

Исследование динамики изменения диметилсульфида в процессе получения пива

Е. В. ЛЕБЕДЕВА, А. Т. ДЕДЕГКАЕВ, Д. В. АФОНИН, Т. В. МЕЛЕДИНА
СПбГУНиИТ

It is found that the kinds of malts obtained from the barley of the sort Scarlett, grown in Russia, meet the requirements of European Brewery Convention (EBC) with regards to the content of precursors (DMS) and lipids oxidation products. The optimum temperature and time length conditions of boiling of the brewing worts with hop were determined (7 jumps of temperature 102... 104 °C during 60 minutes) which allow obtain beer with the content of DMS lower than the threshold of sensitivity.

Согласно данным литературы [2, 4, 5], содержание в пиве диметилсульфида (ДМС), который придает напитку неприятный запах вареной кукурузы, зависит главным образом от следующих факторов:

- сорта ячменя, места его выращивания и года урожая;
- технологии солодоращения;
- технологических режимов кипячения сусла с хмелем, длительности пребывания сусла в вирпуле, технологических особенностей оборудования.

Целью данной работы являлось установление влияния каждого из описанных факторов на содер-

жание ДМС в пиве. При этом исследовали динамику содержания диметилсульфида в процессе приготовления пива, начиная с изучения влияния сорта ячменя на содержание ДМС в солоде и заканчивая готовым пивом. Параллельно исследовали взаимосвязь между уровнем предшественника диметилсульфида – S-метилметионина (ДМС-П) – и продуктами термической дегградации (индексом тиобарбитуровой кислоты ТБК) для солодов, полученных из разных сортов ячменя.

При выполнении работы использовали 10 партий солода, полученных из разных сортов зарубежного и отечественного ячменя.

Анализ солода и пивного сусла проводили по стан-

дартным физико-химическим и микробиологическим методам, приведенным в ГОСТ 29294 - 92 и «Аналитике ЕВС». Содержание ДМС определяли газохроматографическим методом с использованием пламенно-фотометрического детектора [7], содержание продуктов окисления липидов (индекс тиобарбитуровой кислоты - ТБК, или ТБЧ) - спектрофотометрическим методом при длине волны 448 нм. Влияние сорта ячменя на содержание свободного ДМС и его предшественников в солоде

В связи с тем что содержание предшественников ДМС в ячмене зависит от сорта ячменя, были исследованы партии солода, полученные из разных сортов ячменя. При этом во всех экспериментах технология солодоращения была одинаковой.

Исследовали солод, произведенный из следующих сортов двурядного ячменя урожая 2002 г.: Scarlett, Lux, Prestige, Esterei, Ortoli, Nevada (Франция) и Barke (Дания). Кроме того, были проанализированы партии ячменя сорта Scarlett, выращенного в двух областях России: Scarlett 1-Р и Scarlett 2-Р.

Выявлено, что содержание ДМС-предшественников в исследуемых солодах ниже предельно допустимого значения, а именно ниже 4 мг/кг солода (табл. 1), т.е. все исследуемые сорта ячменя соответствуют нормам, предписанным ЕВС. Однако содержание свободных ДМС и ДМС-П в солоде, полученном из ячменя, выращенного в России, несколько (на 20 - 25 %) превышает показатели,

установленные для солода, произведенного из того же сорта ячменя во Франции.

Исследование взаимосвязи между уровнем ДМС-П и индексом ТБК для солодов, полученных из разных сортов ячменя

Индекс тиобарбитуровой кислоты (ТБЧ, или ТБК) является показателем, который коррелирует с содержанием предшественников ароматических веществ или самих ароматических веществ, появляющихся при старении пива. Этот показатель характеризует так называемую «термическую нагрузку» на солод, сусло и пиво.

При получении солода очень важно достичь оптимального соотношения между содержанием ДМС-П и ТБЧ во время сушки. Так, повышение температуры сушки солода выше 80 °С приводит к снижению уровня ДМС-П. Однако не следует увеличивать температуру сушки выше 85 °С, так как при этом наблюдается возрастание значения ТБЧ, что затем может явиться причиной появления в пиве нежелательного солодового привкуса [2, 5, 9].

В связи с тем что количество продуктов окисления липидов (индекс ТБЧ) зависит от технологии дробления, затирания и кипячения сусла с хмелем, при исследовании всех партий солода применяли одинаковые режимы получения пивного сусла. В частности, использовали технологию дробления с кондиционированием, что позволяет снизить механическую нагрузку на солод и соответственно степень окисления липидов. Затирание проводили высокотемпературным способом [2, 5], применение которого обеспечивает повышение вкусовой стабильности продукта за счет снижения активности липоксигеназы. Для кипячения сусла с хмелем использовали режим «динамического кипячения при умеренном давлении». Пребывание сусла в вирпуле составило 1 ч. Содержание продуктов окисления липидов в конгрессном сусле для различных солодов показано на рис. 1.

Данные, приведенные на рис. 1, свидетельствуют, во-первых, о том, что сусло, полученное из всех образцов солода, за исключением одного — Scarlett 1-Р, содержит продуктов окисления менее допустимого значения (40 мг/л) [5]; во-вторых, при использовании солода, произведенного из сортов французского ячменя Scarlett, Prestige и Esterei, возможно увеличение «термической нагрузки» при кипячении сусла с хмелем, так как значение индекса ТБЧ для них менее 37 %.

Таблица 1

Влияние сорта ячменя на содержание свободного ДМС в конгрессном сусле и ДМС-П в солоде

Сорт ячменя	Показатель солода	
	Содержание свободного ДМС в сусле, мкг/л	Содержание ДМС-предшественников в солоде, мг/кг
Scarlett	154	2,96
Barke	182	3,82
Lux	136	2,12
Lux	142	2,27
Prestige	161	3,00
Esterei	157	3,02
Ortoli	160	2,99
Nevada	164	3,11
Scarlett 1-Р	171	3,54
Scarlett 2-Р	190	3,75

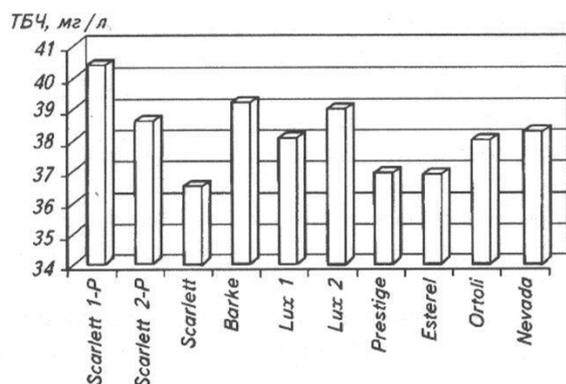


Рис. 1. Продукты окисления липидов (ТБЧ)

Влияние содержания ДМС-П в солоде на уровень свободного ДМС в пиве

Исследовали влияние уровня ДМС-П в солоде, полученном из разных сортов ячменя, на содержание свободного ДМС в пиве. Для этого в сусло с массовой долей сухих веществ (СВ) 12 %, которое получали по технологическому режиму, описанному выше, вносили дрожжи из расчета 0,8 г/л, что примерно соответствует концентрации 15 млн клеток в 1 мл. Главное брожение и созревание пива вели при температуре 12...13 °С в течение 5 сут, затем температуру постепенно понижали (в течение 2 сут) до 2 °С, и при этой температуре пиво дображивало 14 дней. Съем дрожжей осуществляли на 7-е, 10-е и 14-е сутки [2].

В полученных образцах пива определяли содержание свободного диметилсульфида. Результаты газохроматографического анализа готового продукта приведены на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что шесть образцов солода, полученных из ячменей, произведенных во Франции, соответствуют по показателям ДМС органолептическим нормам. Следует обратить внимание, что содержание ДМС в готовом пиве превышает

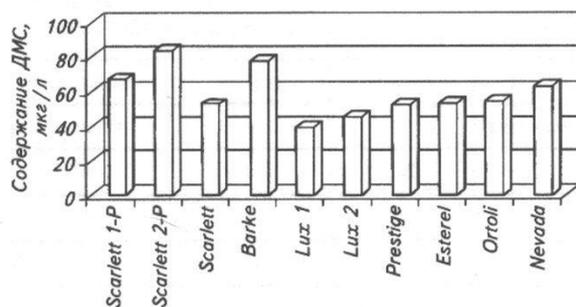


Рис. 2. Содержание ДМС в готовом пиве

порог чувствительности (50 мкг/л) в образцах, полученных при использовании сортов Scarlett 2-P и Barke (Дания). Кроме того, отмечено некоторое увеличение уровня ДМС в пиве при использовании солода, произведенного из ячменя сортов Nevada (Франция) и Scarlett 1-P. Характерно, что солод, полученный из вышеуказанных ячменей, характеризуется содержанием ДМС-предшественников выше 3 мг/кг (см. табл. 1).

Следовательно, можно сделать вывод, что для получения пива с достаточно низким содержанием ДМС желательно использовать солод, в котором содержание ДМС-предшественников не превышает 3 мг/кг. Использование данных солодов позволяет применять современные технологии получения суслу, направленные на улучшение вкусовой стабильности (снижение термической нагрузки) и позволяющие снизить энергозатраты при кипячении суслу с хмелем.

Влияние режима кипячения суслу с хмелем на содержание свободного диметилсульфида в сусле

На содержание ДМС в сусле, как показывают многие авторы [1, 2, 3, 5, 6, 8, 9, 10], влияют: режим кипячения суслу; конструктивные особенности варочных агрегатов; длительность кипячения; длительность выдержки суслу в вирпуле.

Для получения качественного пива необходимо установить взаимосвязь таких показателей, как ДМС, ТБЧ, цветность суслу и содержание в нем коагулируемого азота. Ввиду того что все эти показатели зависят от температурного режима кипячения суслу с хмелем, прежде всего остановились на оптимизации именно этого параметра процесса.

Для проведения эксперимента использовался солод высокого качества, полученный из ячменя сорта Luz, который характеризуется содержанием ДМС-предшественника в количестве 2,34 мг/кг.

Для проведения кипячения использовался суслотварочный котел с внутренним кипятильником немецкой фирмы Hurrmann. Суслотварочный агрегат такого типа приведен на рис. 3.

Суслотварочные системы немецкой фирмы Hurrmann широко используются в пивоваренной отрасли во всем мире и характеризуются высоким техническим оснащением, энергосбережением и возможностью получения продукта высокого качества. Преимущества внутреннего кипятильника состоят в его простой конструкции, а также в термодинамическом принципе частичного испарения суслу в трубах. По энергетическим соображениям

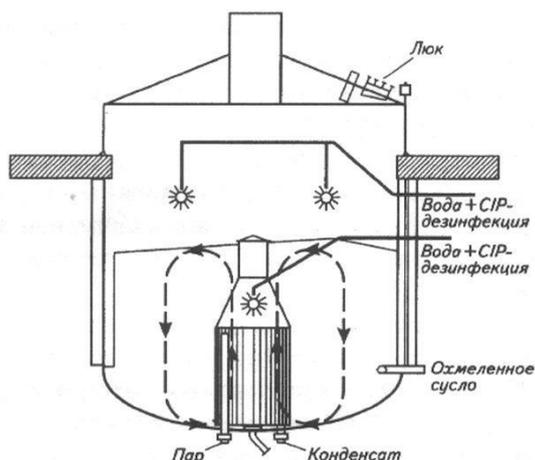


Рис. 3. Сусловарочный агрегат, работающий при умеренном давлении

кипячение сусла с помощью внутреннего кипятильника в любом случае выгоднее из-за отсутствия необходимости в принудительной циркуляции с помощью суслового насоса.

Для проведения первой части эксперимента было выбрано 4 режима кипячения:

- первый режим – кипячение при температуре 102 °С;
- второй режим – кипячение при температуре 100 °С;
- третий режим – кипячение при температуре 105 °С;
- четвертый режим – динамическое кипячение при умеренном давлении.

На рис. 4 приведена схема технологического процесса динамического кипячения при умеренном давлении. Весь промежуток между достижением

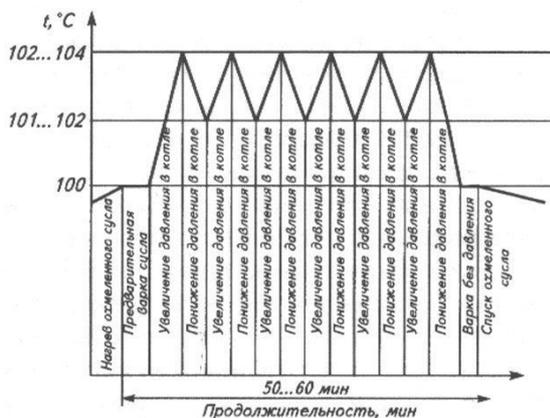


Рис. 4. Технологический режим динамического кипячения при умеренном давлении

температуры кипячения при атмосферном давлении и началом поступления сусла в вирпул разделяется на отдельные фазы со следующим профилем температуры и времени:

- фаза предварительного кипячения при температуре 100 °С, 3 мин;
- основная фаза кипячения при небольшом избыточном давлении (температура 102,5 °С, 42 мин);
- фаза дополнительного кипячения для достижения нужной степени испарения (температура 100 °С, 5 мин).

С точки зрения интенсивности удаления летучих веществ из сусла преимущество динамического кипячения заключается в том, что используется физический принцип расширительного испарения. При понижении давления жидкости температура ее кипения снижается, и высвобождающаяся при этом энергия приводит к образованию паровых пузырей по всему объему жидкости. Результатом является сильный эффект кипения. Кроме расширительного испарения сусло подвергается также термическому разделению, так называемой десорбции. Под десорбцией подразумевается удаление связанного газа или нескольких связанных газов из раствора. При проведении эксперимента продолжительность кипячения составляла 1 ч, а акцент был сделан на выбор температурного режима, применение которого позволило бы получить продукт с низким содержанием ДМС при умеренных экономических затратах. Газохроматографический анализ проводился в образцах сусла, отобранных после охладителя (табл. 2).

На основании данных, представленных в табл. 2, можно сделать вывод, что только режимы № 3 и 4 наиболее подходят для получения охмеленного сусла, так как содержание ДМС в сусле после кипячения не превышает допустимого значения

Таблица 2
Влияние режимов кипячения на содержание ДМС в сусле

Номер режима кипячения	Температура кипячения, °С	Содержание ДМС в сусле, мкг/л	
		Опыт 1	Опыт 2
1	102	111	107
2	100	136	142
3	105	42	39
4	7 скачков 102/104	70	74

75 мкг/л. Однако следует отметить, что с экономической точки зрения режим кипячения № 3 требует значительных энергозатрат по сравнению с режимом № 4. Следовательно, предпочтительным, несмотря на более высокий уровень ДМС в сусле, является режим № 4.

Задачей следующей серии экспериментов было сокращение времени кипячения сула. Продолжительность кипячения оказывает определенное влияние на испарение ДМС, следовательно, необходимо изучить влияние продолжительности динамического кипячения при умеренном давлении на содержание свободного ДМС. Кроме того, исследовали изменение индекса ТБК, значение которого прямо пропорционально содержанию предшественников ароматических веществ и самих ароматических веществ, появляющихся при старении пива. Также следует отметить, что ТБЧ коррелирует с показателем цветности пива. С этой целью были проведены 4 варки сула, полученного из солода Lux. Режимы кипячения сула опытных варок представлены в табл.3.

На рис. 5 и 6 приведены результаты экспериментов, поставленных по режимам, в которых продолжительность кипячения составляла 50, 60, 70 и 80 мин.

Вполне естественно, что увеличение длительности процесса кипячения приводит к уменьшению содержания в сусле свободного ДМС и увеличению индекса ТБК. Полученные результаты сравнивали с показателями сула, отвечающими современным технологическим требованиям: содержание свободного ДМС – не более 75 мкг/л; значение ТБЧ – не более 40 мг/л; цветность – не более 5,5 ед. цветности ЕВС. Согласно этим требованиям и данным, представленным на рис. 5 и 6, оптимальным мож-

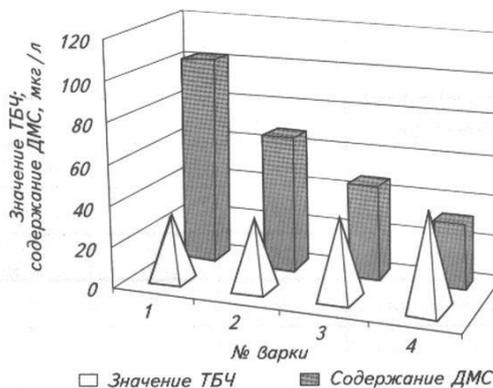


Рис. 5. Значения ТБЧ и содержания свободного ДМС в опытных варках с различной продолжительностью кипячения

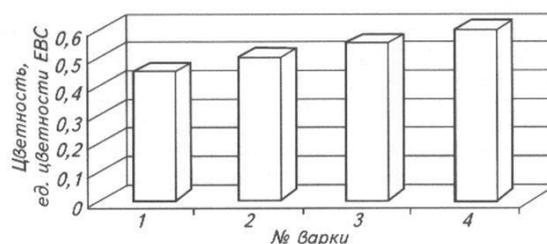


Рис. 6. Цветность сула при разной продолжительности кипячения сула с хмелем

но считать режим динамического кипячения продолжительностью 60 мин (без дополнительного выпаривания). Использование режима с продолжительностью кипячения 50 мин допустимо только при условии последующего дополнительного выпаривания с целью удаления образующегося диметилсульфида, отрицательно влияющего на аромат.

Следует заметить, что к моменту окончания варки расщепление ДМС-П, связанное с образованием летучего диметилсульфида, еще далеко не заканчивается. Во время следующей выдержки горячего сула снова образуется свободный ДМС, который попадает в пиво. Кроме того, пока горячее суло находится в вихре, помимо ДМС образуются 2- и 3-метилбутанол, гексанал и фурфурол – все эти вещества оказывают отрицательное действие на вкус и аромат пива. Поэтому изучали кинетику содержания свободного ДМС в процессе приготовления пивного сула, включая нахождение сула в вихре.

Контроль содержания ДМС проводили на следующих стадиях:

- в процессе динамического кипячения при умеренном давлении: в начале кипячения, через

Таблица 3
Режимы кипячения и охлаждения сула

Показатель процесса	Номер варки			
	1	2	3	4
Продолжительность кипячения, мин	50	60	70	80
Перекачка охмеленного сула, мин	10	10	10	10
Выдержка в гидроциклоне, мин	15	15	15	15
Охлаждение сула, мин	60	60	60	60

Таблица 4
Изменение содержания ДМС в процессе кипячения и охлаждения суслу

Точка отбора проб суслу	Содержание ДМС в сусле, мкг/л		
	Варка № 1	Варка № 2	Варка № 3
Начало кипячения	190	200	187
30 мин кипячения	88	91	87
Конец кипячения	26	29	30
Начало выдержки в гидроциклоне	27	29	27
20 мин в гидроциклоне	34	33	35
40 мин в гидроциклоне	50	52	50
Конец выдержки в гидроциклоне	61	60	57
Суслу после охладителя	72	73	69

30 мин, в конце кипячения (продолжительность кипячения 1 ч);

- при выдержке в гидроциклоне: каждые 20 мин (продолжительность выдержки 1 ч);
- после охладителя (неазрированное суслу при температуре 12 °С).

Данные, полученные в ходе эксперимента, представлены в табл.4, а на рис. 7 показана кинетика изменения содержания ДМС по мере прохождения всех стадий процесса в варочном агрегате и в вихре.

По результатам экспериментов можно сделать вывод, что в процессе затирания, кипячения и охлаждения суслу содержание ДМС претерпевает значительные изменения, которые происходят в результате постоянного превращения ДМС-предшественника в свободный ДМС при температурном воздействии.

Для получения суслу, содержание ДМС в котором ниже предельно допустимого значения, следует либо увеличивать термическую нагрузку на суслу, т.е. повышать температуру и продолжительность кипячения, либо применять солод с низким содержанием ДМС-предшественников. Поскольку в данном эксперименте использовался именно такой солод, в результате было получено суслу с содержанием ДМС ниже порога чувствительности.

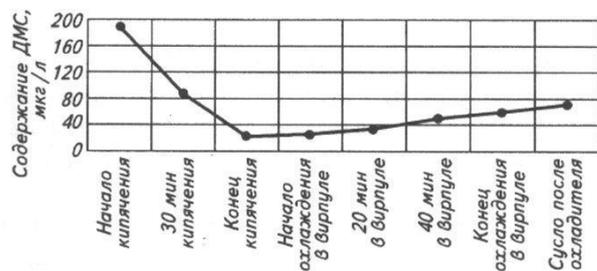


Рис. 7. Кинетика ДМС в процессе приготовления суслу

При брожении образцов суслу, полученных в ходе экспериментов, содержание ДМС снизилось на 20 – 30 %. Это связано с удалением некоторого количества ДМС с углекислотой. В процессе хранения образцов готового пива в течение 4 мес не отмечено изменения содержания свободного ДМС.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что с помощью всех факторов процесса кипячения суслу можно найти компромисс между качеством, длительностью кипячения и себестоимостью пива.

Список литературы

1. Вайсберг Й.В.М., Бред Л.Х. Стабильность вкуса изначально зависит от качества солода и работы в варочном цехе // Мир пива. 2003. № 16.
2. Кунце В. Технология солода и пива / Пер. с нем. — СПб.: Профессия, 2001.
3. Литценбургер К. Солод и работа в варочном цехе // Мир пива. 1999. № 1.
4. Меледина Т.В. Сырье и вспомогательные материалы в пивоварении. — СПб.: Профессия, 2003.
5. Нарцисс Л. Пивоварение. Т.2 Технология приготовления суслу / Пер. с нем. — М.: НПО «Элевар», 2003.
6. Шевиль-Миданер А. Кипячение суслу сегодня — существует ли альтернатива? // Мир пива. 2003. № 1.
7. Amirav A., Jing H. Pulsed flame photometer detector for gas chromatography. *Analitica Camastry*. 1995. V.67.
8. Hardwick W.A. Handbook of brawing. — New York, Marcel Dekker, Inc, 1995.
9. Heyse K-U. Handbuch der brauerei — praxic. 3ed. Gefranke-Fachverlag, 1989.
10. Perpete P. Collin G a Collin S. Methionine: A key amino acid for flavour biosynthesis in beer/ In *Brewing yeast fermantaion performace*. 2 ad. Edited by K.Smart. Blackwell Science. 2003.