai pierādītu izvirzīto hipotēzi, **promocijas darba mērķis** ir pētīt netradicionālas izejvielas alus ražošanai: izvērtēt iejava skābināšanai piemērotākas Latvijas ogu un augļu sulas un analizēt rūgtvielas saturošo augu piedevu ietekmi uz alus kvalitāti

Darba mērķa sasniegšanai izvirzīti šādi **uzdevumi**:

1. pētīt iejava pH izmaiņas, aizvietojot pienskābi vai fosforskābi ar ogu un augļu sulām;
2. izvēlēties misas iegūšanai piemērotākās ogu un augļu sulas pēc to organisko skābju sastāva;
3. noteikt ekstraktvielu un oglīhidrātu saturu izmaiņas misā, iejavošanā izmantojot ogu un augļu sulas;
4. pētīt fumārskābes, hīnskābes, ābolskābes un citronskābes individuālo ietekmi uz glikozes un maltozes veidošanos misas iegūšanas procesā;
5. izstrādāt alus iegūšanas tehnoloģiju, vārīšanas procesā pilnīgi aizvietojot apiņus ar rūgtvielām bagātu augu piedevām;
6. pētīt augstāko spiritu dinamiku uzglabāšanas laikā alū;
7. noteikt 5-(hidroksimetil)furfurola (5-HMF) saturu misā un alū;
8. analizēt rūgtvielām bagātu augu piedevu ietekmi uz alus kvalitāti.

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

1. augļu un ogu sulu ķīmiskais sastāvs pamato piemērotāko sulu kā skābinātāju izvēli iejavošanā;
2. augļu un ogu sulu ķīmiskais sastāvs ietekmē ekstraktvielu saturu iejavā;

3. apiņu aizvietošana misas vārīšanas procesā ar netradicionālām izejvielām – rūgtvielām bagātiem augiem ļauj iegūt jaunas alus šķirnes;
4. dažadu rūgtvielām bagatu augu piedevas atšķirīgi ietekmē alus sensorās īpašības.

Promocijas darba novitāte:

- izstrādāta metode iejava vides pH regulēšanā izmantot ogu un augļu sulas (LR Patents Nr.14087);
- izstrādāta metode rūgtvielām bagātu augu ekstraktu pievienošanai misas vārīšanas procesā (LR Patenta pieteikums Nr.P-13-226).

Promocijas darba zinātniskais nozīmīgums:

1. Pirmo reizi pētīta fumārskābes, hīnskābes, ābolskābes un citronskābes individuālā ietekme uz glikozes un maltozes veidošanos misas iegūšanas procesā.
2. Pētīta alus kvalitāte, ražošanā izmantojot netradicionālas izejvielas:
 - iejavоšanas procesā pienskābi vai fosforskābi aizvietojot ar ogu un augļu sulām, kurās dominē atklātās piemērotās organiskās skābes;
 - misas iegūšanas procesā apīnus aizstājot ar ozola mizu, zīlēm, pelašķiem un vērmeleām.

Promocijas darba tautsaimnieciskā nozīme – pētījumu rezultāti paplašina alus sortimentu, iegūstot jaunus alus ar atšķirīgām sensorām īpašībām. Izstrādātas jaunas iejavоšanas procesa un misas iegūšanas metodes alus ražošanas procesā izmantojot Latvijā augušus augus, ogas un augļus. Izstrādāti ieteikumi ražotājiem.

ZINĀTNISKĀ DARBA APROBĀCIJA

Pētījuma rezultāti apkopoti un publicēti sešos recenzējamos zinātniskos izdevumos, kā arī iegūts LR Patents un Patenta pieteikums / *The study results are summarized and published in six reviewed scientific publications, and obtained one LR Patent and application of Patent:*

Patents un patenta pieteikums / *LR Patent and application of Patent – 2*

1. **Cinkmanis I.**, Čakste I., Vucāne S. (2013) Misas iegūšanas metode no netradicionālām izejvielām. LR Patenta pieteikums Nr.P-13-226.
2. **Cinkmanis I.**, Čakste I., Vucāne S. (2010) Ogu un augļu sulu izmantošana iejava vides pH regulēšanā, LR Patenta Nr. 1408. *Patenti un Preču Zīmes:* Latvijas Republikas Patentu valdes Oficiālais Vēstnesis, Nr. 3, 431.lpp.

Publikācijas / Publications – 7

1. **Cinkmanis I.**, Vucāne S., Čakste I. (2014) Berry and fruit juices as potential untraditional acidity regulators in mashing. In: *FOODBALT-2014: 9th Baltic conference of Food Science and technology „Food for Consumer Well-being”*: conference proceedings, 8-9 May, Jelgava, Latvia. LLU, p. 184-187. (SCOPUS)
2. **Cinkmanis I.**, Straumīte E., Čakste I. (2014) Alus dzērienu sensorais novērtējums. *Latvijas Lauksaimniecības Universitātes Raksti.*, Nr.31(326). Iesniegts publicēšanai DOI:10.2478/plua-2014-003.
3. Čakste I., Kūka M., Augšpole I., **Cinkmanis I.**, Kūka P. (2014) Bioactive compounds in Latvian wild berries juices. *Rīgas Tehniskās Universitātes Zinātniskie Raksti. Materiālzinātne un lietišķā ķīmija.* 22.10.2013 ir pieņemts un akceptēts publicēšanai 30.sējumā. Apstiprinājums no redkolēģijas galvenā redaktora as.prof. M.Dzenis. Apstiprinājuma vēstule 02.04.2014 Nr.14/020. (EBSCO)
4. **Cinkmanis I.**, Vucane S., Magone L. (2008) Manufacture of beer drinks with oak cortical and acorns. *Maisto chemija ir technoloģija. Food chemistry and technology*, Kaunas: Technologija, T.42, Nr.2. p.18-22. (EBSCO)
5. **Cinkmanis I.**, Čakste I. (2007) Untraditional beer drinks. In: „Research for Rural Development”, International Scientific Conference Proceedings, 16-17 May, Jelgava, Latvia. LLU, p. 130-134. (EBSCO)
6. **Cinkmanis I.** (2006) Changes of pH in beer during manufacture process. In: „Research for Rural Development” International Scientific Conference Proceedings, 19-22 May, Jelgava, Latvia. LLU, p. 242-245. (EBSCO)
7. **Cinkmanis I.**, Vucāne S. (2005) Determination of the highest spirits in Latvian light beer. In: „Intradfood” Innovations in Traditional Foods. International Scientific Conference Proceedings, 25-28 October. Valencia, Spain, London: Elsevier, Vol.1. p.281-284.

Par pētījuma rezultātiem ziņots 10 starptautiskās zinātniskajās un zinātniski praktiskajās konferencēs, kongresos un simpozijos Latvijā, Lietuvā, Čehoslovākijā, Vācijā, Bulgārijā un Spānijā / *The results of the research work have been presented in 10 international scientific conferences, congresses and symposiums in Latvia, Lithuania, Czechoslovakia, Germany, Bulgaria and Spain:*

1. **Cinkmanis I.**, Vucāne S., Čakste I. (2014) Berry and fruit juices as potential untraditional acidity regulators in mashing. FoodBalt-2014, 9th Baltic conference of Food Science and technology, 8–9 May, Jelgava, Latvia (stenda referāts / poster presentation).

2. Čakste I., Kūka M., Augšpole I., **Cinkmanis I.**, Kūka P. (2013) Bioactive compounds in Latvian wild berries juices. RTU Starptautiskā zinātniskā konference. Materiālzinātne un lietišķā ķīmija, 14–16. Oktobris, Riga, Latvia (stenda referāts / *poster presentation*).
3. Vucāne S., **Cinkmanis I.**, Magone L. (2009) Determination of 5-(hydroxymethyl)furfural in beer with HPLC, Frühjahrssymposium 2009, 11th young scientists' conference on chemistry, 11–14 March, Essen, Germany (stenda referāts / *poster presentation*).
4. **Cinkmanis I.**, Vucāne S., Magone L. (2008) Manufacture of beer drinks with oak cortical and acorns International Scientific Conference, Topicalities of food science and practice: tendencies, quality, market, consumer, 14.November, Kaunas, Lithuania (stenda referāts / *poster presentation*).
5. **Cinkmanis I.**, Čakste I. (2007) Untraditional beer drinks, International Scientific Conference: Research for rural development, 16–18 May, Jelgava (referāts / *oral presentation*).
6. **Cinkmanis I.**, Vucāne S., Vjatere A., Čakste I. (2006) The investigation of light beer. International Scientific Conference, Food science problems and perspectives of food safety, quality and competitiveness, 5.October, Kaunas, Lithuania (stenda referāts / *poster presentation*).
7. **Cinkmanis I.** (2006) Changes of pH in beer during manufacture process, International Scientific Conference: Research for rural development, 19–22 May, Jelgava, Latvia (referāts / *oral presentation*).
8. **Cinkmanis I.**, Čakste I., Vucāne S., Vjatere A. (2006) Research of home beer quality, 3rd Central European Congress on Food, 22–24 May, Sofija, Bulgaria (stenda referāts / *poster presentation*).
9. **Cinkmanis I.**, Vucāne S. (2005) Changes of the highest spirits in beer. 2nd Symposium on Recent Advances in Food Analysis, reports, 2–4 November, Prague, Czechoslovakia (stenda referāts / *poster presentation*).
10. **Cinkmanis I.**, Vucāne S. (2005) Determination of the highest spirits in Latvian light beer. „Intradfood” Innovations in traditional foods, International Scientific Conference 25–28 October, Valencia, Spain (stenda referāts / *poster presentation*).

Pētījuma rezultātu izstrādātē veikta 3 zinātnisko projektu ietvaros

- 2008 - LLU zinātniskās darbības attīstības pētniecības projekta Lluzp iekšējais xp 109 “Pārtikas produkta kvalitātes un funkcionālo izmaiņu pētījumi ar fizikāli ķīmiskām analīzes metodēm”, zinātniskais līdzstrādnieks.

- 2007 - LLU zinātniskās darbības attīstības pētniecības projekta Lluzp 07–15 (iekšējais xp 52) "Pārtikas produkta kvalitātes un funkcionālo īpašību izmaiņu pētījumi ar augstspiediena šķidruma hromatogrāfiju", zinātniskais līdzstrādnieks.
- 2004 – Projekta Nr.1.1.2.1.2. "Atbalsts doktora studiju programmu īstenošanai" finansē ESF. Vienošanās ESF 2004/0004/VPD1/ ESF/PIAA /04/ NP / 3.2.3.1/0005/ 0067, Nr.SD8 un SD8'.

MATERIĀLI UN METODES

Laika posmā no 2003. līdz 2014. gadam pētījumi veikti:

- Latvijas Lauksaimniecības universitātes (LLU) Ķīmijas katedras laboratorijās (pH, oglhidrātu, 5-HMF, organisko skābju noteikšana), Pārtikas tehnoloģijas katedrā (sensorā analīze);
- Valsts Ieņēmuma dienesta Akcīzes preču pārvaldes Mobilā ekspreslaboratorijā (augstāko spiritu un organisko skābju analīzes);
- Valsts Ieņēmuma dienesta Galvenās muitas pārvaldes Muitas laboratorijā (augstāko spiritu, mikro- un makroelementu noteikšana);
- AS Lāčplēša alus darītavas laboratorijā (rūgtvielu, etanola, Plato grādu, pH, krāsas un vicinālo diketonu noteikšana).

Materiālu raksturojums ogu, augļu sulas un sauso augu piedevas:

- Latvijā audzētas ogas un augļi: upenes (*Ribes nigrum*), jānogas (*Ribes rubrum*), krūmcidonijas (*Chaenomeles*), dzērvenes (*Vaccinium microcarpum*), āboli (*Malus sylvestris*; šķirne: Antonovka) un citroni (*Citrus x lemon*). Iejava paskabināšanai izmantotas no svaigām ogām un augļiem ar sulas spiedi Moulinex A7534K spiestas sulas, kas pasterizētas Voran PA 90 pasterizēšanas iekārtā.
- Latvijā audzētu augu sausās izejvielas: ozolu mizas (*Cortex quercus*), ozolu zīles (*Quercus kerrii*), pelaški (*Achillea millefolium*), vērmeles (*Artemisia absinthium*). Augu izejvielas ievāktas un žāvētas saskaņā ar Dr. farm. H. Rubīnes un RSU asoc. prof., Dr. farm. V. Eniņas metodēm, kas norādītas grāmatā „Ārstniecības augi” (Rubine, Eniņa, 2004).

Citas izejvielas:

- Gaišais miežu iesals (Brupaks, Anglija). 16th EBC Analīzes komitejas gaišā miežu iesala standarts 2005.
- Alus raugs (*Saccharomyces pastorianus*) (Lallemand, Kanāda). Alus raudzēšanā izmantots raugs, kas iegūts šķēdinot 2 g rauga uz 1 L misas.
- Dzeramais ūdens (SIA „Grīgis un Co”) atbilstošs LR MK noteikumiem Nr.235/29.04.2003. „Dzeramā ūdens obligātās nekaitīguma un kvalitātes prasības, monitoringa un kontroles kārtība”.

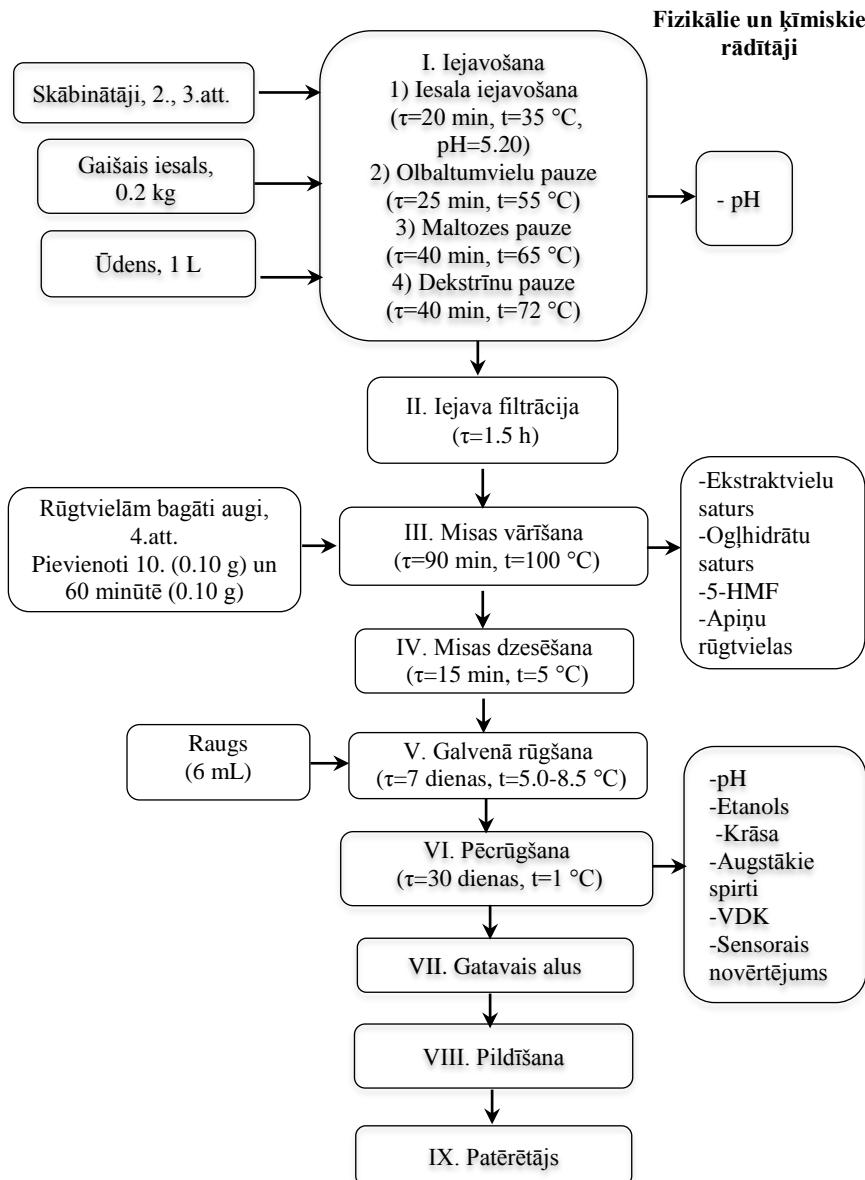
- Apiņi (*Humulus lupulus*) „Magnum” satur 10% α-skābes (AS „Aldaris”).
- Pienskābe, o-fosforskābe, fumārskābe, hīnskābe, ābolskābe, citronskābe (*Fluka, Vācija*)
- „Rimi” un „Maxima” lielveikalu tīklos (Latvijā) pieejamie ali AS „Aldaris” („Luksus”, „Zelta”, „Gaišais”, „Pilzenes”), AS „Lāčplēša alus” („Gaišais”, „3 iesalu”, „Tumšais”, „Premium”); SIA „Grīgis un Co” („Līvu alus”, „Rubenis”, „Kuršu”), AS „Cēsu alus” („Mitava”, „Beer Shake cola+beer”, „Light”, „Special”, „Cuba”, „Bocmanis”, „Latvijas Pilzenes”) SIA „Bauskas alus” („Bauskas gaišais alus”, „Senču”), SIA „Piebalgas alus” („Piebalga”), AS „Agrofirma Tērvete” („Tērvetes”).

Pētījumos izmantotās noteikšanas metodes

1. Augstāko spiritu noteikšanai alū lietots gāzu hromatogrāfs *Shimadzu GC-17A* (GH) ar liesmas jonizācijas detektoru. Metode daļēji pārveidota, pēc literatūrā aprakstītās stipro alkoholisko dzērienu metodes (Matiseks *et al.*, 1998).
2. Rūgtvielu satura noteikšana alū (AOAC, 970.16, 1990; EBC, 9.8, 2007).
3. Alus alkohola un misas ekstrakta saturs tika noteikts ar firmas Anton Paar DMA48 un „Alcolaizer analysis” digitāliem mērītājiem (EBC, 9.4, 2007).
4. Alus, misas, iejava, ogu un augļu sulu vides pH noteikts potenciometriski ar pH metru (AOAC, 960.19, 17 th Ed; EBC, 1.5, 9.35, 2007). Noteikšanas gaitā izmantots elektrods Sen Tix 97T.
5. Alus krāsa noteikta spektrofotometriski. Alus krāsas noteikšana pamatojas uz gaismas absorbciju, kas tiek mērīta, izmantojot 430 nm un 700 nm vilņu garumus (AOAC, 956.02, 17 th Ed; EBC, 9.6, 2007).
6. Vicinālie diketoni noteikti spektrofotometriski (EBC, 9.24.1, 2007).
7. Oglekļhidrātu un organisko skābju saturs misā, ogu un augļu sulās noteikts ar augsti efektīvo šķidruma hromatogrāfiju (*Schimadzu LC-20 Prominence, Shimadzu USA Manufacturing Inc, Canby, USA*). Metode izstrādāta LLU PTF ķīmijas katedras Dabas vielu ķīmijas zinātniskā laboratorijā, pamatojoties uz firmas Shimadzu ieteikumiem.
8. 5-(Hidroksimetil)furfurola saturs misā, alū noteikts ar augsti efektīvo šķidruma hromatogrāfiju (*Schimadzu LC-20 Prominence, Shimadzu USA Manufacturing Inc, Canby, USA*). Metode izstrādāta LLU PTF ķīmijas katedras dabas vielu ķīmijas zinātniskā laboratorijā, pamatojoties uz firmas Shimadzu ieteikumiem.
9. Alus sensorā analīze veikta LLU Pārtikas tehnoloģijas fakultātē.

Alus ražošanas tehnoloģiskā procesa shēma

Alus no netradicionālām izejvielām ražošanas apstākļi veikti saskaņā ar tehnoloģiskā procesa shēmu (1. att).



1.att. Alus ražošanas tehnoloģiskā shēma

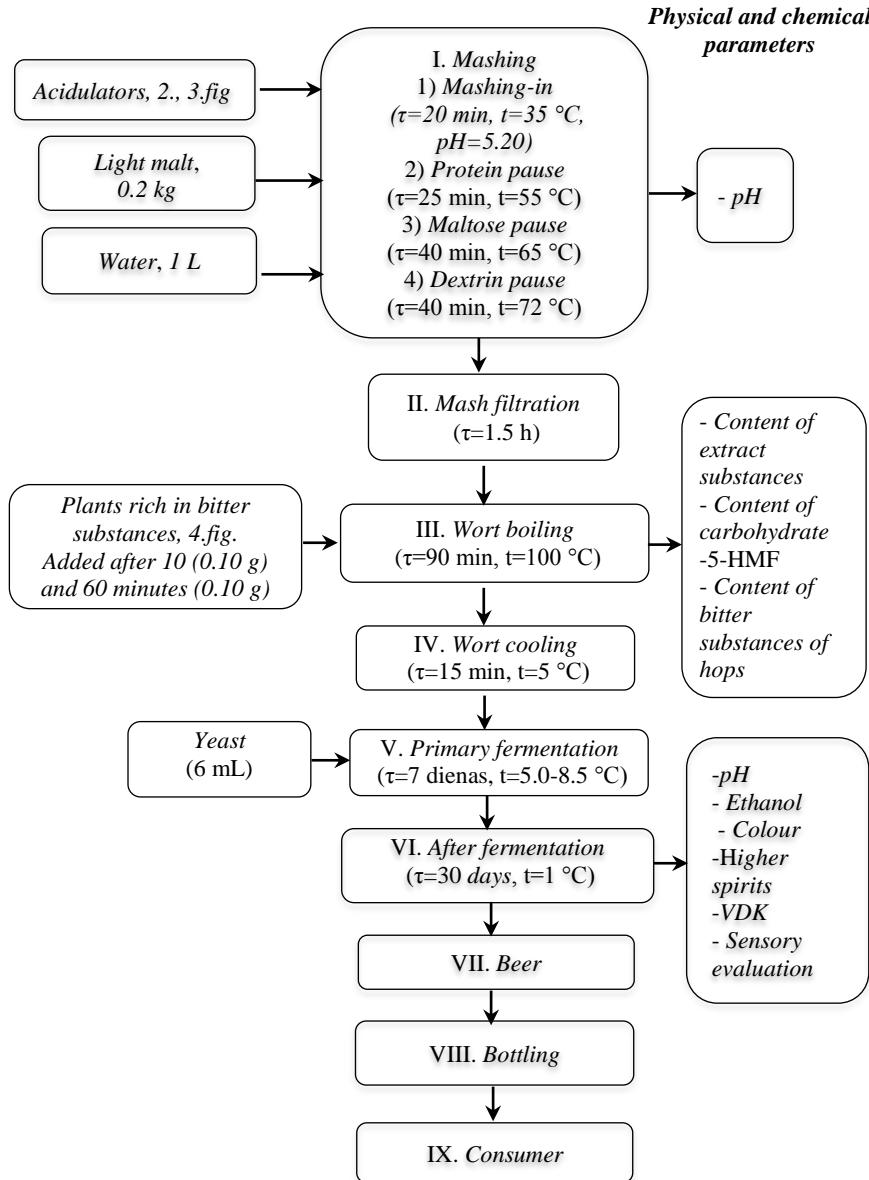
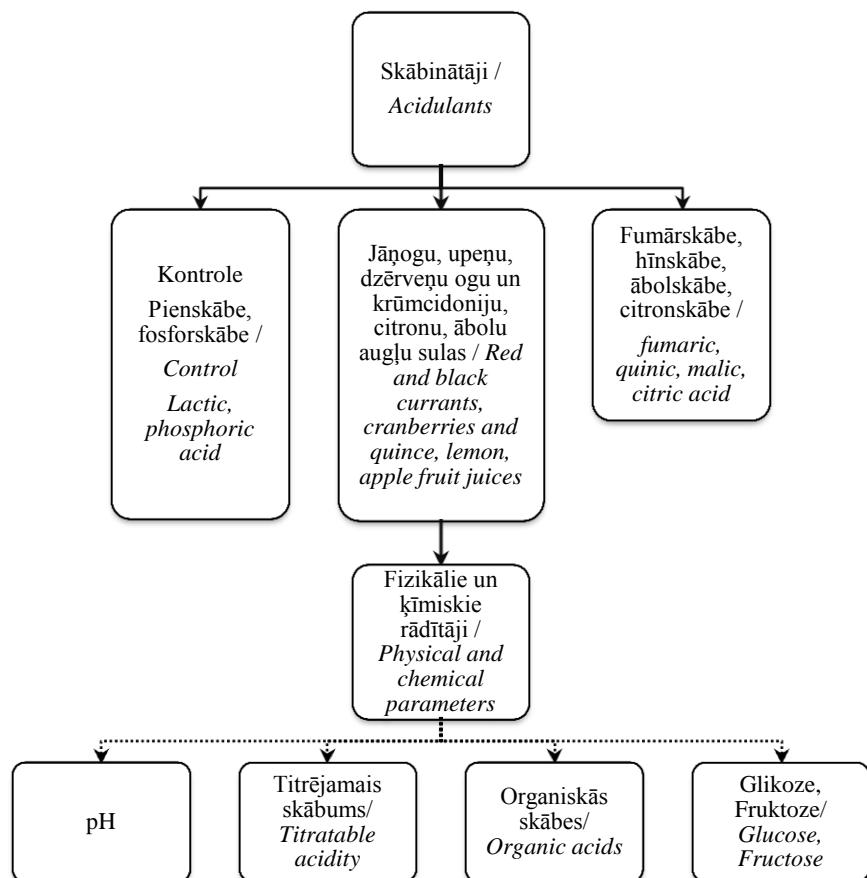


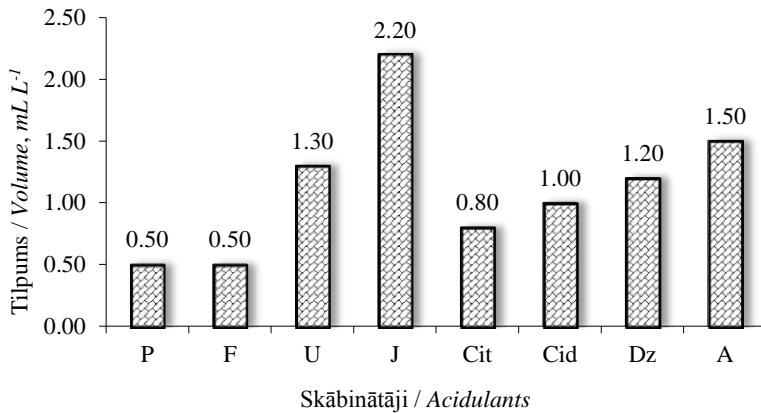
Fig. 1. The technological scheme of beer production

Alus ražošanai izmantotie skābinātāji

Tradicionālie skābinātāji (kontrole) pienskābe un fosforskābe aizstāti iejavosā ar pasterizētām jāņogu, upeņu, dzērveņu ogu un citronu, krūmcidoniju, ābolu augļu sulām (1. att., 2. att., 3. att.). Pievienoto skābinātāju tilpums mililitros uz 1 litru iejava aprēķināts izmantojot vides pH un apkopots 3.attēlā.



2. att. Alus ražošanai izmantotie skābinātāji
Fig. 2. Used acidulators for the beer production

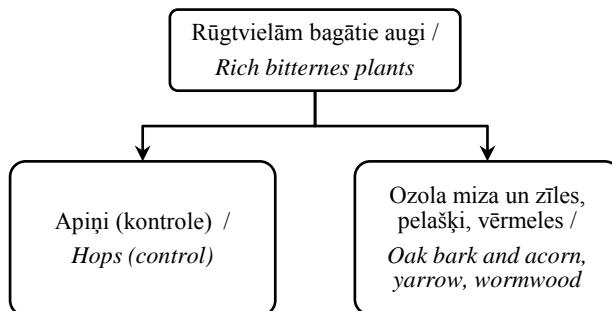


P- pienskābe/*lactic acid*, F- fosforskābe/*phosphoric acid*, U- upēnu sula/*black currants juice*, J –jāņogu sula/*red currants juice*, Cit- citronu sula/*lemon juice*, Cid- krūmcidoniju sula/*quince juice*, Dz- dzērveņu sula/*cranberries juice*, A- ābolu sula/*apple juice*.

3.att. Pievienoto skābinātāju tilpums
Fig. 3. An volume of added acidulants

Alus ražošanai izmantotie rūgtvielām bagātie augi

Eksperimentos tradicionālās misas vāršanai izmantotās izejvielas (4. att.) izmainītas, un apiņu vietā uz 1 L misas pievienoti 0,2 g ar rūgtvielām bagāti augi – žāvētas ozola mizas, zīles, pelašķi un vērmeles. Kā kontrole izmantoti apiņi, kas pievienoti 0,2 g uz 1 litru misas, saskaņā ar 1.attēlu.



4.att. Alus ražošanai izmantotie rūgtvielām bagātie augi
Fig. 4. Used bitter substance riched plants for the beer production

Sensorā novērtēšana

Alus no netradicionālām izejvielām patikšanas pakāpes noteikšanai izmantota 9 punktu hēdoniskā skala (1 – ārkārtīgi nepatīk; 2 – ļoti nepatīk; 3 – vidēji nepatīk; 4 – mazliet nepatīk; 5 – ne patīk, ne nepatīk; 6 – mazliet patīk; 7 – vidēji patīk; 8 – ļoti patīk; 9 – ārkārtīgi patīk), un dzērienu sensoro īpašību (dzidrums, aromāts, iesala aromāts, brūnā krāsa, rūgtā un savelkošā garša) intensitāte noteikta, izmantojot līnijskalas metodi (ISO 4121:2003). Alus sensorajā novērtēšanā piedalījās 25 apmācīti vērtētāji (18 sievietes, 8 vīrieši), kuru vidējais vecums bija 35 gadi. Pētījumā izmantoti šādi alus šifri: A – ar pelašķiem, B – ar ozolu mizu, C – ar ozolu zīlēm, un D – ar vērmelēm un salīdzināšanai tika lietots apiņu alus (kontrole). Sensorās analīzes laikā katrs eksperts saņēma četrus alus paraugus (A, B, C, D) un vienu apiņu alu (kontrole) (katrs paraugs 30 mL), alus temperatūra bija +4 °C.

Datu matemātiskā analīze

Datu apstrāde veikta ar matemātiskās statistikas metodēm, iegūtajiem rezultātiem aprēķināti vidējie aritmētiskie lielumi, standartnovirze, dispersijas analīze (ANOVA), Tjūkija tests un korelācijas analīze, lietojot *Minitab 15* programmas paketi (Jansons E., Meija J., 2002; Arhipova I., Bāliņa S., 2003).

PĒTĪJUMA REZULTĀTI UN DISKUSIJA

1. Jāņogu, upeņu, dzērveņu, krūmcidoniju, ābolu un citronu sulu kīmiskais sastāvs

Pētījumu mērķa sasniegšanai izvēlētas Latvijas dabā plaši sastopamas (izņemot citronus) dzērveņu, krūmcidoniju, ābolu, jāņogu un upeņu sulas.

1.1. pH un skābju saturs ogu un augļu sulās

Lai varētu izmantot ogu un augļu sulas kā alternatīvu skābinātāju, bija svarīgi noteikt tajās esošās organiskās skābes. Kā vienkāršākā, ātrākā un lētākā metode ir titrējamā skābuma noteikšana. Titrējamais skābums dots 1. tabulā.

1. tabula / Table 1

Titrējamais skābums un pH ogu un augļu sulās The titratable acidity and pH of berry and fruit juices

Ogu un augļu sulas / Berry and fruit juices	pH (20 °C)	Titrējamais skābums/ Titratible acidity mmol L ⁻¹
Citronu / Lemons	2.40±0.02	5.80±0.05
Krūmcidoniju / Quince	3.66±0.02	5.71±0.05
Dzērveņu / Cranberries	4.35±0.02	2.70±0.02
Jāņogu / Red currants	4.45±0.02	3.01±0.03
Upeņu / Black currants	4.68±0.02	2.22±0.02
Ābolu / Apples	4.82±0.02	1.92±0.01

Kā redzams, 1.tabulā augstākais titrējamais skābums ir konstatēts krūmcidoniju ($5,71\pm0,05$ mmol L $^{-1}$) un citronu sulās ($5,80\pm0,05$ mmol L $^{-1}$), bet zemākais ābolu sulā ($1,92\pm0,01$ mmol L $^{-1}$).

Otrs svarīgākais rādītājs ir pH. Kā redzams 1.tabulā – zemākais pH ir citronu $2,40\pm0,02$, un krūmcidoniju $3,66\pm0,02$ sulām. Krūmcidoniju sulas titrējamais skābums tika konstatēts visaugstākais un pH viszemākais.

Izvērtējot titrējamo skābumu un pH ogu un augļu sulās, par piemērotāko alternatīvu skābinātājam pienskābei varētu izmantot krūmcidoniju un citronu sulu. Tomēr citroni Latvijā dabā nav sastopami, līdz ar to kā piemērotākais skābinātājs tika izvēlēta krūmcidonija, kas ir plaši sastopams Latvijā augošs augļaugs.

1.2. Glikozes un fruktozes saturs ogu un augļu sulās

Tā kā misas iegūsanā svarīga nozīme ir raudzējamo oglhidrātu saturam, tādēļ pētījumā tika noteikts glikozes un fruktozes saturs ogu un augļu sulās.

Fruktozes saturs upeņu (4,29%), jāņogu (3,95%) un ābolu (3,60%) sulās bija lielāks, salīdzinot ar citronu (1,62%), krūmcidoniju (1,51%) un dzērveņu (1,64%) sulām. Arī glikozes saturs upeņu un jāņogu sulās bija lielāks (3,80–3,69%), tomēr ābolu sulā glikozes saturs bija mazāks (0,50%). Upeņu un jāņogu sulas saturēja par 52–58% vairāk glikozes, un 35–38% fruktozes nekā citronu, krūmcidoniju un dzērveņu sulas. Pēc kopējā glikozes un fruktozes saturā sulas varēja sarindot šādi: upeņu (8,09%) > jāņogu (7,64%) > ābolu (4,10%) > dzērveņu (3,93%) > citronu (3,82%) > krūmcidoniju (3,51%).

Apkopojot rezultātus, secināts, ka augstākais glikozes un fruktozes saturs bija upeņu un jāņogu sulās, bet vismazākais krūmcidoniju sulā.

2. Netradicionālie skābinātāji misas iegūšanai

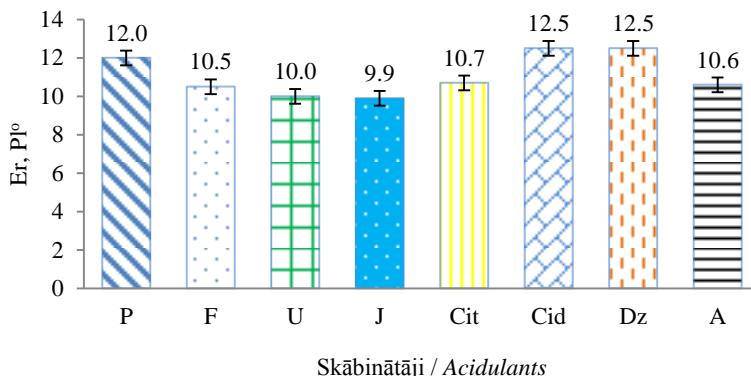
Darbā tika pētīta iespēja iejava pH regulēšanai pienskābi un fosforskābi aizstāt ar dzērveņu, upeņu, jāņogu, krūmcidoniju, ābolu un citronu sulām

2.1. Iejava pH izmaiņas iejavosanas procesā un ekstraktvielu saturā izvērtējums misā

Lai samazinātu iejava pH no 6,20 līdz 5,20, tika pievienoti dažādi skābinātāji. Tradicionālie skābinātāji (kontrole) – pienskābe un fosforskābe – aizstāti ar pasterizētām jāņogu, upeņu, dzērveņu, citronu, krūmcidoniju un ābolu sulām. Iemaisīšanas laikā paskābinot ar tradicionāliem un netradicionāliem skābinātājiem, iejava pH samazināts līdz $5,20\pm0,02$.

Visās turpmākajās iejavošanas stadijās praktiski netika novērota vides pH paaugstināšanās, un pH bija robežas no $5,19 \pm 0,02$ līdz $5,14 \pm 0,02$

Ekspperimentāli noteiktais ekstraktvielu saturs misā ar tradicionāliem un netradicionāliem skābinātājiem parādīts 5. attēlā.



P- pienskābe/*lactic acid*, F- fosforskābe/*phosphoric acid*, U- upeņu sula/*black currants juice*, J- jāņogu sula/*red currants juice*, Cit- citronu sula/*lemon juice*, Cid- krūmcidoniju sula/ *quince juice*, Dz- dzērveņu sula/*cranberries juice*, A- ābolu sula/*apple juice*.

5.att. Ekstraktvielu saturs misā (Er), izmantojot dažādus skābinātājus

Fig. 5. The content of extract substances in wort (Er), while using various acidulants

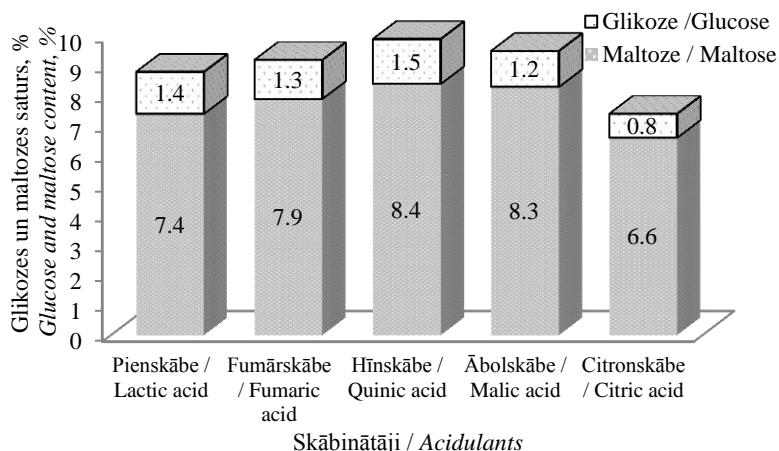
Augstāks ekstraktvielu iznākums iegūts lietojot dzērveņu ($12,5\text{ Pl}^\circ$) un krūmcidoniju ($12,5\text{ Pl}^\circ$) sulas, zemāks – citronu ($10,7\text{ Pl}^\circ$), ābolu ($10,6\text{ Pl}^\circ$), upeņu ($10,0\text{ Pl}^\circ$) un jāņogu ($9,9\text{ Pl}^\circ$) sulas. Ar tradicionāliem skābinātājiem pienskābi un fosforskābi (kontrole) iegūtie rezultāti ir $12,0\text{ Pl}^\circ$ un $10,5\text{ Pl}^\circ$ (5. att.). Salīdzinot krūmcidoniju un dzērveņu sulas ar tradicionālo skābinātāju – pienskābi, ekstraktvielu iznākums ir par 4% lielāks. Iejava paskābināšanai izmantojot citronu, ābolu, upeņu un jāņogu sulas, ir iegūts $14,4\text{--}23,2\%$ mazāks ekstraktvielu saturs nekā ar kontroles, dzērveņu un krūmcidoniju sulām.

Dominējošā skābe upeņu, jāņogu un citronu sulači ir citronskābe. Dzērveņu un krūmcidoniju sulas satur ne tikai citronskābi, bet arī ābolskābi, hīnskābi, bet krūmcidonijās ir vēl sastopama fumārskābe. Iespējams, ka dominējošās organiskās skābes, kas ietekmē maksimālu ekstraktvielu iznākumu, ir ābolskābe un hīnskābe.

2.2. Oglhidrātu saturā izmaiņas misā

Lai konstatētu, kāda no dominējošām skābēm, kas ir sastopamas ogās un augļos, ietekmē glikozes un maltozes saturu misā, iejavošanas procesā tika pievienotas individuālas skābes iejavošanas procesā. Iegūtie rezultāti parādīja,

ka pievienotās organiskās skābes (fumār-, hīn-, ābol- un citronskābe) būtiski ietekmē glikozes un maltozes saturu misā (6. att.)



6.att. Skābinātāju ietekme uz glikozes un maltozes saturu misā
Fig. 6. Acidulant influence on the content of glucose and maltose in wort

Augstākais maltozes un glikozes saturs tika iegūts, izmantojot par skābinātāju hīnskābi un ābolskābi, kopējais minēto oglhidrātu saturs misā bija $9,5\text{--}9,9 \pm 0,04\%$. Nedaudz mazāks oglhidrātu saturs misā tika noteikts, paskābinot iejavu ar fumārskābi ($9,2 \pm 0,04\%$). Iegūtais rezultāts ir līdzīgs, kā izmantojot tradicionālo skābinātāju – pienskābi. Savstarpēji salīdzinot hīnskābes, ābolskābes un citronskābes lietošanas efektivitāti, var secināt, ka, izmantojot citronskābi, tika iegūts par 26,7% mazāks kopējo oglhidrātu saturs misā nekā izmantojot hīnskābi un ābolskābi. Salīdzinot tīro skābju un sulu ietekmi uz glikozes un maltozes saturu var konstatēt, ka, iejava paskābināšanai, izmantojot citronu, upeņu un jāņogu sulas, tika sasniegts mazāks ekstraktvielu saturs nekā ar dzērveņu, ābolu un krūmcidoniju sulām, jo dominējošā skābe upeņu, jāņogu un citronu sulās ir citronskābe.

Iedarbojoties enzīmiem α - un β -amilāzēm noteiktā laika, pH un temperatūras intervālā, iesalā esošā ciete iejavojanas procesā hidrolizējas līdz dekstrīniem, kas tālāk veido maltozi un glikozi, tādēļ tika noteikts oglhidrātu saturs misā (2. tab., 3. tab.), kas iegūta ar skābinātājiem pienskābi un fosforskābi (kontrole) un augļu, ogu sulām.

Tā kā iejavojanas procesā, izmantojot dažādus skābinātājus, ekstraktvielu saturs bija atšķirīgs, tad arī maltozes un glikozes koncentrācija būtiski atšķiras. Pētījuma gaitā tika konstatēts arī neliels fruktozes ($0,07\text{--}0,13\%$) un saharozes ($0,26\text{--}0,54\%$) saturs misā (2. un 3.tab.).

2. tabula / Table 2

Ogļhidrātu saturs misā, %
Content of carbohydrates in the wort, %

Ogļhidrāti / Carbohydrate	Skābinātāji / Acidulants			
	Pienskābe / Lactic acid	Fosforskābe / Phosphoric acid	upeņu sula / Black currants juice	Jāņogu sula / Red currants juice
	(n=5) \bar{x}_i $\pm SD\%$	(n=5) \bar{x}_i $\pm SD\%$	(n=5) \bar{x}_i $\pm SD\%$	(n=5) \bar{x}_i $\pm SD\%$
Fruktoze / Fructose	-	-	0.13±0.05	0.11±0.05
Glikoze / Glucose	1.36±0.03	1.17±0.03	1.08±0.03	0.91±0.03
Saharoze/Sucrose	0.40±0.06	0.34±0.06	0.32±0.06	0.26±0.06
Maltoze / Maltose	7.38±0.05	6.30±0.05	5.83±0.05	4.91±0.05

3.tabula / Table 3

Ogļhidrātu saturs misā, %
Content of carbohydrates in the wort, %

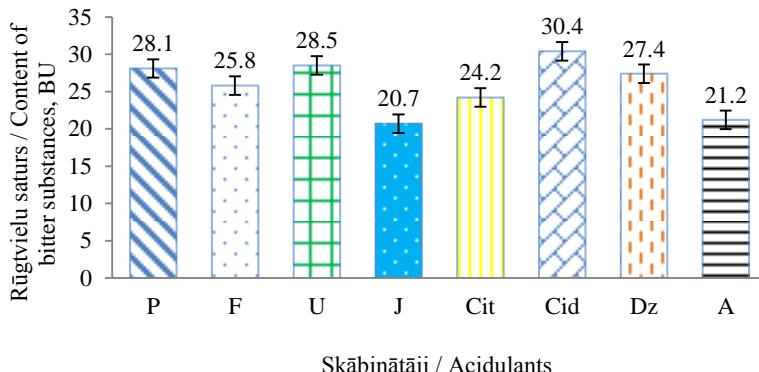
Ogļhidrāti / Carbohydrate	Skābinātāji / Acidulants			
	Citronu sula / Lemon juice	Krūmcidoniju sula / Quince juice	Dzērveņu sula / Cranberries juice	Ābolu sula / Apple juice
	(n=5) \bar{x}_i $\pm SD\%$	(n=5) \bar{x}_i $\pm SD\%$	(n=5) \bar{x}_i $\pm SD\%$	(n=5) \bar{x}_i $\pm SD\%$
Fruktoze / Fructose	0.08±0.05	0.07±0.05	0.07±0.05	0.11±0.05
Glikoze / Glucose	1.19±0.03	1.35±0.03	1.37±0.03	1.00±0.03
Saharoze/Sucrose	0.34±0.06	0.39±0.06	0.37±0.06	0.54±0.06
Maltoze / Maltose	6.50±0.05	7.42±0.05	7.44±0.05	7.46±0.05

Misā, kas iegūta, izmantojot pienskābi un fosforskābi, netika konstatēta fruktoze, kas liecina par to, ka skābinātāji – upēnu, jāņogu, ābolu, citronu, krūmcidoniju un dzērveņu sulas – ienes fruktozi misā.

2.3. Apiņu rūgtvielu saturs misā

Rūgtvielu šķīdība misā ir atkarīga no dažādiem faktoriem: misas pH – jo bāziskāka vide, jo labāka šķīdība, skābekļa satura, misas vāršanas ilguma, iejavošanas režīma, apiņu daudzuma, alus šķirnes. No sešiem augstāk minētiem faktoriem četri bija nemainīgi – alus šķirne, pievienotais apiņu daudzums, iejavošanas režīms un misas vāršanas ilgums.

Lielākais rūgtvielu saturs alū tika iegūts, izmantojot par skābinātāju krūmcidoniju sulu (30,4 BU), bet zemākais – ar jāņogu sulu (20,7 BU) (7. att.).



P- pienskābe/*lactic acid*, F- fosforskābe/*phosphoric acid*, U- upeņu sula/*black currants juice*, J- jāņogu sula/*red currants juice*, Cit- citronu sula/*lemon juice*, Cid- krūmcidoniju sula/ *quince juice*, Dz- džerveņu sula/*cranberries juice*, A- ābolu sula/*apple juice*.

7.att. Apīņu rūgtvielu saturs misā ar netradicionāliem skābinātājiem

*Fig.7. The content of bitter substances of hop in the wort,
with untraditional acidulants*

Atkarībā no misas pH izo- α -skābju šķīdība mainās. Ja pH sasniedza 5,52, tad rūgtvielu koncentrācija bija $36,5 \text{ mg L}^{-1}$, bet ja pH 5,85, tad $39,5 \text{ mg L}^{-1}$. Ja pH samazinās vai palielinās tikai par 0,33 vienībām, notiek būtiskas izo- α -skābju šķīdības izmaiņas robežās $\pm 3,0 \text{ mg L}^{-1}$. Augstākais misas pH ir iegūts, izmantojot par skābinātāju džerveņu sulu (5,19), bet zemākais – ar jāņogu sulu (5,14). Misas pH atšķirības starp paraugiem bija 0,05 vienību robežās, līdz ar to, saskaņā ar literatūras datiem, var secināt, ka šādā pH intervālā izo- α -skābju daudzums varētu mainīties par $\pm 0,45 \text{ mg L}^{-1}$. Tomēr pētījuma rezultāti parāda, ka izo- α -skābju daudzums mainās nevis pH 0,33 robežās par $\pm 3 \text{ mg L}^{-1}$, kā ir noteikts literatūrā, bet gan jau pH 0,05 robežās par $\pm 13 \text{ mg L}^{-1}$. Tik niecīgas pH izmaiņas nevar būt iemesls tik ievērojamām šķīdības atšķirībām. Šādai nesakritībai ir cits skaidrojums. Kā norāda literatūras dati, ja pH 5,52, maksimāli ir iespējams izšķidināt $36,5 \text{ mg L}^{-1}$ izo- α -skābju. Eksperimentā zemākais izo- α -skābju saturs ir $20,7 \text{ mg L}^{-1}$, bet augstākais – $30,4 \text{ mg L}^{-1}$, kas liecina par to, ka rūgtvielu saturu ietekmē ne tikai pH, bet arī oksidācijas procesi, kas noris misas, kas satur ogu un augļu sulas, dzesēšanas laikā.

3. Misas un alus ar rūgtvielām bagātu augu piedevām kvalitātes izvērtējums

Apīņi, pelašķi, vērmeles, ozolu mizas un zīles satur rūgtvielas, bet to ķīmiskais sastāvs un sensorās īpašības atšķiras.

3.1. Ekstraktvielu un oglhidrātu saturs misā

Misas iegūšanas procesā ir svarīgi, lai pēc iespējas vairāk ekstraktvielu pārieta ūdens šķīdumā, tādēļ tika noteikts to daudzums (4. tabula). Kā redzams tabulā, ekstraktvielu saturs misā pēc rūgtvielām bagāto augu pievienošanas ir robežas no 12,4 –12,6 Pl[°], kas atbilst rādītajiem vieglā alus misā.

4. tabula / Table 4

Maltozes un glikozes saturs misā

The content of maltose and glucose in the wort

Pārraudzējamie oglhidrāti / <i>Fermentable carbohydrates</i>	Rūgtvielām bagāti augi / <i>Plants containing lot of bitter substances</i>				
	Oz-m (n=3) ±SD%	Oz-z (n=3) ±SD%	Pel (n=3) ±SD%	Ver (n=3) ±SD%	Api (n=3) ±SD%
	7.20±0.05	7.30±0.05	7.32±0.05	7.30±0.05	7.60±0.05
Maltoze / Maltose, %	1.34±0.03	1.35±0.03	1.37±0.03	1.38±0.03	1.20±0.03
Ekstraktvielu satus/The content of extract substances, Pl [°]	12.4±0.2	12.5±0.2	12.6±0.2	12.5±0.2	12.6±0.2

Oz-m – Ozola mizas / Oak Bark, Oz-z – Ozola zīles / Acorn, Pel – Pelaški / Yarrow,

Ver – Vērmeles / Wormwood, Api – apīji (kontrole) / Hops (control)

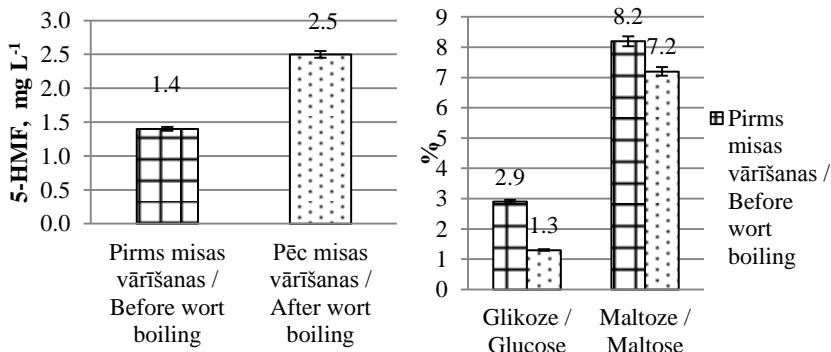
Eksperimentā izmantotās rūgtvielām bagāto augu piedevas neietekmē maltozes un glikozes daudzumu (4. tab.), jo augi tiek pievienoti misas vārīšanas procesā pēc iejava apcukurošanas.

3.2. 5-(Hidroksimetil)furfurola saturs misā

Pēdējo gadu laikā zinātnieki ir pievērsušies dažādu karbonilsavienojumu, kas ietekmē alus kvalitāti, izpētei. Tā, piemēram, zinātnieku grupa Bravo vadībā pētīja karbonilsavienojuma 5-HMF veidošanos uzglabāšanas procesā gaišā Pilzenes tipa alū (Shmizu *et al.*, 2001; Bravo *et al.*, 2008).

Šī savienojuma rašanās ir saistīta ar Mailarda reakciju, iedarbojoties savstarpēji aminoskābēm un oglhidrātiem. Tā kā iejava paskābināšanai tika lietota krūmcidoniju sula, kas satur fruktozi, kas tiešā veidā ietekmē 5-HMF rašanos, līdz ar to bija svarīgi noteikt tā daudzumu gan misā, gan gatavā alū.

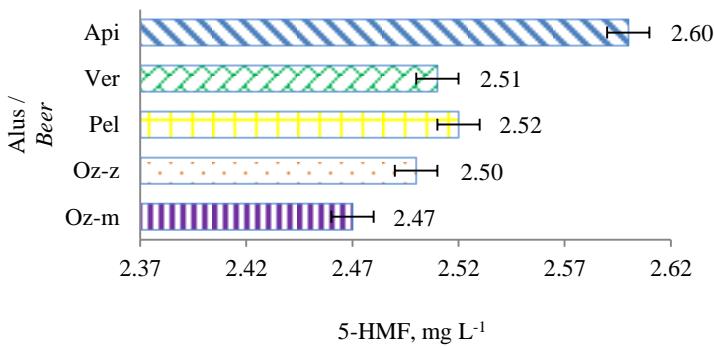
Pētījuma procesā noskaidrots, ka pastāv būtiska sakarība starp 5-HMF, maltozes ($R^2=0,88$) un glikozes ($R^2=0,71$) daudzumu misā. Misas vārīšanas laikā tika novērota maltozes un glikozes satura samazināšanās un 5-HMF koncentrācijas pieaugšana (8. att.).



8.att. Maltozes, glikozes un 5-HMF vidējās satura izmaiņas misas vārīšanas procesā

Fig.8. Changes of average maltose, glucose and 5-HMF content in the wort during boiling process

Misas vārīšanas laikā maltozes saturs izmainās no $8,9 \text{ mg L}^{-1}$ uz $7,2 \text{ mg L}^{-1}$, glikozes – no $2,9 \text{ mg L}^{-1}$ līdz $1,3 \text{ mg L}^{-1}$, bet 5-HMF koncentrācija pieaug no $1,4 \text{ mg L}^{-1}$ līdz $2,5 \text{ mg L}^{-1}$. Misas vārīšanas procesā maltozes saturs samazinās par 12%, glikozes par 45%, bet 5-HMF koncentrācija pieaug par 58% no sākotnējā saturā. Pētījumā iegūtie dati parāda, ka 5-HMF koncentrācijā gatavā alū nepārsniedz $2,60 \text{ mg L}^{-1}$ visos iegūtajos alus paraugos (9. att.).



Api – apiņu alus (kontrole) / hop beer (control), Ver – vērmeļu alus / wormwood beer,
Pel – pelašķu alus/ yarrow beer, Oz-z – ozola zīļu alus / Acorn beer, Oz-m – ozola mizas alus / oak bark beer

9. att. 5-(Hidroksimetil)furfurola saturs alū ar rūgtvielām bagātu augu piedevām

Fig. 9. The content of 5-(hydroxymethyl)furfural in beer with bitter substance riched plants

Tā kā misā ogļhidrātu daudzums nav augsts – vidēji 8,8 %, tad likumsakarīgs ir neliels 5-HMF saturs misā un gatavā alū. Lai gan 5-HMF saturs rūgtvielu saturošos alus paraugos nebija liels, tomēr literatūrā esošā informācija norāda uz to, ka šī savienojuma koncentrācija var pieaugt, un, jo lielāka tā ir, jo vairāk samazina alus kvalitāti (Takashio, Shinotsuka, 2001).

Salīdzināšanai tika izvēlētas un analizētas tirdzniecībā pieejamās alus šķirnes (5. tab.).

5. tabula / Table 5

5–HMF saturs dažādās komerciālās alus šķirnēs
Content of 5–HMF in various commercial beer sorts

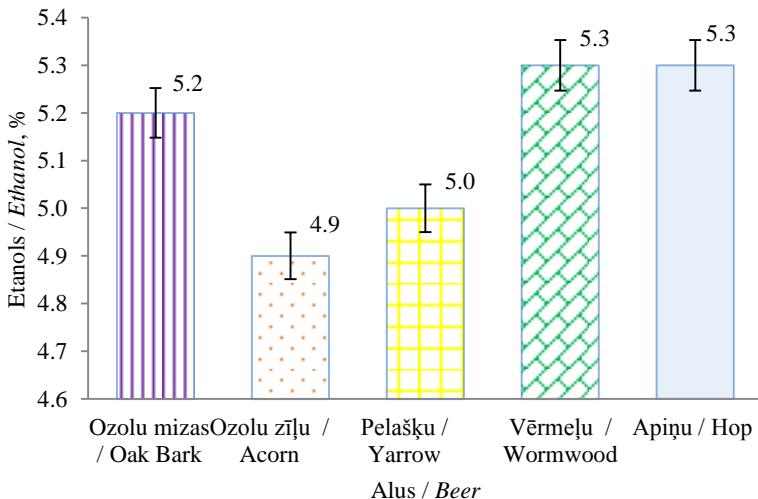
<i>Alus šķirne / Beer sort</i>	<i>5–HMF saturs / Content of 5–HMF, mg L⁻¹</i>
Aldaris Luksus	9.8±0,1
Tērvetes senču	6.8±0,1
Cēsu alus Mītava	60.0±0,2
Cēsu alus BeerShake cola+beer	25.5±0,2
Līvu alus	2.7±0,1
Bauskas gaišais alus	7.5±0,1
Piebalgas Jubilejas	5.3±0,1
Lāčplēša gaišais	2.6±0,1
Lāčplēša 3 iesalu	2.0±0,1
Lāčplēša tumšais	7.3±0,1
Lāčplēša premium	2.79±0,1

Pētījumi norāda, ka 5–HMF saturs nav vienāds tirdzniecībā nopērkamos alos un var būtiski atšķirties no mūsu eksperimentā iegūtiem. Lielākais 5–HMF saturs tika konstatēts „Cēsu alus” „Mītava” alū un „BeerShake cola+beer” alus kokteili, mazākais – „Lāčplēša”, „3 iesalu”, „Premium” un „Līvu alus” paraugos.

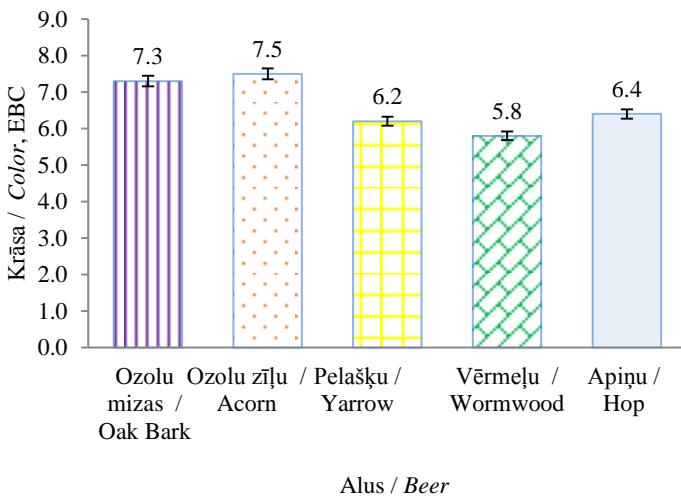
3.3. Netradicionālu izejvielu alus kvalitātes izvērtējums

Etanola saturs alū tika konstatēts robežās no 4,9 līdz 5,3%, kas atbilst gaišā alus rādītājiem (10. att.).

Visu veidu alus krāsa ir novērota robežās no 5,8 līdz 7,5 (skat. 11. attēlā) EBC vienībām. Alus krāsu veido vielas, ko satur iesals (flavīni, karotīni), melanoīdi, kā arī flobafēni, kas veidojas oksidējoties miecvielām un iekrāso alu sarkanīgā krāsā. Ozolu mizas un zīles satur ap 6–20% miecvielu (Rubine, Eniņa, 2004), apini – 2–5%, pelašķi – 1,2% (Špinarovā, Petříková, 2003) un vērmeles – 1% (Kalbermatter, Bodmer, 2005).



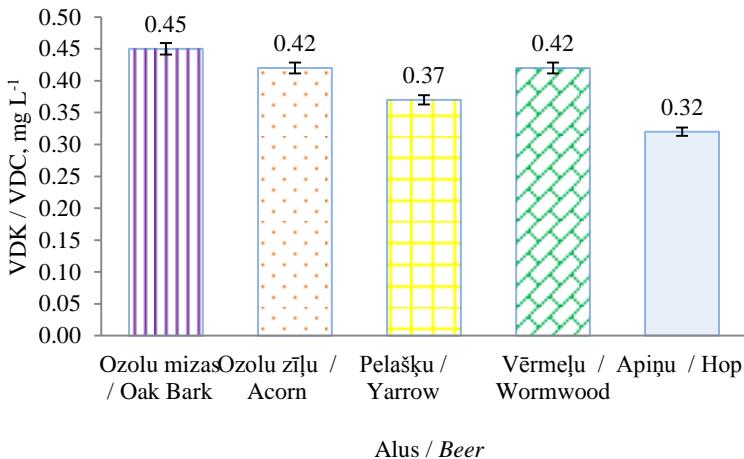
10. att. Etanola satus alū ar rūgtvielām bagātu augu piedevām
Fig. 10. Ethanol content in beer with bitter substance riched plants



11. att. Rūgtvielām bagātu augu piedevu ietekme uz alus krāsu
Fig. 11. Influence of bitter substance riched plants on the colour of beer

Eksperimentos iegūtajiem aliem krāsas bija attiecīgi: ozolu mizas alus (7,3 EBC) un zīļu alus (7,5 EBC) viegli sarkanīgi, apiņu alus gaiši zeltains

(6,4 EBC), pelašķu alus (6,2 EBC) un vērmeļu alus (5,8 EBC) gaiši zeltaini – zaļgani.



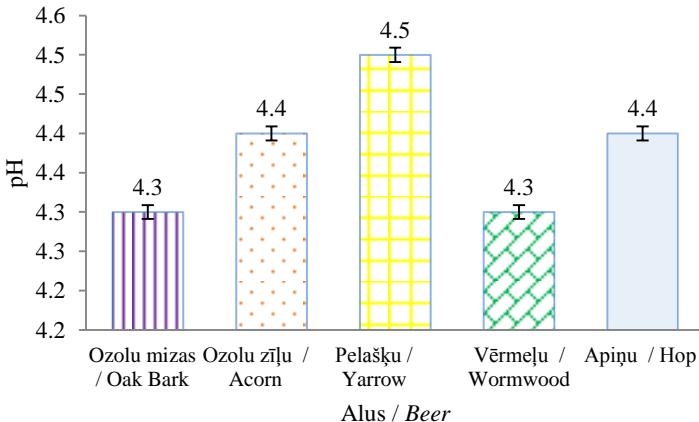
12. att. Vicinālo diketonu (VDK) satura līmenis ar rūgtvielām bagātu augu piedevām
Fig. 12. Content of vicinal dicetons (VDC) in beer with bitter substance riched plants

Zemākais kopējo vicinālo diketonu satus $0,32 \text{ mg L}^{-1}$ noteikts alum, kas iegūts, misas vāršanas procesā izmantojot apiņus (12. att.), kas ir par aptuveni $0,12 \text{ mg L}^{-1}$ lielāks nekā vicinālo diketonu satus analizejamos alus paraugos.

Lietojot kā rūgtvielu avotu ozolu mizas un zīles, pelašķus un vērmeles, vicinālo diketonu satura svārstības no $0,37\text{--}0,45 \text{ mg L}^{-1}$, pārsniedzot pieļaujamo normu $0,05\text{--}0,10 \text{ mg L}^{-1}$. Vicinālo diketonu veidošanās var būt saistīta ar dažādiem alus ražošanas tehnoloģiskajiem faktoriem: alus var būt inficēts ar *Lactobacillus* vai *Pediococcus spp.*, galvenajā rūgšanas procesā nav pietiekami novērsta propanona un butān-2,3-diola veidošanās, kā arī novērojams augsts diacetila satus, ja ir nepietiekošs brīvo α -aminoskābju satus.

Kā viens no svarīgākiem rādītājiem, kas liecina par alus kvalitāti ir pH. Misas rūgšanas procesā vides pH var mainīties robežās no $5,0\text{--}5,6$ līdz $4,2\text{--}4,6$ gatavā alū. Ja pH satus tiek konstatēts zemāks par 4,1 tas liecina par to, ka ir notikuši oksidēšanas procesi, kuru rezultātā ir veidojušās organiskās skābes, kā arī alus ražošanas procesā kādā no posmiem alus varēja būt inficēts ar mikrobioloģisko piesārņojumu.

Visiem ar netradicionālo izejvielu piedevām iegūtājiem alus veidiem un tradicionālajam apiņu alum pēc raudzēšanas pH bija robežās no $4,3$ līdz $4,5$, kas atbilst kvalitatīva alus rādītājiem (13. att.).



13. att. Rūgtvielām bagātu augu ietekme uz alus pH
Fig. 13. Influence of bitter substance riched plants on the pH of beer

3.4. Augstāko spiritu saturu izmaiņas alū uzglabāšanas laikā

Alū no netradicionālām izejvielām tika konstatēti pentān-2-ols un propān-2-ols, kas nav sastopami apiņu alū (6. tab.). Iespējams, ka tas bija saistīts ar pārraudzējamās misas sastāvā esošām aminoskābēm un izmantotā rauga veida. Augstāko spiritu avots ir aminoskābes, kas transaminējas par ketokarbonskābēm, kurās pēc dekarboksilēšanās ar $\text{NADH}+\text{H}^+$ pārveidojas par atbilstošiem spirtiem (Baltess, 1998). Tomēr, kā norāda Branjiks (Brányk) ar autoriem, ja augstākie spirti ir otrējie spirti, tad tie neveidojas no aminoskābēm, bet gan no taukskābēm (Brányk et al., 2008). Līdz ar to var secināt, ka apiņu alus sastāvā nav taukskābju, kas spētu izveidot attiecīgos spirtus pentān-2-olu un propān-2-olu.

Vairāki zinātnieki savos pētījumos secina, ka optimālais kopējais augstāko spiritu saturs, kas veido raksturīgo alus garšu, ir robežas no $60\text{--}150 \text{ mg L}^{-1}$ (Nykänen, Suomalainen, 1983; Lea, Piggot, 2003).

Mūsu eksperimentā iegūtie dati liecina, ka alus paraugos, kas iegūti, izmantojot rūgtvielām bagātus augus, nepārsniedz literatūrā norādīto pieļaujamo daudzumu ($p>0,05$) un ir robežas no $138,82\text{--}139,29 \text{ mg L}^{-1}$ (6. tab.). Kopējais augstāko spiritu saturs uzglabāšanas laikā līdz derīguma termiņa beigām samazinās (7. tab.) – apiņu alum – par 62% un alus paraugiem ar rūgtvielām bagātu augu piedevām – par 81%. Augstāko spiritu zudumi ir izskaidrojami ar oksidēšanās procesiem, veidojoties aldehīdiem, ketoniem un skābēm.

6. tabula / Table 6

**Augstāko spiritu saturs svaigā alū ar rūgtvielām bagātu augu piedevām
Content of higher spirits in fresh beer with bitter substance riched plants**

Augstākie spirti / <i>Higher spirits,</i> mg L ⁻¹	Rūgtvielām bagāti augi / Rich bitterses plants				
	Oz-m	Oz-z	Pel	Ver	Api
	(n=5) \bar{X} i	(n=5) \bar{X} i	(n=5) \bar{X} i	(n=5) \bar{X} i	(n=5) \bar{X} i
±SD%	±SD%	±SD%	±SD%	±SD%	±SD%
Propān-2-ols	0.12±0.01	0.13±0.01	0.12±0.01	0.14±0.01	-
Propān-1-ols	17.50±0.10	17.30±0.10	17.50±0.10	17.40±0.10	19.80±0.10
2-Metilpropān-1-ols	15.90±0.10	15.80±0.10	15.80±0.10	15.90±0.10	14.90±0.10
Butān-1-ols	0.16±0.010	0.16±0.01	0.15±0.010	0.16±0.010	0.12±0.01
2-Metilbutān-1-ols	27.00±0.10	27.30±0.10	27.10±0.10	27.00±0.10	24.00±0.10
3-Metilbutān-1-ols	73.60±0.30	73.50±0.30	73.40±0.30	73.50±0.30	71.90±0.30
Pentān-1-ols	0.24±0.03	0.23±0.03	0.23±0.03	0.25±0.030	0.84±0.03
Pentān-2-ols	4.30±0.10	4.20±0.10	4.30±0.10	4.50±0.10	-
Kopējā koncentrācija/ <i>Total concentration</i>	138.82	139.06	138.95	139.29	131.56

Oz-m – Ozolu mizas alus / Oak Bark beer, Oz-z – Ozolu zīļu alus / Acorn beer, Pel – Pelašķu alus / Yarrow beer, Ver – Vērmeļu alus / Wormwood beer, Api – Apīņu alus / Hop beer

7. tabula / Table 7

**Augstāko spiritu saturs alus paraugos pēc derīguma termiņa beigām
The content of higher spirits in beer samples after expiry date**

Augstākie spirti / <i>Higher spirits,</i> mg L ⁻¹	Rūgtvielām bagāti augi / Rich bitterses plants				
	Oz-m	Oz-z	Pel	Ver	Api
	(n=5) \bar{X} i	(n=5) \bar{X} i	(n=5) \bar{X} i	(n=5) \bar{X} i	(n=5) \bar{X} i
±SD%	±SD%	±SD%	±SD%	±SD%	±SD%
Propān-2-ols	-	-	-	-	-
Propān-1-ols	5.60±0.10	5.40±0.10	5.60±0.10	5.50±0.10	5.80±0.10
2-Metilpropān-1-ols	3.80±0.10	3.60±0.10	3.70±0.10	3.70±0.10	4.20±0.10
Butān-1-ols	-	-	-	-	0.06±0.01
2-Metilbutān-1-ols	3.20±0.10	3.10±0.10	3.30±0.10	2.90±0.10	3.60±0.10
3-Metilbutān-1-ols	14.20±0.30	13.90±0.30	14.30±0.30	14.00±0.30	18.80±0.30
Pentān-1-ols	0.12±0.03	0.12±0.03	0.13±0.03	0.11±0.03	0.16±0.03
Pentān-2-ols	0.36±0.10	0.34±0.10	0.35±0.10	0.36±0.10	-
Kopējā koncentrācija/ <i>Total concentration</i>	27.28	26.46	27.38	26.57	32.62

Oz-m – Ozolu mizas alus / Oak Bark beer, Oz-z – Ozolu zīļu alus / Acorn beer, Pel – Pelašķu alus / Yarrow beer, Ver – Vērmeļu alus / Wormwood beer, Api – Apīņu alus / Hop beer

Skābeklis (O₂) alū ir diezgan inerts un nav viegli ierosināms reaģēt ar alū esošām organiskām vielām. Tomēr dzelzs (Fe²⁺ / Fe³⁺) un vara (Cu⁺ / Cu²⁺) joni oksidācijas procesos ar spirtiem, polifenoliem, cukuriem un izohumuloniem darbojas kā elektronu donori (Kaneda *et al.*, 1989, 1992). Pētījumā tika noteikts, ka dzelzs saturs apīņu alū un alus paraugos ar rūgtvielām bagātu augu

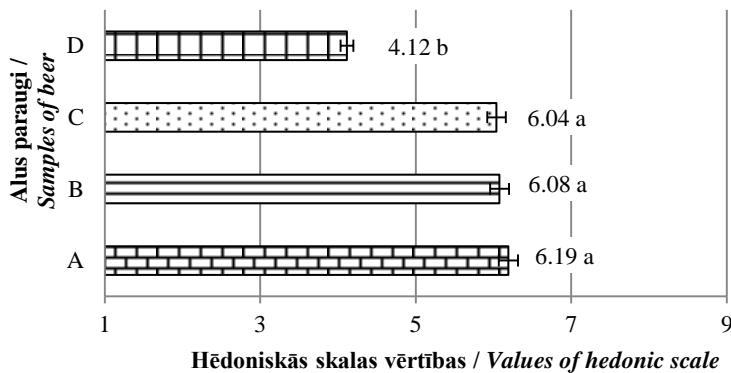
piedevām ($0,3 \text{ mg kg}^{-1}$) neatbilst literatūrā norādītām alus rūpniecībā atļautām normām ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$) un ir lielāks par $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$, līdz ar to uzglabāšanas procesā dzelzs (II) jons (Fe^{2+}) katalizē peroksīda anjona (O_2^-) un Fe^{3+} jona veidošanos (Kaneda *et al.*, 1991, 1999). Līdzīgas reakcijas katalizē vara joni, kurās Cu^+ oksidējas par Cu^{2+} . Nevienam no esošiem paraugiem netika konstatēta lielāka vara jonu koncentrācija par alus rūpniecībā noteiktām normām ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$).

3.5. Alus ar rūgtvielām bagātu augu piedevām sensorais novērtējums

Lai novērtētu alus paraugu ar pelašķiem (A), ar ozolu mizām (B), ar ozolu zīlēm (C) un ar vērmelēm (D) patikšanas pakāpi, izmantota 9 punktu hēdoniskā skala un iegūtie rezultāti apkopoti 14. attēlā.

Hēdoniskās vērtēšanas rezultātā varēja secināt, ka apmācītajiem vērtētājiem vienlīdz labi patika paraugi A, B un C, un starp tiem patikšanas ziņā nepastāvēja būtiska atšķirība ($p>0,05$). Patikšanas ziņā būtiski atšķirīgs ($p<0,05$) bija vērmeļu alus. Vērtētāji to raksturoja kā ļoti rūgtu, ar izteiku vērmeļu garšu, kas ir neraksturīga tradicionālajam alum.

Alus patikšanas pakāpe bija robežas no 4,12 (mazliet nepatīk) līdz 6,19 (mazliet patīk).

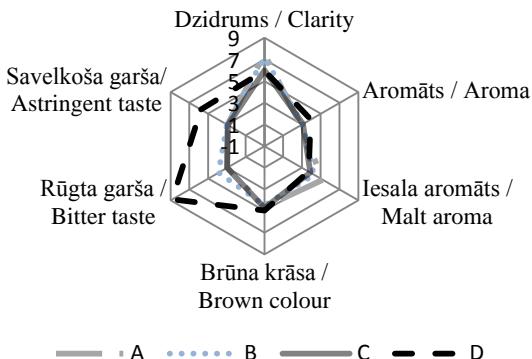


A – Pelašķu alus / Yarrow beer, B – Ozolu mizas alus / Oak Bark beer,
C – Ozolu zīļu alus / Acorn beer, D – Vērmeļu alus / Wormwood beer

14. att. Alus ar rūgtvielām bagātu augu piedevām hēdoniskais novērtējums

Fig. 14. The results of the overall acceptance of beer with bitter substance riched plants

Alus sensoro īpašību intensitātes noteikšanai izmantota līnijskala, un iegūtie rezultāti apkopoti 15. attēlā.



A – Pelašķu alus / Yarrow beer, B – Ozolu mizas alus / Oak Bark beer,
C – Ozolu zīļu alus / Acorn beer, D – Vērmeļu alus / Wormwood beer

15. att. Alus paraugu ar rūgtvielām bagātu augu piedevām sensorā novērtējuma staru diagramma

Fig. 15. The star diagram of the sensory evaluation of beer with bitter substance riched plants

Statistiski izvērtējot iegūtos datus, var secināt, ka būtiskas atšķirības ($p>0,05$) starp alus aromātiem nepastāvēja. Līdz ar to var teikt, ka pievienotās augu daļas neietekmēja alus aromātu veidojošo vielu saturu, kas bija radies galvenās rūgšanas laikā rauga metabolisma procesā.

Iegūtais brūnās krāsas intensitātes statistiskais izvērtējums rāda, ka starp alien brūnās krāsas intensitātes ziņā nebija būtiska ($p>0,05$) atšķirība. Brūno krāsu veido dažādi Mailarda reakcijas produkti (mazmolekulāri [LMW] hromofori (<1 kDa) un augstmolekulāri [HMW] melanoidīni (>100 kDa]) (Ames & Nursten, 1989; Hofmann, 1998), tādēļ var secināt, ka pievienotās dažādās rūgtvielas saturošo augu daļas neietekmēja iegūto alu krāsu. Savukārt izmantotie apīnu aizvietotāji – pelašķi, ozolu mizas, ozolu zīles un vērmeles – būtiski ietekmēja ($p<0,05$) alus dzidrumu, iesala aromātu un rūgto un savelkošo garšu (8. tabula).

Pelašķu alus (A) un ozolu mizas alus (B) bija dzidrāki nekā ozolu zīļu alus (C) un vērmeļu alus (D), tomēr būtiska ($p>0,05$) atšķirība starp tiem dzidruma ziņā nepastāvēja (16. att.). Viens no svarīgākajiem faktoriem, lai iegūtu dzidru alu, ir iesala un pievienotā auga kopējo polifenolu saturs, jo, kā norāda Kunze (1998), tieši apīnu polifenoli reakcijā ar olbaltumvielām veido sarežģītus kompleksus savienojumus, kuri spēj ietekmēt gatava alus dzidrumu. Tā kā mūsu pētījumā pievienotais iesala daudzums visiem alus paraugiem bija nemainīgs, tad var pieņemt, ka dzidrumu būtiski ietekmējošie faktori bija augu daļu dažādie polifenoli. Iespējams, misas vārīšanas procesā pievienotās ozolu

zīles un vērmeles, līdzīgi apiņiem, labāk spēj saistīt un nogulsnēt olbaltumvielu–polifenolu kompleksos savienojumus.

8. tabula / Table 8

**Alus paraugu ar rūgtvielām bagātu augu piedevām
sensoro īpašību savstarpējā korelācija**
*Correlation among the sensory properties of beer samples
with bitter substance riched plants*

Sensorās īpašības / <i>Sensory properties</i>	Dzidrums / <i>Clarity</i>	Aromāts / <i>Aroma</i>	Iesala aromāts / <i>Malt aroma</i>	Brūna krāsa / <i>Brown colour</i>	Rūgta garša / <i>Bitter taste</i>	Savelkoša garša / <i>Astringent taste</i>
Dzidrums / <i>Clarity</i>	1	–	–	–	–	–
Aromāts / <i>Aroma</i>	-0.711	1	–	–	–	–
Iesala aromāts / <i>Malt aroma</i>	0.895	-0.714	1	–	–	–
Brūna krāsa / <i>Brown colour</i>	-0.772	0.865	-0.546	1	–	–
Rūgta garša / <i>Bitter taste</i>	-0.531	0.973	-0.578	0.781	1	–
Savelkoša garša / <i>Astringent taste</i>	-0.553	0.973	-0.537	0.849	0.990	1

Visintensīvākais iesala aromāts tika konstatēts alum ar pelašķiem (A), un tas būtiski atšķīrās ($p<0,05$) no pārējiem alus paraugiem ar rūgtvielām bagātu augu piedevām.

Rūgtās garšas intensitātes ziņā paraugi A un C (ar pelašķiem un ozolu zīlēm) viens no otra neatšķīrās ($p>0,05$), taču tie abi būtiski atšķīrās ($p<0,05$) no B parauga (ar ozolu mizām). Alum ar vērmeļu piedevu ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) bija izteikti rūgta garša, kas ne visiem vērtētājiem patika. Alum ar pelašķu piedevu netika konstatēta rūgta garša, bet paraugiem ar ozolu mizas un zīļu piedevu bija izteiktāka savelkošā tannīnu garša.

Savelkošā garša visizteiktākā bija D paraugam (ar vērmelēm), un tā būtiski atšķīrās ($p<0,05$) no A, B un C paraugu savelkošās garšas. Savukārt A (ar pelašķiem), B (ar ozolu mizām) un C (ar ozolu zīlēm) paraugu savelkošās garšas intensitāte būtiski neatšķīrās ($p>0,05$).

No iegūtajiem datiem var secināt, ja alum ir rūgta garša, tad tam būs arī savelkoša garša ($r=0,990$). Tas jāņem vērā, izstrādājot alus receptūras ar rūgtvielām bagātu augu piedevām, jo pārāk izteikta savelkoša garša vērtētājiem (potenciālajiem patērētājiem) nebija pieņemama. Tāpat pastāvēja cieša korelācija ($r=0,900$) starp rūgto, savelkošo garšu un aromātu: jo izteiktāka bija alus parauga rūgtā vai savelkošā garša, jo izteiktāks bija tā aromāts.

Kā norādīja apmācītie vērtētāji, hedoniskās vērtēšanas lapās nebija būtisku atšķirību apiņu alum (kontrole) starp ozola mizas, ozola zīļu un pelašķu alu.

3.6. Ekonomiskais izvērtējums

Četru jaunu alus veidu – ar ozolu mizas, ozolu zīļu, pelašķu un vērmeļu piedevām – izmaksas var prognozēt, attiecinot uz saražotā alus daudzumu mēnesī.

Galvenie alus cenu veidojošie faktori ir izejvielu un ražošanas izmaksas, kā arī iekārtu un palīgmateriālu u.c. izmaksas. Ar rūgtvielām bagātu augu kā izejvielas izmaksas alus ražošanai apkopotas 9. tabulā.

9. tabula / Table 9

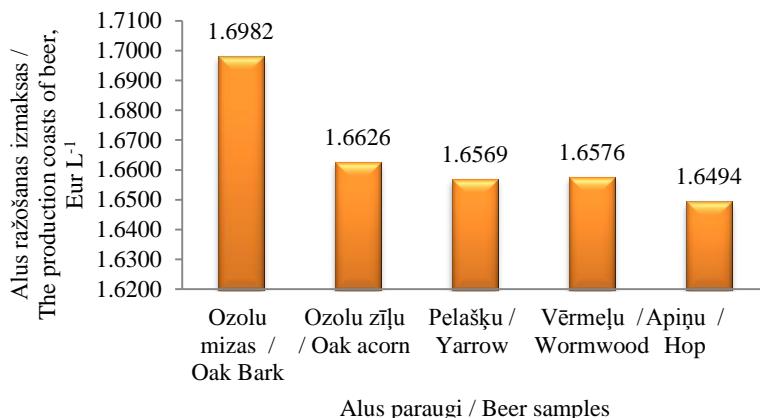
Izejvielu izmaksas alus ražošanai (Eur L⁻¹)
The costs of raw materials for beer production (Eur L⁻¹)

Izejvielas / Raw materials	Apiņi (kontrole) / Hop (control)	Ozolu mizas / Oak bark	Ozolu zīles / Acorn	Pelašķi / Yarrow	Vērmeles / Wormwood
Ūdens/Water	0.1138	0.1138	0.1138	0.1138	0.1138
Miežu iesals / <i>Barley malt</i>	0.3414	0.3414	0.3414	0.3414	0.3414
Alus raugs / <i>Brewer's yeast</i>	0.1366	0.1366	0.1366	0.1366	0.1366
Krūmcidoniju sula / <i>Quinic juice</i>	0.0111	0.0111	0.0111	0.0111	0.0111
Apiņi / Hop	0.0011	–	–	–	–
Ozolu mizas / <i>Oak bark</i>	–	0.0498	–	–	–
Ozolu zīles / <i>Acorns</i>	–	–	0.0142	–	–
Pelašķi / Yarrow	–	–	–	0.0085	–
Vērmeles / <i>Wormwood</i>	–	–	–	–	0.0092
Kopā / Total, Eur	0.6040	0.6528	0.6172	0.6115	0.6123

Apiņus aizvietojot ar rūgtvielas saturošiem augiem, viena litra dzēriena ražošanas cena palielināsies par 0,0075–0,0488 Eur L⁻¹. Salīdzinot ar kontroles

alus paraugu, redzams, ka izmaksas visvairāk palielināsies, pievienojot ozola mizas $0,6528 \text{ Eur L}^{-1}$. Pelašķu alus izmaksas atšķiras tikai par $0,0075 \text{ Eur L}^{-1}$, salīdzinot ar kontroles paraugu. Tomēr šo izmaksu palielinājums vai samazinājums ir atkarīgs no izejvielu cenu svārstībām dotajā gadā.

Lai gan izejvielu izmaksas alus ražošanai ar rūgtvielām bagātu augu piedevām ir apmierinošas, tomēr faktisko cenu veido alus ražošanas izmaksas. Apiņu alus un alus ar rūgtvielām bagātu augu piedevām ražošanas izmaksas (Eur L^{-1}) redzamas 16. attēlā.



16. att. Tradicionālā un alus ar rūgtvielām bagātu augu piedevām ražošanas izmaksu salīdzinājums (Eur L^{-1})

Fig. 16. The production cost comparison of traditional beer and beer with bitter substance riched plants (Eur L^{-1})

Izvērtējot apiņu alus un alus ar rūgtvielām bagātu augu piedevām ražošanas izmaksas redzams, ka ozolu mizas alus cena, salīdzinot ar apiņu alu (kontrole) palielinājusies par $0,0488 \text{ Eur L}^{-1}$, bet ozolu zīļu, pelašķu un vērmeļu alus ražošanas izmaksu palielinājums ir robežās no $0,0075\text{--}0,0132 \text{ Eur L}^{-1}$.

Lai gan pašlaik šādi alus veidi netiek piedāvāti, to galvenie konkurējošie produkti ir dažādi alus kokteiļi, kas plaši tiek izplatīti mazumtirdzniecībā. Tomēr, neskatoties uz to, ar augu rūgtvielām bagātie jaunie alus veidi paplašina pašreiz piedāvāto alus sortimentu.

SECINĀJUMI

1. Aizvietojot tradicionālos skābinātajus (pienskābi, fosforskābi) ar organiskās skābes saturošu ogu un augļu sulām, ir iespējams nodrošināt nepieciešamo iejava pH robežas no 5,14 līdz 5,19.
2. Ogu un augļu sulas būtiski ietekmē ekstraktvielu un oglhidrātu saturu misā. Ekstraktvielu un oglhidrātu saturs, izmantojot jānogu, upeņu, ābolu un citronu sulas, ir par 14,4–23,2% zemāks nekā ar dzērveņu un krūmcidoniju sulu.
3. Fumārskābe, hīnskābe, ābolskābe un citronskābe misas iegūšanas procesā atšķirīgi ietekmē glikozes un maltozes veidošanos iejavā. Augstākais kopējais maltozes un glikozes saturs misā ($9,9 - 9,5 \pm 0,04\%$) tika iegūts, izmantojot par skābinātājiem hīnskābi un ābolskābi. Nedaudz mazāks – paskābinot ar fumārskābi ($9,2 \pm 0,04\%$), bet, izmantojot citronskābi, misā tika iegūts par 26,7% mazāks kopējo oglhidrātu saturs nekā izmantojot hīnskābi un ābolskābi.
4. Misas vāršanas procesā pH regulēšanai lietojot ogu un augļu sulas, apstiprinās atšķirīgā individuālo skābju ietekme. Ogu un augļu sulu piedevas, kas satur dominējošo skābi citronskābi (citronu, upeņu, un jānogu sulas) misā samazināja ekstraktvielu, glikozes, un maltozes saturu, salīdzinot ar dzērveņu un krūmcidoniju sulām, kas bez citronskābes satur arī ābolskābi un hīnskābi.
5. Optimālie gatavā alus kvalitātes rādītāji, iejavošanai lietojot krūmcidoniju un dzērveņu sulas, atbilda kontroles paraugam ar pienskābi, bet bija labāki kā kontrolparaugam ar fosforskābi.
6. Izstrādāta alus iegūšanas metode, misas vāršanas procesā apiņus pilnīgi aizvietojot ar rūgtvielām bagātu augu piedevām. Alus ražošanā misas vāršanas procesā apiņus var aizvietot ar rūgtvielām bagātu augu piedevām.
7. Noteikts, ka augstāko spiritu saturs alū uzglabāšanas laikā līdz derīguma termiņa beigām mainās un samazinās pat par 80%.
8. Misas vāršanas procesā, samazinoties maltozes un glikozes saturam, pieaug 5-(hidroksimetil)furfurola (5-HMF) saturs.
9. Sensorās novērtēšanas rezultāti rāda, ka alus paraugi ar rūgtvielām bagātu augu piedevām savstarpēji atšķiras galvenokārt ar dzidruma, īesala aromāta, rūgtās un savelkošās garšas intensitāti. Apiņu alus (kontrole) būtiski neatšķirās no ozola mizas, ozola zīļu un pelašķu alus paraugiem.

TOPICALITY OF THE RESEARCH

The aim of the food industry is to provide people with a wide range of high quality non-alcoholic and alcoholic beverages, including beer.

Traditionally beer is made of water, barley, hop and yeast; it comprises ethanol, higher spirits, carbon dioxide as well as other compounds creating specific taste, aroma, colour and beer foam.

Beer production is a significant component of food industry in many countries worldwide. Beer breweries purchase modern equipment ensuring application of cutting edge technologies with the aim of improving beer quality and the length of its expiry date.

Beer is one of the most common beverages with low alcohol content comprising more than 30 mineral substances and trace elements (copper, phosphorus, potassium, zinc, fluorine, iron, etc). Beer contains B vitamins B₁, B₂, B₆ as well as organic acids and other compounds.

Beer contains higher aliphatic and aromatic spirits, carboxylic acid esters, carboxylic acids, proteins, and sulfur compounds providing four basic tastes: salty, bitter, sour and sweet. In addition, beer can have a taste of dry fruit, boiled vegetables, caramels, apples, bananas, cloves, paper, metal, mold.

Beer has a long history. Until 1516 no definition existed of what beer was like. Egyptians made a drink similar to beer from bread loafs flavouring the drink with juniper, ginger and saffron, people in Africa used different varieties of millet, Chinese produced beer from millet and rice, while South American Indians used chewed corn cores. Only in the 9th century the use of hops in beer was introduced by German and French monks. As regards Latvia, two types of mead (sweet and bitter from hop) were used already around 1227. In 1516 German Duke Wilhelm IV of Bavaria stated that ingredients of beer should be restricted to four raw materials – malt, hop, yeast and water.

In the course of time the quality and content of beer have changed along with the development of production technologies and science. Beer today differs significantly from beer in ancient times since now the focus is on the quality of beer.

Traditionally beer is clear with a pleasant taste of hops and consistent foam at the top. The leading breweries not only produce classical beer, but also offer new sorts of beer in order to attract new consumers. Therefore new unconventional and interesting beer varieties differing significantly from a standard beer are being created.

The competition among breweries enhances improvement of the quality of beer. The quality of beer is characterized by sensory, physicochemical and microbiological indicators.

There are tens of thousands of beer varieties all over the world, each of them having a different taste, aroma, colour, density and strength. Beer

breweries differ from each other in terms of proportions and quality of applied raw material, technologies, as well as a brewer's skill and beer brewing secrets.

The literature review of the doctoral thesis presents the analysis of the chemical composition of beer, raw materials used in beer production, beer technological process, formation of higher spirits, the chemical composition of berries and fruit, as well as the description of untraditional beer additives.

In recent years a range of beers has been diversified by beer-based mixed drinks made by mixing beer with various lemonades thus obtaining untraditional beer; however, there are no data on substitution of hop in the process of the wort production with plants rich in bitter substances.

The review of the scientific literature and the necessity of the scientifically grounded analysis of new ways of using plants available in Latvia allow to define **the hypothesis of the doctoral thesis**: by selecting juices of certain berries and fruit depending on their composition of organic acids as acidulants for mash and by substituting hop with plants rich in bitter substances, it is possible to produce beer of good quality from untraditional raw materials of plant origin found in Latvia.

The object of the doctoral thesis is beer, in the production process of which mash is acidified with cranberry, black currant, red currant, quince, apple and lemon juices, but hop is substituted with wormwood, oak bark, oak acorn and yarrow additives.

The aim of the doctoral thesis is to investigate untraditional raw materials for beer production: evaluate the juices made of Latvian berries and fruit most suitable for acidifying mash and analyze the influence of plant additives containing bitter substances on the quality of beer.

To achieve the aim, the following **objectives** have been set:

1. to study pH changes in mash when replacing lactic or phosphoric acid with berries and fruit juices;
2. to select the most suitable berries and fruit juices for obtaining the wort on the basis of their composition of organic acids;
3. to determine the changes in content of extract substances and carbohydrates in the wort, using berries and fruit juices during mashing;
4. to research an influence of fumaric acid, quinic acid, malic acid, citric acid, respectively, on the formation of glucose and maltose in the wort making process;
5. to work out beer production technology envisaging a complete substitution of hops with plant additives rich in bitter substances;
6. to research dynamics of long row spirits during their storage in beer;

7. to determine the content of 5-(hydroxymethyl)furfural (5-HMF) in the wort and beer;
8. to analyze the influence of plants rich in bitter substances on the quality of beer.

The following **theses** verify the hypothesis of the doctoral thesis:

1. the chemical composition of fruit and berries substantiates the choice of the most suitable juice as an acidulant during mashing;
2. the chemical composition of fruit and berries influences the content of extract substances in mash;
3. substitution of hop during the wort boiling process with untraditional raw materials, i.e., plants rich in bitter substances, allows to obtain new varieties of beer;
4. plant additives rich in various bitter substances have a varied influence on beer sensory properties.

Novelty of the doctoral thesis:

- the method of using berries and fruit juices for regulating mash pH has been worked out (LR Patent No.14087);
- the method of adding plant extracts rich in bitter substances to the wort boiling process has been worked out (LR Patent application No.P-13-226).

Scientific significance of the doctoral thesis:

1. an individual influence of fumaric acid, quinic acid, malic acid and citric acid on the formation of glucose and maltose in the the wort making process has been researched for the first time.
2. the quality of beer has been studied, when using untraditional raw material in the production process by:
 - replacing lactic or phosphoric acid during mashing process with berries and fruit juices with dominating discovered suitable organic acids;
 - substituting hop with oak bark, oak acorns, yarrow and wormwood during the wort obtaining process.

Economic significance of the doctoral thesis:

The research findings provide an opportunity to diversify a range of beers with new beers having different sensory properties. New mashing and wort making methods for beer production process using plants, berries and fruit from Latvia have been worked out. Recommendations for producers have been suggested.

APPROBATION OF THE RESEARCH

The study results were summarized and published in seven reviewed scientific publications, one LR Patent and an application of Patent were obtained:

The results of the research work have been presented in 10 international scientific conferences, congresses and symposiums in Latvia, Lithuania, Czech Republic, Germany, Bulgaria and Spain:

MATERIALS AND METHODS

The research was carried out in the time period from 2003 to 2014 at:

- the Latvia University of Agriculture, the laboratories of the Department of Chemistry (pH, carbohydrates, 5-HMF, organic acids), Department of Food Technology (the sensory analysis);
- the Mobile express laboratory of Excise Goods Department of the State Revenue Service, (the analysis of higher spirits and organic acids);
- the laboratory of the Chief Customs Department of the State Revenue Service (ethanol, higher spirits, trace and macro elements);
- the laboratory of the company "Lāčplēša alus", plc (bitter substances, spirits, density, Plato degrees, pH, colours, vicinal diketons).

Materials used in the research: additives of berries, fruit and dry plants:

- Berries and fruit grown in Latvia: black currants (*Ribes nigrum*), red currants (*Ribes rubrum*), quince (*Chaenomeles*), cranberries (*Vaccinium microcarpum*), apples (*Malus sylvestris*; variety: Antonovka) and lemons (*Citrus x lemon*). Juices from fresh berries and fruit made by the juice squeezer Moulinex A7534K, pasteurized in the Voran PA 90 equipment, were used for acidifying mash;
- Dry raw materials from plants grown in Latvia: oak bark (*Cortex quercus*), oak acorns (*Quercus kerrii*), yarrow (*Achillea millefolium*), wormwood (*Artemisia absinthium*). Raw materials were collected and dried according to the methods Dr. farm. H. Rubīne and asoc. prof., Dr. farm. V. Eniņa (Riga Stradina University), indicated in the book "Ārstniecības augi".

Other raw materials:

- Light barley malt (Brupaks, Anglija). 16th EBC Light barley malt standard 2005 of the Analysis Committee.
- Beer yeast (*Saccharomyces pastorianus*) (Lallemand, Canada). Yeast used in beer fermentation obtained by dissolving 2g per 1 L wort.
- Drinking water ("Griegis and Co", Ltd) according to the regulation of the Cabinet of Ministers of the Republic of Latvia No.235/29.04.2003. "Compulsory Safety and Quality Requirements, Monitoring and Control procedure for Drinking Water".

- Hop (*Humulus lupulus*) "Magnum" - 10% α -acid ("Aldaris", plc).
- Lactic acid, o-phosphoric acid, fumaric acid, quinic acid, malic acid, citric acid (*Fluka, Germany*)
- Beer available in "Rimi" and "Maxima" chain stores (Latvia) for comparing experimental data obtained during the research: "Aldaris", plc ("Luksus", "Zelta", "Gaišais", "Pilzenes"), "Lāčplēša alus", plc ("Gaišais", '3 iesalu", "Tumšais", "Premium"); "Grīgs and Co", Ltd ("Līvu alus", "Rubenis", "Kuršu"), "Cēsu alus", plc ("Mitava", "Beer Shake cola+beer", "Light", "Special", "Cuba", "Bocmanis", "Latvijas Pilzenes"), "Bauskas alus", Ltd ("Bauskas light beer", "Senču"), "Piebalgas alus", Ltd, ("Piebalga"), "Agrofirma Tērvete", plc, ("Tērvetes").

The methods of determination during the research

1. A gas chromatograph *Shimadzu GC-17A* (GH) with flame ionization detector was used for identification of higher spirits in beer. The method had been partly modified according to the method of strong alcoholic drinks described in the scientific literature (Matiseks *et al.*, 1998).
2. Determination of content of bitter substances in beer (AOAC, 970.16, 1990; EBC, 9.8, 2007).
3. The content of spirit in beer and wort extract were determined with the digital meters of the company Anton Paar DMA48 and "Alcolaizer analysis" (EBC, 9.4, 2007).
4. pH level of beer, wort, mash, berries and fruit juices was identified with the potentiometric method with pH meter (AOAC, 960.19, 17 th Ed; EBC, 1.5, 9.35, 2007). The electrode Sen Tix 97T was used.
5. The colour of beer was determined with the spectrophotometric method. The determination of beer colour was based on the absorption of light measured using 430 nm and 700 nm wave length (AOAC, 956.02, 17 th Ed; EBC, 9.6, 2007).
6. Vicinal diketons were determined with the spectrophotometric method (EBC, 9.24.1, 2007).
7. Content of carbohydrates and organic acids in wort, berries and fruit juices was determined with high efficiency liquid chromatography (*Schimadzu LC-20 Prominence, Shimadzu USA Manufacturing Inc, Canby, USA*). The method was worked out in the Scientific Laboratory of Chemistry of Natural Substances, the Department of Chemistry, the Faculty of Food Technology of the Latvia University of Agriculture, on the basis of the recommendations of the company "Shimadzu".
8. Content of 5-(hydroxymethyl)furfural in wort, beer was determined with the high efficiency chromatography method (*Schimadzu LC-20 Prominence, Shimadzu USA Manufacturing Inc, Canby, USA*). The method was worked out in the Scientific Laboratory of Chemistry of

Natural Substances, the Department of Chemistry, the Faculty of Food Technology of the Latvia University of Agriculture, on the basis of the recommendations of the company "Shimadzu".

9. The sensory analysis of beer was carried out at the Faculty of Food Technology, the Latvia University of Agriculture.

The scheme of the beer production technological process

The production conditions of beer from untraditional raw materials were standardized according to the technological process scheme (Fig.1).

Acidulants used for beer production

Traditional acidulants (control) lactic acid and phosphoric acid were replaced during mashing with pasteurized red currant, black currant, cranberry, lemon, quince and apple juices (Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3). Figure 3 shows the calculations of volume of added acidulants in mililiters per 1 liter of mash.

Plants rich in bitter substances used for beer production

Traditional raw materials (Fig. 4) used for wort boiling were substituted during the experiments, thus plants rich in bitter substances: 0.2 g of dried oak bark, oak acorns, yarrow and wormwood were added to 1 liter of the wort instead of hop. Hop was used for the control: 0.2 g of hops were added to 1 liter of wort, see Fig. 1.

Sensory evaluation

The 9-point hedonic scale was used to measure beer preferences from untraditional raw materials (1 – dislike extremely; 2 – dislike very much; 3 – dislike moderately; 4 – dislike slightly; 5 – neither like nor dislike; 6 – like slightly; 7 – like moderately; 8 – like very much; 9 – like extremely); the intensity of beer sensory properties (clarity, aroma, malt aroma, brown colour, bitter and astringent taste) was determined by means of the line scale (ISO 4121:2003). 25 trained experts (18 women and 8 men) participated in the beer sensory evaluation, their average age was 35 years. The following tags were used: A – yarrow, B – oak bark, C – oak acorns, D – wormwood; hop beer (control) was used for the comparison. During the sensory analysis each expert received four beer samples (A, B, C, D) and one hop beer sample (control) (each sample – 30 mL); beer temperature was +4 °C.

Mathematical analysis of the data

The data processing was done by means of mathematical statistical methods, arithmetical means, standard deviation, dispersion analysis (ANOVA), Tukey test and the correlation analysis, using *Minitab 15* software (Jansons E., Meija J., 2002; Arhipova I., Bāliņa S., 2003).

RESEACH RESULTS AND DISCUSSION

1. Chemical composition of red currant, black currant, cranberry, quince, apple and lemon juices

To achieve the aim of the research, juices of cranberries, quince, apples, red currants and black currants common in Latvia (except lemons) were used.

1.1. Content of pH and acids in berries and fruit juices

In order to use berries and fruit juices as alternative acidulants, it was important to identify organic acids present in them. The identification of titratable acidity is the simplest, fastest and cheapest method. The results of titratable acidity are shown in Table 1.

Table 1 reflects that quince juice ($5,71\pm0,05$ mmol L $^{-1}$) and lemon juice ($5,80\pm0,05$ mmol L $^{-1}$) had the highest titratable acidity, but apple juice ($1,92\pm0,01$ mmol L $^{-1}$) had the lowest titratable acidity.

The second most important indicator was pH. As Table 1 shows, lemon juice $2,40\pm0,02$ and quince juice $3,66\pm0,02$ had the lowest pH. Quince juice had the highest titratable acidity and the lowest pH.

The analysis of titratable acidity and pH level shows that quince and lemon juices could be used as the most suitable acidulant alternatives for lactic acid. However, lemons are not suitable for Latvia's nature conditions thus quince, which is grown in Latvia, was chosen as the most appropriate acidulant.

1.2. Content of glucose and fructose in berries and fruit juices

Since content of fermented carbohydrates is important for obtaining the wort, content of glucose and fructose in berries and fruit juices were identified during the research.

Content of fructose was higher in the juices of black currants (4,29%), red currants (3,95%) and apples (3,60%) comparing to the juices of lemons (1,62%), quince fruit (1,51%) and cranberries (1,64%). As regards content of glucose, it was higher in black and red currant juices (3,80–3,69%), however, it was lower in apple juice (0,50%). The juices of black and red currants contained by 52–58% more glucose and by 35–38% more fructose than lemon, quince and cranberry juices. In relation to the total content of glucose and fructose, juices could be ranged in the following order: black currant (8,09%) > red currant (7,64%) > apple (4,10%) > cranberry (3,93%) > lemon (3,82%) > quince (3,51%).

The research findings leads to the conclusion that black currant and red currant juices had the highest content of glucose and fructose, but quince juice had the lowest content.

2. Untraditional acidulants for obtaining wort

The research focused on the substitution of lactic acid and phosphoric acid with cranberry, black currant, red currant, quince, apple and lemon juices for the purpose of regulating pH level of mash.

2.1. Analysis of mash pH changes in the mashing process and content of extract substances in wort

Various acidulants were added in order to reduce mash pH to 5,20. The traditional acidulants (control) – lactic acid and phosphoric acid – were substituted with pasteurized black currant, red currant, cranberry, lemon, quince, apple juices. Mash pH was reduced to $5,20 \pm 0,02$ by acidifying it with traditional and unconventional acidulants during mashing.

The pH increase was not observed in all further mashing stages; pH scale was from $5,19 \pm 0,02$ to $5,14 \pm 0,02$.

The content of extract substances in the wort, determined during the experiment with traditional and unconventional acidulants, is depicted in Fig. 5.

The highest results of extract substances were obtained using cranberry ($12,5 \text{ Pl}^\circ$) and quince ($12,5 \text{ Pl}^\circ$) juices, the lowest result – lemon ($10,7 \text{ Pl}^\circ$), apple ($10,6 \text{ Pl}^\circ$), black currant ($10,0 \text{ Pl}^\circ$) and red currant ($9,9 \text{ Pl}^\circ$) juices. The results obtained using lactic acid and phosphoric acid (control) were $12,0 \text{ Pl}^\circ$ and $10,5 \text{ Pl}^\circ$, respectively (Fig.5). Comparing quince and cranberry juices with a traditional acidulant – lactic acid, the result of extract substances was by 4% higher. The content of extract substances obtained by using apple, lemon, black currant, red currant juices as mash acidulants was by 14,4–23,2 % less than that using control, cranberry and quince juices.

The dominating acid in lemon, black currant and red currant juices was citric acid. Cranberry and quince juices contained not only citric acid, but also malic acid and quinic acid; quince juice contained also fumaric acid. Hypothetically, malic acid and quinic acid are dominating organic acids influencing maximum result of extract substances.

2.2. Changes of carbohydrates in wort

In order to find out which of the dominating acids found in berries and fruit influence content of glucose and maltose in the wort, separate acids were added in the mashing process. The research findings show that added organic acids

(fumaric, quinic, malic and citric acids) influence significantly the content of glucose and maltose in the wort (Fig.6).

The highest content of maltose and glucose was obtained using quinic acid and malic acid as acidulants, the total content of the mentioned carbohydrates was $9,5\text{--}9,9\pm0,04\%$. Slightly less content of carbohydrates in the wort was determined by acidifying mash with fumaric acid ($9,2\pm0,04\%$). The findings are similar to the result by using a traditional acidulant – lactic acid. The mutual comparison of effectiveness of using quinic acid, malic acid and citric acid permits to conclude that the content of the total carbohydrates in the wort was by 26,7% less by using citric acid than by using quinic acid and malic acid. The comparison of the influence of pure acids and juices on the content of glucose and maltose shows that the content of extract substances using lemon, black currant and red currant juices for acidifying mash was less than that using cranberry, apple and quince juices due to the fact that the dominating acid in black currant, red currant and lemon juices is citric acid.

Starch in malt, affected by enzymes α - and β -amylases at the exact time, pH and temperature interval, hydrolyzes to dextrins during the mashing process; dextrins, in turn, form maltose and glucose, therefore content of carbohydrates was determined in the wort (Table 2, Table 3) obtained by using acidulants: lactic acid and phosphoric acid (control) and berries and fruit juices.

Since the content of extract substances was different during the mashing process by using different acidulants, the concentration of maltose and glucose differed significantly. A negligible content of fructose (0,07–0,13%) and sucrose (0,26–0,54%) was found in the wort during the research process (Table 2 and 3). No fructose was found in the wort, obtained by using lactic acid and phosphoric acid. It means that acidulants, i.e., black currant, red currant, apple, lemon, quince and cranberry juices, bring fructose to wort.

2.3. Content of bitter substances of hop in wort

The solubility of bitter substances depends on various factors: the wort pH (the more alkaline, the better solubility), the content of oxygen, the wort boiling duration, mashing mode, the amount of hop, beer variety. Four factors from the six above mentioned were invariable – beer variety, the amount of the added hop, mashing mode and the wort boiling duration.

The highest content of bitter substances in beer was obtained by using quince juice as an acidulant (30,4 BU), but the lowest content was obtained by using red currant juice (20,7 BU) (Fig. 7).

The solubility of iso- α -acids varies depending on the wort pH. If pH reached 5,52, the concentration of bitter substances was $36,5 \text{ mg L}^{-1}$, but if pH reached 5,85, then – $39,5 \text{ mg L}^{-1}$. If pH decreased or increased only by 0,33 units, significant changes of iso- α -acids' solubility occurred within $\pm 3,0 \text{ mg L}^{-1}$.

The highest wort pH was obtained by using cranberry juice as an acidulant (5,19), but the lowest – using red currant juice (5,14). Differences of the wort pH among samples were within 0,05 units, thus on the basis of the theoretical literature, the conclusion can be made that the amount of iso- α -acids in such a pH interval might vary by $\pm 0,45$ mg L⁻¹. However, the research finding show that the amount of iso- α -acids varied not in pH 0,33 limits by ± 3 mg L⁻¹, as it is stated in theoretical sources, but in pH 0,05 limits by ± 13 mg L⁻¹. Such negligent changes cannot be the reason for so noticeable solubility differences. There is another explanation to such a mismatch. According to the data of the theoretical sources, if pH is 5,52, maximum amount of iso- α -acids to be dissolved is 36,5 mg L⁻¹. The lowest content of iso- α -acids during the experiment was 20,7 mg L⁻¹, but the highest content – 30,4 mg L⁻¹, giving evidence that not only pH influenced the content of bitter substances, but also oxidation processes that occurred during cooling process of the wort from berries and fruit juices.

3. Quality evaluation of wort and beer with plant additive rich in bitter substances

Hop, yarrow, oak bark and acorns contain bitter substances but their chemical composition and sensory properties differ.

3.1. Content of extract substances and carbohydrates in wort

It is important that extract substances would turn to water solution as much as possible during the wort obtaining process, therefore their amount was determined (Table 4). According to Table 4, the content of extract substances in the wort after adding plants rich in bitter substances is within the range of 12,4 – 12,6 Pl°, corresponding to the indicators of the wort characteristic of light beer.

The additives rich in bitter substances used in the experiment did not influence the amount of maltose and glucose (Table 4), since plants were added during the wort boiling process after mash converting to sugar.

3.2. Content of 5-(Hydroxymethyl)furfural in the wort

In recent years scientists have focused on the research of various carbonyl compounds that influence beer quality. Thus, for example, a group of researchers, supervised by Bravo, studied the formation of the carbonyl compound 5-HMF during the storage process of light Pilzen beer (Shmizu *et al.*, 2001; Bravo *et al.*, 2008). The formation of this compound is related to the

Maillard reaction between amino acids and carbohydrates. Since quince juice, which contains fructose directly influencing the formation of 5-HMF, was used for mash acidifying, it was important to determine its amount both in the wort and finished beer.

The research found that there is a significant correlation among the amount of 5-HMF, maltose ($R^2=0,88$) and glucose ($R^2=0,71$) in the wort. The decrease of the amount of maltose and glucose was observed and the increase of 5-HMF concentration during the wort boiling (Fig. 8).

The content of maltose changed from $8,9 \text{ mg L}^{-1}$ to $7,2 \text{ mg L}^{-1}$, the content of glucose – from $2,9 \text{ mg L}^{-1}$ to $1,3 \text{ mg L}^{-1}$, but 5-HMF concentration increased from $1,4 \text{ mg L}^{-1}$ to $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ during the wort boiling process. The content of maltose decreased by 12%, the content of glucose – by 45%, but the concentration of 5-HMF increased by 58%.

According to the research findings, 5-HMF concentration in the ready beer did not exceed $2,60 \text{ mg L}^{-1}$ in all samples of the obtained beer (Fig. 9). Since the amount of carbohydrates in the wort is not high – 8,8 % on average, it is logical to have a slight content of 5-HMF in the wort and beer. Although the content of 5-HMF in the samples containing bitter substances was not big, the information in theoretical literature reflects that the concentration of this compound might increase, and the higher the concentration is, the more it reduces the quality of beer (Takashio, Shinotsuka, 2001).

The sorts of commercial beer available in retailing were selected and analyzed for the comparison (Table 5).

The research findings depicted that the content of 5-HMF was not equal in commercial beers available in retailing and might have a significant difference from the beer obtained during the present experiment. The highest content of 5-HMF was found in the beers "Cēsu alus", "Mitava" and beer cocktail "BeerShake cola+beer", the lowest content of 5-HMF was found in the beer samples of "Lāčplēša", "3 iesalu", "Premium" and "Līvu alus".

3.3. Quality analysis of beer made of unconventional raw materials

It was found that the content of ethanol in beer ranges from 4,9 to 5,3%, which corresponds to the parameters of light beer (Fig.10).

The range of colour of all types of beer varied from 5,8 to 7,5 (see Fig. 11) of EBC units. The colour of beer depends on the substances included in malt (flavones, carotenes), melanoids, as well as phlobaphenes that are formed by oxidizing tannins thus dyeing beer in the reddish colour. Oak bark and acorns contain approximately 6–20% of tannin (Rubine, Enija, 2004), hop – 2–5%, yarrow – 1.2% (Špinarova, Petrikova, 2003) and wormwood – 1% (Kalbermatter, Bodmer, 2005).

The colour of beer samples, obtained during the experiments, was the following: beer from oak bark (7,3 EBC) and beer from acorns (7,5 EBC) were slightly reddish, hop beer was light golden (6,4 EBC), yarrow beer (6,2 EBC) and wormwood beer (5,8 EBC) were light golden – greenish.

The lowest total content of vicinal diketons, $0,32 \text{ mg L}^{-1}$, was determined in beer that was obtained using hop in the wort boiling process (Fig. 12), which was by approximately $0,12 \text{ mg L}^{-1}$ higher than content of vicinal diketons in the analyzed samples of beer.

Content of vicinal diketons varied from $0,37$ – $0,45 \text{ mg L}^{-1}$, exceeding the acceptable norm $0,05$ – $0,10 \text{ mg L}^{-1}$ when using oak bark and acorns, yarrow and wormwood as the source of bitter substances. The formation of vicinal diketons might be related to different technological factors of beer production: beer can be infected by *Lactobacillus* or *Pediococcus spp.*, the formation of propanone and butan-2,3-diol has not been avoided in the main fermentation process, high content of diacetyl is possible if there is not sufficient amount of free α -amino acids.

pH ranged from 4,3 to 4,5 in all sorts of beer obtained from untraditional raw material additives as well as traditional hop beer corresponding to indicators of good quality beer (Fig.13).

3.4. Content changes of higher spirits in beer during storage

As regards beer made of untraditional raw materials, pentane-2-ol and propan-2-ol was found which is not present in hop beer (Table 6). It is possible that it was related to the existence of amino acids in the content of the refermentable wort, the type of the applied yeast. The source of higher spirits is amino acids that transaminate into keto carboxylic acids that after decarboxylation with NADH+H^+ transform into the corresponding spirits (Baltess, 1998). However, Branjiks (Brányk) with authors state that if higher spirits are the secondary spirits, they are not formed from amino acids but from fatty acids (Brányk et al., 2008). Thus it is possible to conclude that there are no fatty acids in the content of hop beer capable of forming the corresponding spirits pentane-2-ol and propan-2-ol.

Several researchers conclude in their research that the optimum total content of higher spirits creating a typical beer taste varies from 60 – 150 mg L^{-1} (Nykänen, Suomalainen, 1983; Lea, Piggot, 2003).

Oxygen (O_2) in beer is rather inert and it is not easily encouraged to react with organic substances present in beer. However, iron ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) and copper ($\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{2+}$) ions during the oxidation processes with spirits, polyphenols, sugars and isohumulones act as donors of electrons (Kaneda et al., 1989, 1992). The research results revealed that content of iron in hop beer and beer samples

with plant additives rich in bitter substances ($0,3 \text{ mg kg}^{-1}$) did not correspond to permissible norms ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$) for beer production stated in theoretical literature, it was higher than $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$, consequently, during the storage, iron (II) ion (Fe^{2+}) catalyzes the formation of peroxide anion (O_2^-) and Fe^{3+} ion (Kaneda *et al.*, 1991, 1999). Similar reactions are catalyzed by copper ions where Cu^+ oxidizes into Cu^{2+} . None of the samples had higher copper ion concentration than it is stated in the norms of beer production ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$).

3.5. Sensory evaluation of beer with plant additives rich in bitter substances

The 9-point hedonic scale was used to measure beer preferences for the beer samples from yarrow (A), oak bark (B), oak acorns (C) and wormwood (D); the obtained results are presented in Figure 14. The hedonic evaluation permits to conclude that trained experts equally liked samples A,B, and C, and there was not a significant difference among them ($p>0,05$). However, there was a significant difference ($p<0,05$) regarding liking of wormwood beer. The experts considered it to be very bitter with a strong taste of wormwood which was not typical of traditional beer.

The level of liking ranged from 4,12 (dislike slightly) to 6,19 (like slightly).

The star diagram was used to determine the intensity of beer sensory properties, and the obtained results are reflected in Figure 15.

The statistical analysis of the obtained data shows that there were not significant differences ($p>0,05$) among aromas of beers, therefore it is possible to conclude that added plants did not influence the content of aroma forming substances created during fermentation process of yeast metabolism. The statistical analysis of the intensity of the brown colour shows that the difference among beer was not significant ($p>0,05$). The brown colour is created by different products of the Maillard reaction (low molecular weight [LMW] chromophores ($<1 \text{ kDa}$) and high molecular weight [HMW] melanoidins ($>100 \text{ kDa}$)) (Ames & Nursten, 1989; Hofmann, 1998), thus it is possible to conclude that added plants containing different bitter substances did not influence the colour of obtained beers. As regards hop supplements, i.e., yarrow, oak bark, oak acorn and wormwood, they influenced beer clarity, malt aroma, bitter and astringent taste significantly ($p<0,05$) (Table 8).

Beer samples made of yarrow (A) and oak bark (B) were clearer than beer samples made of oak acorns (C) and wormwood (D), however, regarding clarity, there was not a significant difference (Fig.16). One of the most important factors for obtaining clear beer is the total content of polyphenols in added plants, since, according to Kunze (1998), these are hop polyphenols

which in the reaction with proteins form complicated complex compounds capable of influencing clarity of ready beer. Since the amount of malt added to all beer samples during the experiment was equal, it can be concluded that various polyphenols of different parts of plants could significantly influence clarity. It is possible, that oak acorns and wormwood similarly to hop, can better attract and deposit complex compounds of protein–polyphenols during the wort boiling process.

It was found that yarrow (A) had the most intensive aroma, it differed significantly ($p<0.05$) from other beer samples with plant additives rich in bitter substances.

As regards the intensity of bitter taste, the samples A and C (yarrow and oak acorns) did not differ significantly ($p>0,05$), however, they both differed significantly ($p<0,05$) from the sample B (oak bark). Beer with wormwood additive ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) had a distinct bitter taste, which was not appreciated by many experts. The beer sample with yarrow additives did not have a bitter taste, but the samples with oak bark and acorn additives had more distinct astringent tannin taste.

The sample D (wormwood) had the most distinct astringent taste, and it differed significantly ($p<0,05$) from the astringent taste of the samples A, B, and C. As concerns the samples A (yarrow), B (oak bark) and C (acorns), the intensity of astringent taste did not differ significantly ($p<0,05$).

The research results leads to the conclusion that, if beer has a bitter taste, it will also have an astringent taste ($r=0,990$). It should be taken into account, working out beer recipes with plant additives rich in bitter substances, because too distinct astringent taste was not acceptable for experts (potential customers). In addition, there was a close correlation ($r=0,900$) between a bitter taste, astringent taste and aroma: the more distinct bitter or astringent taste was in the sample, the more distinct its aroma was.

As the trained experts pointed out, there were not significant differences between the samples of hop beer (control) and the samples of beer with oak bark, oak acorn and yarrow on the hedonic scale sheets.

3.6. Economic evaluation

It is possible to forecast the costs of four new types of beer with oak bark, oak acorn, yarrow and wormwood additives on the basis of the produced amount of beer per month.

The main beer pricing factors include the costs of raw materials and production costs, equipment and materials etc. The costs of plants rich in bitter substances as raw materials for beer production are presented in Table 9.

The production costs of one liter drink will increase by $0,0075\text{--}0,0488 \text{ EUR L}^{-1}$ if hop is substituted with plants rich in bitter

substances. Comparing with the control sample, it can be concluded that the costs will increase more in case of oak bark $0,6528 \text{ EUR L}^{-1}$. The costs of yarrow will differ only by $0,0075 \text{ EUR L}^{-1}$, comparing with the control sample. However, the increase or decrease of the price depends in the price fluctuations of raw materials in the given year.

Although the costs of raw materials for producing beer with plants rich in bitter substances are satisfactory, the actual price depends on the beer production costs. The production costs (EUR L^{-1}) of hop beer and beer with plant additives rich in bitter substances are shown in Figure 16.

The cost analysis of hop beer and beer with plant additives rich in bitter substances shows that oak bark beer price in comparison with hop beer is higher by $0,0488 \text{ EUR L}^{-1}$, but the increase of oak acorn, yarrow and wormwood beer production costs range within $0,0075\text{--}0,0132 \text{ Eur L}^{-1}$.

Although such beers are not on offer now, their main competitors could be various beer cocktails that are widely offered in retailing. However, new sorts of beer with plant additives rich in bitter substances diversify a range of beer products.

CONCLUSIONS

1. It is possible to provide the necessary mash pH ranging from 5,14 to 5,19 by substituting traditional acidifiers (lactic acid, phosphoric acid) with berries and fruit juices containing organic acids.
2. Berries and fruit juices influence significantly the content of extract substances and carbohydrates in the wort. The content of extract substances and carbohydrate using black currant and red currant, apple and lemon juices is by 14,4–23,2% less than using cranberry and quince juices.
3. Fumaric, quinic, malic and citric acids have a different influence on the formation of glucose and maltose during the wort obtaining process. The highest total content of maltose and glucose in the wort ($9,9\text{--}9,5\pm0,04\%$) was obtained by using quinic acid and malic acid as acidulants. Slightly less content ($9,2\pm0,04\%$) was obtained by using fumaric acid, but the total content of carbohydrates in the wort was by 26,7% less when using citric acid than when using quinic acid and malic acid.
4. Different effect of individual acids of berries and fruit juices used for pH control during the wort boiling process was verified. Berries and fruit juices, comprising the dominating acid, i.e., citric acid (lemon, black currant and red currant juices), in the wort reduced the content of extract substances, glucose and maltose comparing with cranberry and

quince juices which, apart from citric acid, contained also malic acid and quinic acid.

5. The quality indicators of ready beer, made by using quince and cranberry juices for mashing, corresponded to the control sample with malic acid, but the quality indicators were better than the control sample with phosphoric acid.
6. The technological method of producing beer by fully substituting hop with plants rich in bitter substances during the wort boiling process has been worked out. It is possible to substitute hops with plant additives rich in bitter substances during the wort boiling process.
7. The research findings give evidence that the content of higher spirits have changed until the end of the expiry date decreasing by 80%.
8. The content of maltose and glucose decreased, but 5-(hydroxymethyl)furfural (5-HMF) increased during the wort boiling process.
9. Sensory evaluation shows that beer samples of plant additives rich in bitter substances differ among each other mostly by clarity, malt aroma, bitter and astringent taste. The sample of hop beer (control) did not have a significant difference from the samples of oak bark, oak acorns and yarrow beer.

Ingmārs Cinkmanis
LATVIJAS LAUKSAIMNIECĪBAS UNIVERSITĀTE
PĀRTIKAS TEHNOLOGIJAS FAKULTĀTE
LATVIA UNIVERSITY OF AGRICULTURE
FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY
ingmars.cinkmanis@llu.lv