

## **Роль технологических процессов в содержании свободного ДМС в пиве**

Иванченко О.Б.

ГОУ ВПО СПбГУНиПТ, кафедра пищевой биотехнологии  
продуктов из растительного сырья, Ломоносова, 9, Санкт-Петербург,  
*obivanchenko@mail.ru*

Вишняков И.Г.

ОАО «Пивоваренная компания Балтика», 6 Верхний пер., 3,  
Санкт-Петербург

*Присутствие свободного диметилсульфида (ДМС) считается пороком для большинства сортов пива низового брожения (типа лагер). Данный компонент придает пиву привкус вареных овощей, сладкой кукурузы. Проанализированы 3 образца пива, произведенные по одинаковому технологическому режиму. Показано, что целесообразно использовать систему кипячения суслу при избыточном давлении. Вопросы снижения содержания ДМС в пиве способствуют улучшению органолептических свойств пива и повышению безопасности напитка.*

Ключевые слова: технологические процессы, свободный ДМС, пиво.

При производстве пива, кроме основных продуктов брожения, образуется целый ряд побочных продуктов, которые вносят существенный вклад в формирование органолептических свойств напитка. Это продукты жизнедеятельности дрожжей, а также вещества, экстрагируемые из солода и хмеля. К ним относятся глицерин, высшие спирты, органические кислоты, эфиры, альдегиды, карбонильные соединения и соединения, содержащие серу.

В пиве содержится более 200 сульфосоединений. Многие из них являются неотъемлемой частью нормального аромата пива, а некоторые, значительно изменяют вкусовой профиль напитка, придавая ему нежелательный вкус и аромат, даже в концентрациях ниже 1 мкг/л (табл.).

Одним из наиболее хорошо изученных соединений, содержащих серу, является диметилсульфид (ДМС). Впервые ДМС был описан как компонент пива в 1963 году [Ahrenst-Iarsen, B.&Hansen, 1963]. Впоследствии Синклер показал, что различные уровни ДМС характеризовали определенный тип пива [цит. по Dickenson, 1983]. Присутствие ДМС считается пороком для большинства сортов пива низового брожения. Данное летучее соединение придает пиву запах, который характеризуют как «запах вареных овощей» [Hardwick, 1995]. Вкусовой

порог ДМС определяется на уровне 25—35 мкг/л [Moll, 1994], а содержание его в пиве по некоторым источникам допускает содержание в пиве до 50 мкг/л [Heuse, 1989].

Таблица 1. Сульфосоединения в пиве [Меледина с соавт., 2005].

Компонент	Концентрация, мкг/л		Сенсорное восприятие	Источник происхождения
	порог определения	Содержание в пиве		
сероводород	5	0—10	тухлые яйца	Сырье, штамм дрожжей, режим брожения, физиологическое состояние дрожжей
изопентилмеркаптан	0,002—0,004	100	засвеченный	
2-меркапто-3-метилбутанол	Менее 1	—	луковый	
метиональ	0.1—250	2—50	вареный картофель, сусловой	Сырье, технология затирания, дрожжи
метионал	1200	2—50	редис	В результате химической и биохимической деградации метионина
метантиол	0,02—41	2—12	гниение	В результате химической и биохимической деградации метионина
ДМС (диметилсульфид)	25—50	10—100	вареные овощи	Сорт ячменя, солод, технология кипячения сусла, режим хранения Семенных дрожжей, брожение

ДМДС (диметилдисульфид)	3—50	0,3—7,5	вареная капуста, резина	В результате химической и биохимической деградации метионина
ДМТС (диметилтрисульфид)	0,1	0,2—1,8		В результате химической и биохимической деградации метионина

К сожалению, интерес технологов к путям снижения ДМС связан только с его отрицательным влиянием на сенсорный профиль пива и высокие концентрации этого соединения не рассматриваются с точки зрения отрицательного влияния ДМС на организм человека, а вместе с тем, ряд исследований и публикаций свидетельствует о его токсическом и мутагенном действии.

Таким образом, вопрос уменьшения образования ДМС представляет определенный интерес как с технологической точки зрения — регулирования сенсорного профиля пива и гармонизации органолептических свойств напитка, так и с медицинской — повышения безопасности продукта.

Пути образования и факторы, влияющие на уровень ДМС в готовом пиве, представлены на рисунке 1.

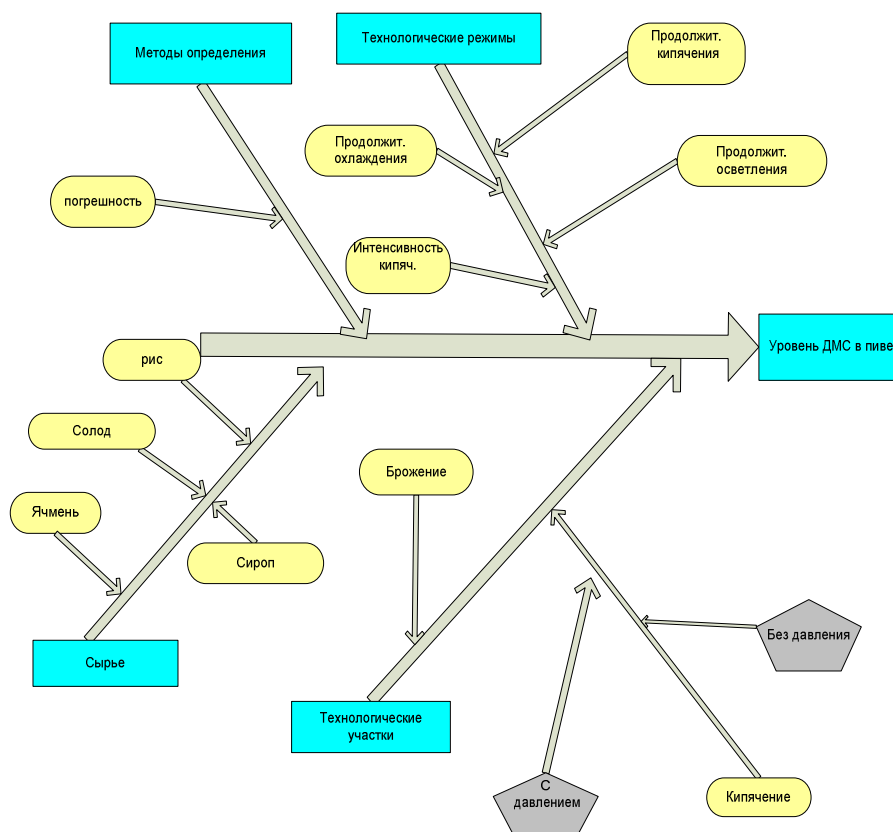


Рис. 1. Факторы, влияющие на уровень ДМС в готовом пиве

Свободный ДМС образуется из ДМС предшественников (ДМС-П) содержащихся в солоде. В результате исследования влияния содержания ДМС предшественников в солоде на уровень ДМС в пиве была установлена корреляционная зависимость между этими показателями (рис. 2) и показано, что только при содержании ДМС-П в солоде менее 3 мг/кг можно получить пиво с требуемым уровнем диметилсульфида — 25—35 мкг/л.

Целью данной работы являлось установления факторов, роли режимов и систем кипячения на содержание ДМС в пиве. Для определения содержания свободного ДМС в готовом пиве и ДМС-П в солоде применялся метод Head Space GS analysis with f.p.b. detector. Погрешность данного метода измерения составляет  $\pm 10\%$ .

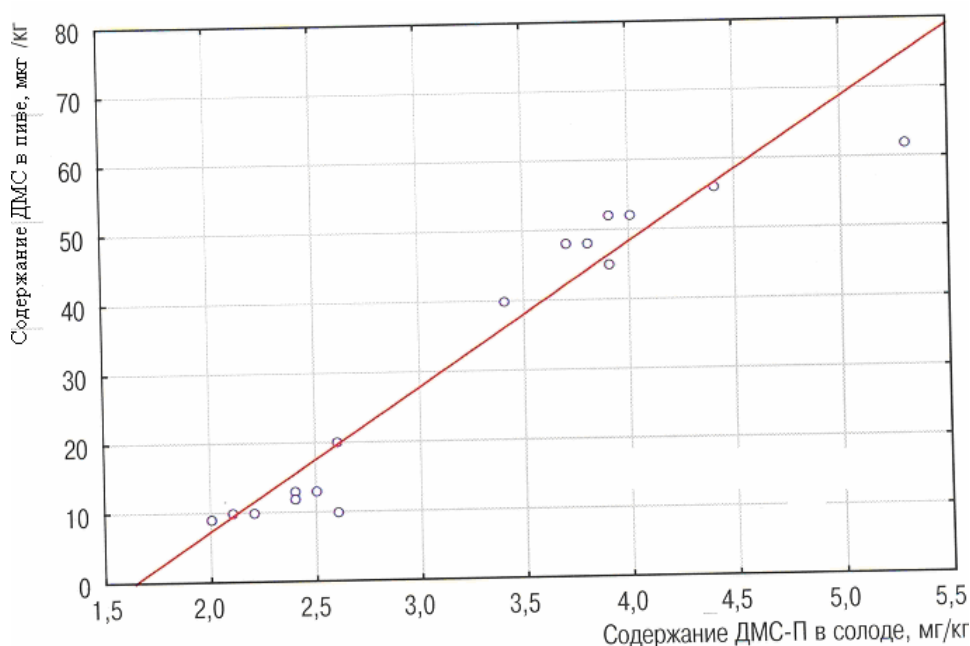


Рис. 2. Зависимость между ДМС в пиве и содержанием ДМС-П в солоде

Исследования, проведенные Мелединой с соавторами [Меледина с соавт., 2005] при изучении содержания предшественников диметилсульфида (ДМС-П) в солоде, произведенном из различных сортов ячменя на отечественных заводах, показали, что содержание ДМС предшественников в исследуемых солодах ниже предельно допустимого значения (4мг/кг).

Вместе с тем, решающую роль на содержание ДМС в напитке оказывают влияние системы и технологические режимы кипячения суслу с хмелем.

Существуют различные системы кипячения суслу, в том числе с использованием внутреннего кипятильника. Работа внутреннего кипятильника основана на физическом принципе — запущенная один раз циркуляция суслу через кипятильник за счет подогрева далее работает самостоятельно. При этом отпадает необходимость в циркуляционном насосе и суслу подвергается меньшей термической нагрузке. Суслу циркулирует от 20 до 30 раз в час, что приводит к более равномерному перемешиванию и более щадящей обработке суслу. Системы кипячения суслу с использованием внутреннего кипятильника можно разделить на две основные группы:

1. кипячение при избыточном давлении;
2. кипячение при атмосферном давлении.

## **Кипячение при избыточном давлении**

### **Традиционная динамическая варка при низком избыточном давлении**

Данный тип кипячения был разработан немецкой фирмой «Хуппманн» и с 1996г. широко применяется на современных заводах. Принцип работы данного

вида кипячения заключается в том, что скорость химических реакций увеличивается при повышении температуры, что достигается путем увеличения давления в закрытой системе. Следовательно, время кипячения и процент испарения влаги из сусла могут быть уменьшены. Процент выпаривания сусла при данном типе кипячения составляет 4,5—6%. Разрушение ДМС-II в сусле с образованием свободного ДМС является реакцией первого порядка и может быть описано уравнением  $C = C_0 \cdot e^{-kt}$ , где  $C$  — концентрация вещества;  $C_0$  — первоначальная концентрация;  $k$  — скорость реакции;  $t$  — время.

На скорость протекания реакции ( $k$ ) главным образом оказывает влияние температура.

Общее время кипячения сусла при низком избыточном давлении может быть разделено на три фазы:

- Фаза предварительного атмосферного кипячения при температуре 100°C в течение 5 мин. Во время этой фазы происходит удаление воздуха из системы.
- Основная фаза кипячения при низком избыточном давлении 0,15—0,25 бар при температуре 101—103 °C в течение 40—45 мин. Во время этой фазы в котле достигается давление 0,20—0,25 бар в течение 3—5 мин, сразу после достижения заданного давления происходит его сброс в течение 3—5 минут до значения 0,1 бар. При снижении давления температура кипячения уменьшается, и за счет высвобождаемой энергии образуются пузыри пара (вторичный (выпар) во всем объеме жидкости). Это обеспечивает большую контактную площадь газа с жидкостью и приводит к оптимальному стрипингу летучих ароматических веществ, в частности свободного ДМС. Благодаря высокой температуре достигается более быстрый обмен веществ, с каждым сбросом давления нежелательные ароматические вещества удаляются более эффективно. Кроме того, за счет сокращения времени кипячения и подачи пара уменьшается термическая нагрузка на сусло, что ведет к улучшению стабильности вкуса и аромата готового продукта.
- Последняя фаза кипячения происходит при атмосферном давлении в течение 5 мин, для достижения требуемого значения процента испарения сусла.

### **Динамическая варка при низком избыточном давлении с использованием кипятильника с погружными соплами — «Джет-стар»**

Система разработана фирмой «Хуппманн». Принцип кипячения основан на данных, описанных выше. Отличие заключается в конструкции кипятильника, который оснащен регулируемым по высоте зонтом с выносными соплами для лучшей конвекции. При вытекании сусла из классического направляющего зонта поток жидкости при погружении теряет много энергии. При этом поток сусла движется прежде всего вдоль стенки котла назад к входу кипятильника. Часть сусла между кипятильником и стенкой котла длительное время остается без циркуляции. При кипячении сусла с помощью системы «Джет-стар» сусло всегда остается ниже уровня жидкости. За счет регулируемого по высоте зонта сусло

вытекает радиально ниже уровня жидкости. Измерения скорости на внутренней стенке емкости показали, что при погружных соплах улучшается обмен импульсами с окружающим сусликом. Потоки суслика вдоль стенки котла практически полностью предотвращаются. Результатом является отчетливое улучшение конвекции и более равномерная обработка всего суслика. Измерения показывают, что при использовании данной системы кипячения повышается скорость удаления предшественников ДМС, в то время как термическая нагрузка понижается.

## **Кипячение при атмосферном давлении**

### **Кипячение при атмосферном давлении «Экотерм»**

Данная система кипячения разработана фирмой «Штайнекер». Процент выпаривания составляет 6%. Кипячение происходит за счет внутреннего кипятильника, оснащенного двумя зонтообразными распределителями, обеспечивающими увеличение поверхности испарения суслика. Принцип работы данной системы основан на том факте, что классический внутренний кипятильник суслика сам по себе не может обеспечить равномерной интенсивной циркуляции суслика, особенно в начальный период кипячения. Поэтому в данной системе предусмотрен циркуляционный насос и система регулировки подачи пара. Основные преимущества данной системы:

- более равномерный нагрев суслика в процессе разогрева до кипячения;
- предотвращение пульсаций при кипячении за счет постоянной скорости потока в кипятильнике;
- равномерная обработка суслика;
- более эффективный перевод ДМС-П в ДМС по сравнению с классическим методом кипячения.

### **Система кипячения суслика «Стромболи»**

Основным принципом работы данной конструкции, как и в случае с системой «Экотерм», является создание возможно большей поверхности при варке суслика. Система «Стромболи» базируется на концепции внутреннего кипятильника суслика. Суслик в сусликоварочном котле равномерно откачивается через отверстия в днище котла. Насос с частотным регулированием подает суслик через центральную трубу в кипятильник. Возникающий в этой зоне подсосывающий эффект вызывает постоянный поток в кипятильнике (струйный насос). Таким образом удается избежать нежелательной пульсации в каждой фазе кипячения. Регулируемый зазор зонтообразного распределителя позволяет влиять на площадь поверхности суслика и интенсивность его циркуляции, т.е. можно регулировать поверхность выпаривания, и позволяет достичь очень низких значений суммарного испарения — 3—4%. Данная система имеет преимущества:

- сочетание циркуляционного и струйного насосов дает усиленную циркуляцию суслика по всему объему котла, что совместно с зонтообразным

распределителем обеспечивает более полное удаление нежелательных веществ (ДМС);

- целенаправленное управление подачей пара делает возможным регулировку состава белка в сусле;
- снижение процента выпаривания до 3—4% уменьшает потребность в первичной энергии.

В работе были проанализированы образцы пива, произведенные на трех разных заводах по одинаковому технологическому режиму. При этом такие критические параметры с точки зрения образования ДМС, как продолжительность кипячения, осветления в гидроциклоне и охлаждения, были строго регламентированы и не отличались между отдельными производствами. На основании этих данных была построена диаграмма рассеяния и рассчитана корреляционная зависимость между общим временем кипячения, отстаивания, охлаждения сусле (фактические данные) и содержанием ДМС в готовом пиве (рис.3). Как показано на рисунке 3, при соблюдении одинаковых технологических условий во время производства сусле не существует корреляционной зависимости между количеством образовавшегося свободного ДМС и этими параметрами. Это говорит о том, что при строгом соблюдении технологических режимов в варочном цеху существуют иные факторы, оказывающие существенное влияние на образование ДМС.

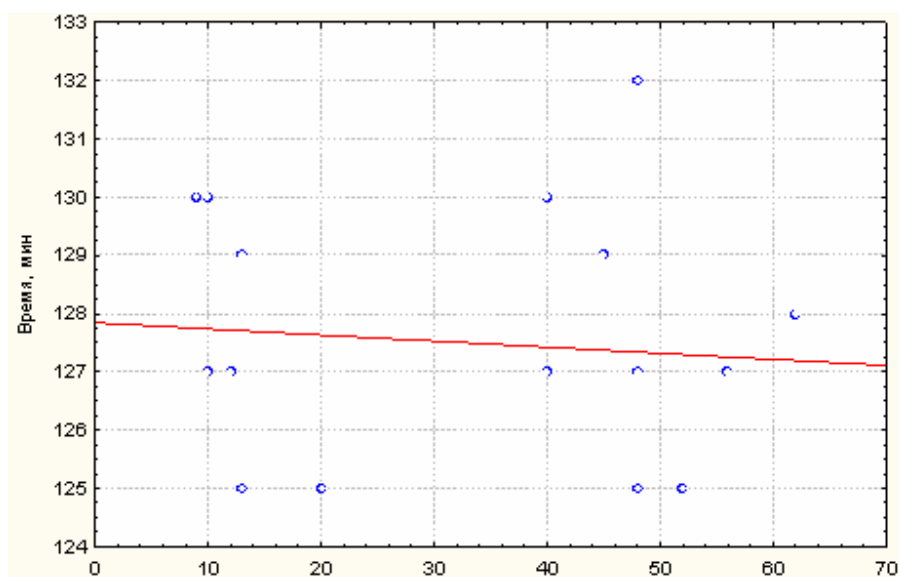


Рис. 3. Зависимость между концентрацией ДМС (мкг/л) в пиве и временем кипячения, отстаивания и охлаждения

Для выявления уровня влияния других причин на содержание ДМС в готовом пиве был использован метод статистической обработки с применением контрольных карт (рис.4).



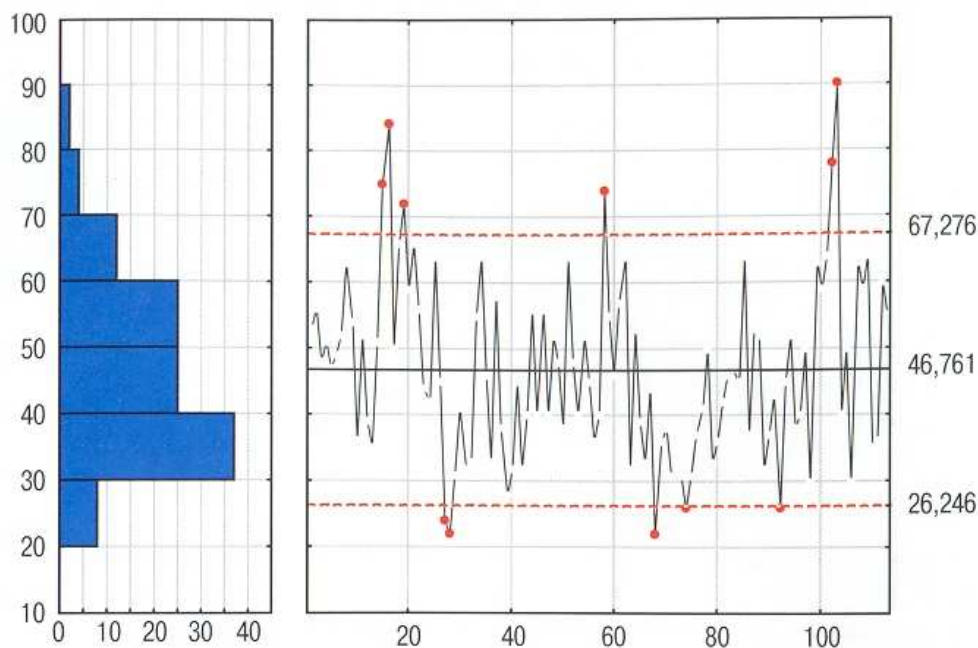


Рис. 4. Уровень содержания ДМС в пиве, мкг/л

Как видно из данной диаграммы, часть точек лежит за верхней контрольной границей, а значит, существует другая причина, оказывающая влияние на содержание ДМС в готовом пиве помимо технологических режимов. Дальнейший анализ показал, что эти точки в основном соответствуют показаниям ДМС в пиве, произведенном на одном из трех заводов. На всех трех производствах для кипячения суслу используются системы с внутренним кипятильником. Единственным отличием является то, что на заводе 2 для кипячения суслу используется система кипячения при атмосферном давлении, в то время как на остальных заводах - кипячение при низком избыточном давлении. Следовательно, можно заключить, что одной из причин повышенного содержания ДМС в готовом пиве является тип системы кипячения суслу.

На основании проведенных исследований, можно заключить, что для получения пива с содержанием ДМС ниже 35 мкг/л недостаточно, чтобы только уровень ДМС-П в солоде был ниже 3,0 мг/кг, а также необходимо учитывать способ кипячения суслу, а именно, целесообразнее использовать систему кипячения суслу при избыточном давлении.

## Список литературы

1. Меледина Т.В. Технологический подход к регулированию сенсорного профиля пива. Ч. 4 / . Меледина Т.В., Дедегкаев А. Т., Лебедева Е. В.// Индустрия напитков. 2005. № 1. С. 10--13.
2. Ahrenst-larsen, B.&Hansen, H.L. Brauwissenschaft,1963, 16, 393p.

3. Dickenson C.J. Cambridge prize lecture dimethylsulphide – its origin and control in brewing // j.Inst.Brew. 1983.-V.89.- 41-46.
4. Hardwick, W. A. Handbook of brewing / W. A. Hardwick. New York : Marcel Dekker, Inc. 1995.
5. Heyse, K.-U. Handbuch der brauerei -- praxic. 3ed / K.-U. Heyse. Gefranke-Fachverlag, 1989. 365 p.