

Факторы, определяющие содержание некоторых гетероциклических соединений в пиве

Дедегкаев А.Т., Баташов Б.Э.

«ОАО Пивоваренная компания «Балтика»

Соболев В.В. – аспирант кафедры пищевой биотехнологии продуктов из растительного сырья,
e-mail: victorsobolev@mail.ru

Санкт-Петербургский государственный университет
низкотемпературных и пищевых технологий

Для снижения образования гетероциклических альдегидов, негативно влияющих на стабильность вкуса пива в процессе старения в ходе эксперимента было получено шесть образцов пива с применением различных технологий приготовления сула. Содержание 2-фурфурола и 5-метилфурфурола было определено до и после искусственного старения пива. Наиболее эффективным оказался метод, при котором затирание солода начинали при температуре 650°C, а паузу в вируле сократили с 20 до 10 минут. Это подтвердила и дегустационная оценка.

Ключевые слова: вкусовая стабильность, реакция Майяра, гетероциклические альдегиды, 2-фурфурол, 5-метилфурфурол.

В пиве обнаруживают гетероциклические соединения, которые характеризуются интенсивным запахом свежего хлеба или карамельным ароматом. Некоторые из них, в частности альдегиды 2-фурфурол (фурфураль) и 5-метилфурфурол являются индикаторами старения пива, т.к. при хранении пива их содержание увеличивается [10, 11, 13]. Важно отметить, что образование этих соединений не связано с протеканием ферментативных процессов, а носит радикальный характер [7].

Появление гетероциклических альдегидов в пиве является результатом протекания реакций Майяра между аминокислотами и редуцирующими сахарами, а также результатом карамелизации сахаров. Эти реакции идут при приготовлении солода, на этапе его подвяливания и особенно при отсушке, а также

при кипячении сусле. При тепловой нагрузке синтез их возрастает и соответственно увеличивается цвет сусле.

2-фурфурол имеет порог восприятия 150–200 мкг/л. Образованию фурфуrolа предшествует синтез 3-дезоксипентозона. При протекании реакций Майяра он образуется в результате целого ряда реакций, которые начинаются с взаимодействия аминокислот и пентоз. Либо его появление в солоде и сусле может являться результатом карамелизации сахаридов (пентоз), но в этом случае 3-дезоксипентозон непосредственно образуется из пентоз.

Согласно литературным источникам содержание 2-фурфуrolа в свежем пиве обуславливается типом солода (табл. 1), термической нагрузкой на сусле во время его кипячения [3, 4], а также термической нагрузкой на пиво при его пастеризации [9].

Таблица 1. Содержание продуктов реакции Майяра в различных типах солодов [5].

Показатели	Тип солода		
	Светлый	Светлый карамельный	Темный карамельный
Цвет, ед ЕВС	4,7	21	120
Показатель ТБК, мг/л	12,3	113	370
Фурфурол, мг/кг	0,320	1,0	3,2

Установлено, что при использовании одной и той же системы кипячения, в частности внутреннего кипятильника, содержание фурфуrolа в холодном сусле с увеличением величины испарения с 4 до 11% за счет испарения падает с 339 до 274 мкг/л. Во время брожения дрожжи активно восстанавливают этот альдегид в соответствующий спирт (фурфуриловый спирт), в результате чего в свежем пиве концентрация фурфуrolа продолжает падать и составляет уже 20–70 мкг/л. Во время пастеризации содержание фурфуrolа может возрасти вновь в 10–15 раз по сравнению с исходным пивом. Дальнейшее повышение концентрации фурфуrolа в пиве происходит во время его хранения, при этом, чем выше температура, тем интенсивнее происходит этот процесс. Например, при хранении пива в течение 12 недель при температуре 20°C содержание фурфуrolа может возрасти почти в 10 раз (с 25–30 до 190–200 мкг/л). Это связано с тем, что во время хранения происходит окисление фурфурилового спирта, который в большом количестве образуется при кипячении сусле (от 1,8 до 3,0 мг/л) [6,8].

Вместе с тем исследования, проведенные на минипивзаводе «Пивоваренной компании «Балтика», показали, что количество фурфурола в свежем пиве при прочих равных условиях также взаимосвязано с режимом затираания.

Исследовали влияние 6 технологических режимов затираания на содержание фурфурола в свежем и искусственно состаренном продукте. Старение пива производили путем выдерживания образцов напитка в течение 7 дней при температуре 0°C, а затем в течение 7 дней при температуре 38°C. Следует обратить внимание, что при использовании форсированного теста старения пива получаются завышенные результаты по содержанию фурфурола (на 11–25%) по сравнению с показателями, полученными при естественном старении пива (12 недель при 20°C) [10].

Содержание альдегидов в пиве оценивалось при помощи газовой хроматографии и массовой спектрофотометрии.

В первом варианте (контроль) затор готовили путем смешивания солода с водой при температуре 56°C. Далее со скоростью 1°/мин затор нагревали до 63°C, выдерживали в течение 10–20 мин. Затем температуру смеси поднимали до 72°C и выдерживали при данной температуре 30 минут, после чего затор нагревали до 76°C и отправляли на фильтрацию.

Во втором и четвертом вариантах с целью повышения вкусовой стабильности пива [1] изменили величину рН промывных вод до 5,0 (величину рН затора при этом поддерживали на уровне 5,4), причем во втором варианте для этой цели использовали молочную кислоту, а в четвертом — ортофосфорную.

В третьем варианте для снижения серных запахов в пиве в воду для затираания и воду для промывки дробины вносили галлотаннины (5 г/гл).

В пятом варианте для повышения антиоксидантных свойств затора в воду для затираания добавляли метабисульфит калия (5 г/гл).

В шестом варианте с целью уменьшения активности липоксигеназы и снижения термической нагрузки на сусло затираание начинали с 65°C, а выдержку охмеленного сусла в вирпуле сократили с 20 до 10 мин.

Во всех вариантах пастеризация пива не проходила.

Результаты экспериментов приведены на рис. 1 и 2. Из полученных данных следует, что в свежем пиве наилучшие результаты были получены при снижении термической нагрузки на сусло (6 режим). Снижение величины рН затора также приводит к уменьшению концентрации фурфурола в пиве (с 47 до 16–18 мкг/л), внесение галлотаннина несколько увеличивает уровень этого компонента. Однако в состаренном продукте только в шестом варианте видна достоверная разница в концентрации фурфурола в пиве.

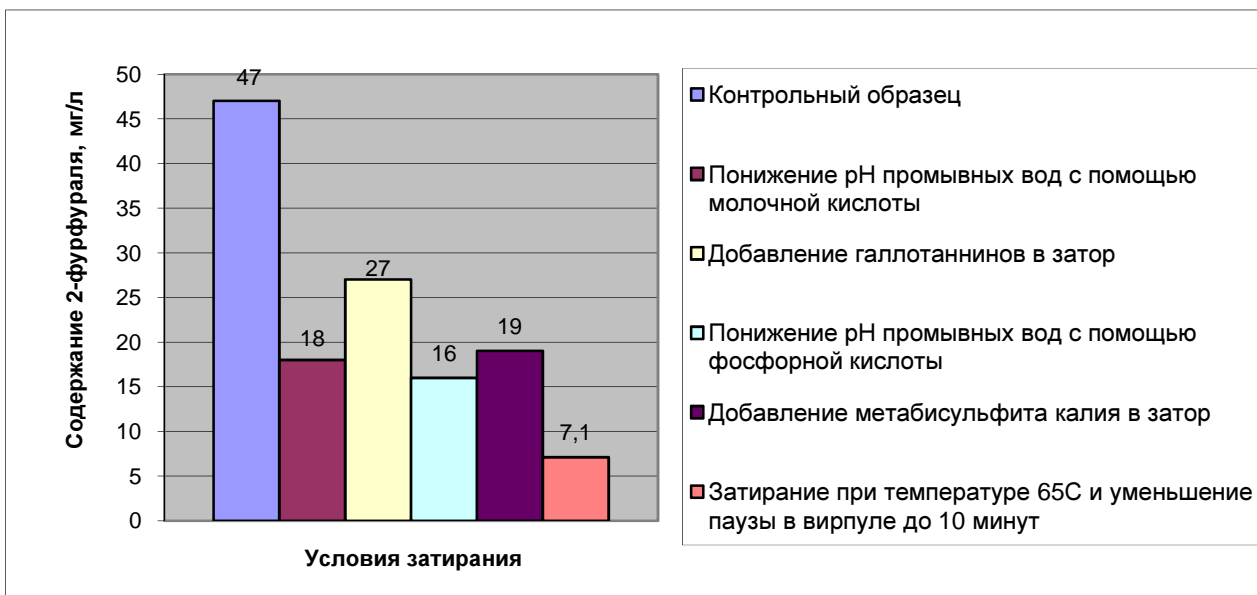


Рис. 1. Содержания 2-фурфурола в свежем пиве при разных условиях затираания.

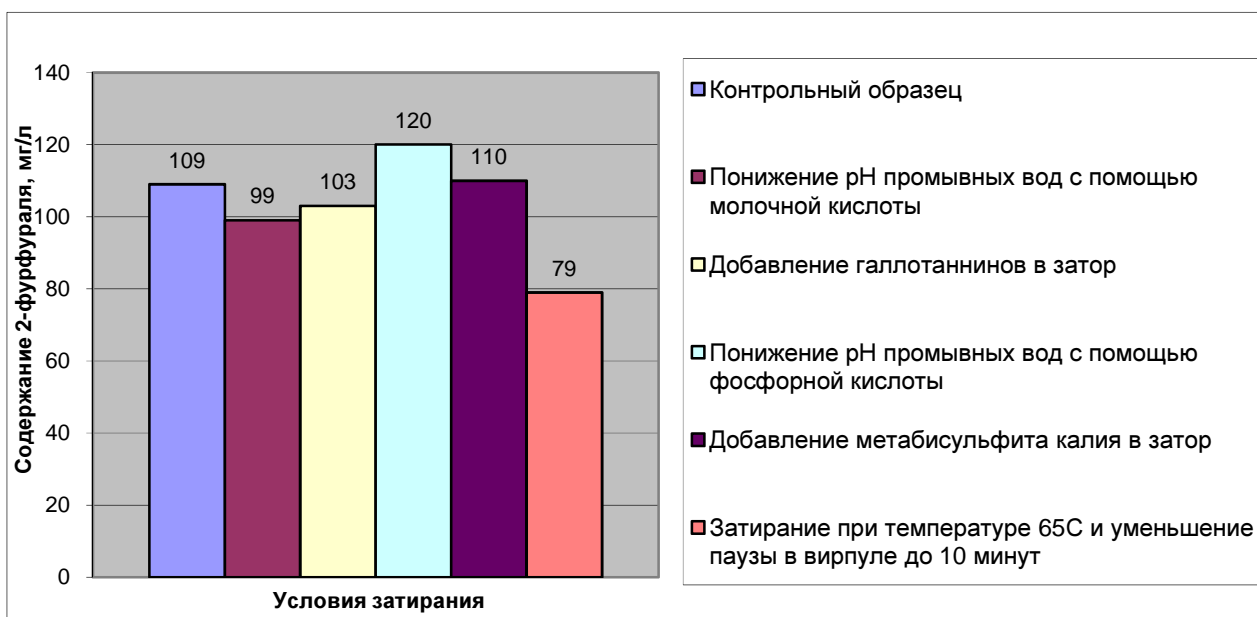


Рис. 2. Содержание 2-фурфурола в искусственно состаренном пиве при разных условиях затираания.

Таким образом, для снижения концентрации фурфурола в пиве во время хранения необходимо повысить температуру затираания и сократить длительность выдержки сула в вирпуле.

Кроме того обнаружена определенная зависимость между концентрацией фурфурола и антоцианогенов в свежем пиве (рис. 3). При этом как видно из табл. 2 ни фенольные соединения, ни диоксид серы не проявляет по отношению к гетероциклическому альдегиду свои антиоксидантные свойства.

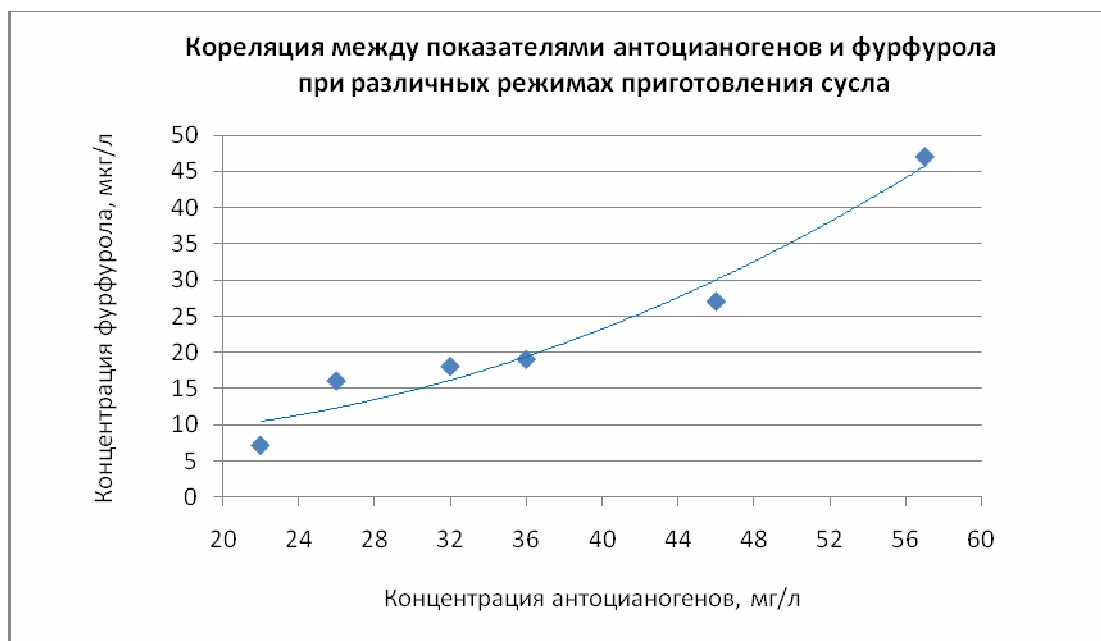


Рис. 3. Зависимость между содержанием антоцианогенов и фурфурола в пиве.

Таблица 2.

Концентрация фурфурола в состаренном пиве, мкг/л	Концентрация в свежем пиве	
	диоксида серы, мкг/л	антоцианогены, мг/л
109	3,8	57
99	5,4	32
103	6,7	46
120	4,0	26
110	7,0	36
79	7,4	22

5-метилфурфурол (5МФ), также как и 2-фурфурол (Ф) является химическим индикатором термической нагрузки [11].

5-метилфурфурол является промежуточным продуктом в синтезе меланоидинов и карамелизации гексоз. В обоих случаях предшественником в его образовании является 3-дезоксигексозон, но в первом случае он синтезируется в результате протекания реакций Майяра, которые начинаются с взаимодействия аминокислот и гексоз, в то время как при карамелизации сахаров 3-дезоксигексозон образуется из гексоз при их дегидратации.

5-метилфурфурол характеризуется низким, по сравнению с фурфуролом, порогом восприятия — 17 мкг/л. В настоящее время на это соединение обращают особое внимание не только при прогнозировании стойкости пива, но и соков и других продуктов, в состав которых входят сахара и аминокислоты.

Установлено, что пиво, которое содержит 5-метилфурфуrolа 10 мкг/л имеет стойкость не менее 6 мес. В связи с важностью данного соединения также изучили влияние режимов затириания, приведенных выше, на концентрацию 5-метилфурфуrolа в свежем и состаренном напитке. Данные экспериментов, приведенные на рис. 4 и 5 свидетельствуют о том, что во всех вариантах полученное пиво может храниться в течение 6 мес. без появления карамельного запаха и запаха хлеба. Не установлено зависимости между образованием 5-метилфурфуrolа и фурфуrolа, но при этом обнаружено, что меньше всего образуется 5-метилфурфуrolа при подкислении промывных вод молочной кислотой. Данный факт объяснить пока не удастся.

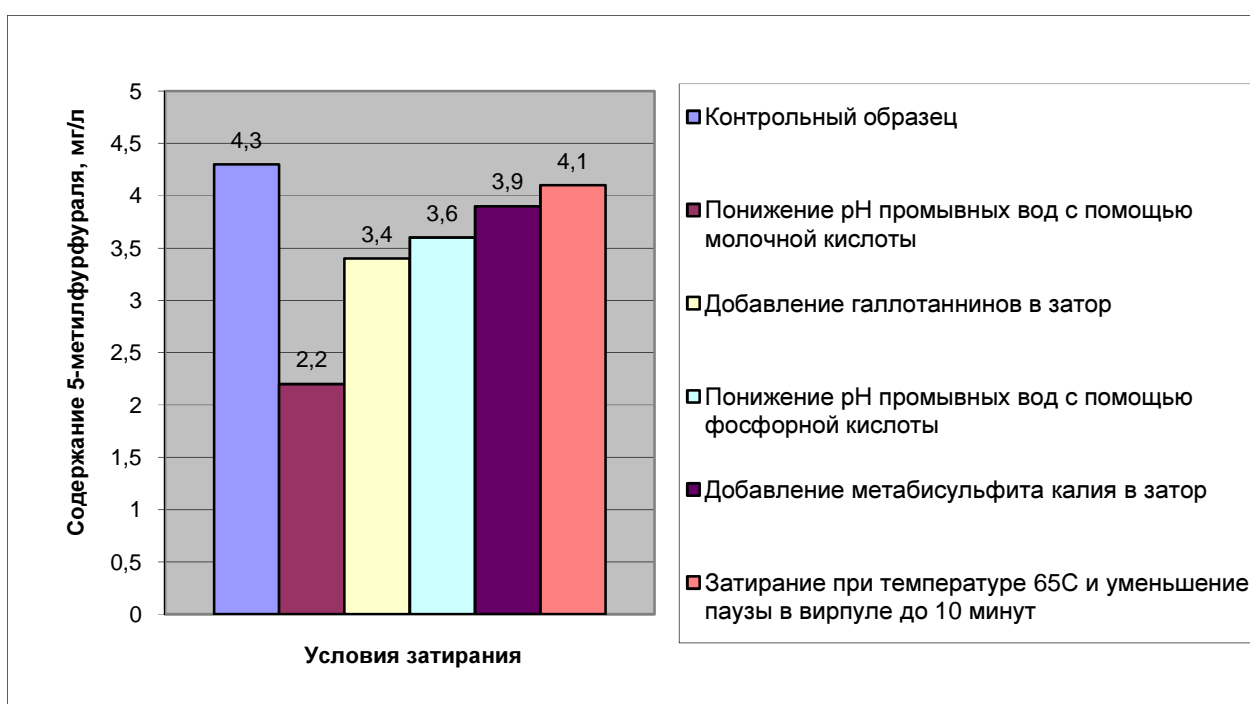


Рис. 4. Содержания 5-метилфурфуrolа в свежем пиве при использовании разных режимах затириания.

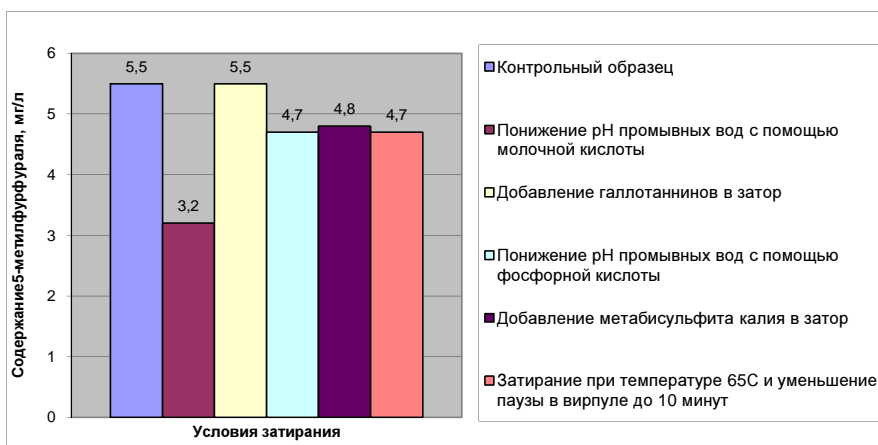


Рис. 5. Содержание 5-метилфурфура в искусственно состаренном пиве при разных условиях затираания.

Также в лаборатории ОАО «Пивоваренная компания «Балтика» была проведена дегустация свежих и искусственно состаренных образцов пива. Результаты дегустации приведены в таблице №3. Образцы оценивались профессиональной дегустационной комиссией «Danbrew». Общая оценка восприятия образца пива основывается на наборе специфических правил и учитывает наличие или отсутствие посторонних ароматов. Общая оценка восприятия пива оценивалась по 9 балльной шкале. Интенсивность каждого аромата оценивалась по трехбалльной шкале.

В свежем образце наиболее удачным был признан способ понижения pH промывных вод с помощью классической для пивоварения технологии использования молочной кислоты (второй вариант), практически не уступает ему способ изменения режима затираания и осаждения взвесей (шестой вариант).

Что же касается оценки состаренного пива, то здесь предпочтение наоборот отдано шестому образцу.

Таблица 3. Результаты дегустации образцов пива.

<i>Дегустационная оценка</i>	<i>Режим приготовления сусла</i>					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Общая оценка свежего образца	5.7	6.1	5.4	6.0	5.5	6.0
Общая оценка состаренного образца	4.3	5.4	4.9	4.3	4.4	5.5
Окисленные тона в свежем образце	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
Бумажные тона в свежем образце	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0
Окисленные тона в состаренном образце	1.3	0.6	1.2	1.4	1.3	0.6
Бумажные тона в состаренном образце	0.9	0.7	0.7	1.2	1.0	0.7

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- для снижения в пиве концентрации 2-фурфурола следует исключить при затирании цитолитическую и протеолитическую паузы и сократить время пребывания сусла в вирпуле до 10мин;
- содержание в пиве 5-метилфурфурола не зависит от режима затирания.

Список литературы

1. Дедегкаев А.Т., Афонин Д.В., Меледина Т.В., Соболев В.В. Влияние режимов затирания солода на содержание транс-2-ноненаля в пиве. IX международная конференция СПбГУНиПТ, 25–27 ноября 2009 г.
2. Ермолаев С.В., Кочеткова А.А. Формирование красящих веществ в пивоваренном солоде. Пиво и напитки, 2007, №6. — с.6–8.
3. Келер П., Кроттенталер М, Кесслер М., и др. Исследование инфузионного и декокционного способов затирания. Brauwelt. Мир пива 2005, 4. — с. 14–23.
4. Кантельберг Б. Внутренний кипятыльник — работает сам. Мир пива, 2006, 1. С. 34–37
5. Нарцисс Л.: Пивоварение. Т.1. Технология солодоращения Л. Нарцисс; перевод с нем. Под общ. ред. Г.А. Ермолаевой и Е.Ф. Шаненко. — СПб.: Профессия, 2007. — с. 584.
6. Нарцисс Л.. Пивоварение. Т.II. Технология приготовления сусла. 7-е изд., НПО «Элевар», 1992. — с. 349

7. Шавел Я., Пазоурек К. Пиво и жизнь Определение 5-гидрокси-метил-фуруфурола с помощью проточного анализатора 2002, №4(33) с. 18–20
8. Шавел Я., Здвихалова Д. Роль аминокислот и высших спиртов при неферментативном окислении пива.
9. Ян Яноушек, Г.Басаржова. Влияние туннельной пастеризации на сенсорную стабильность пива. Влияние температуры пастеризации Пиво и жизнь, 2002, №4(33) с. У11-Х1.]
10. Guido L.F., Rodrigues P.G., Rodrigues J.A. et al., The impact of physiological condition of pitching yeast on beer flavor stability: an industrial approach. Food Chemistry, 2004, 33, — p. 1–5.
11. Madigan D., Perez A., Clements M. Furanic aldehyde analysis by HPLC as a method to determine heat-induced flavor damage to beer. J.of the Amer.Soc.Brewing Chem, 1998, № 56. — p. 146–151.
12. Thalacer R., Bahri G., Silwar R. Bildung von aldehyden durch lipidoxidation und deren bedeutung als “off-flavour” — komponenten in bier // Proceeding EBC Congress. Berlin. 1979. — p. 27–41.
13. O’Brien J., Nurwtein H.E. Crabbe M.J.C. Ames J.M. The Maillard reaction in foods and medicina 1. vyd. The royal society of chemistry. Cambridge. UK, 1998.

Factors governing the content of some heterocyclic compounds in beer

Dedegkayev A.T., Batashov B.E.

JSC Baltika Breweries

Sobolev V.V.

Saint-Petersburg State University of Refrigeration
and Food Engineering

To reduce forming of heterocyclic aldehydes that adversely affect beer taste stability during aging six samples of beer were experimentally made, various technologies of producing wort being used. The content of 2-furfurol and 5-metylfurfurol was measured before and after artificial aging. The most effective method turned to be when malt mashing started at 650°C, while the pause in the whirlpool was cut from 20 to 10 minutes. It was proved by the degustation evaluation.

Keywords: taste stability, Meyer reaction, heterocyclic aldehydes, 2-furfurol, 5-metylfurfurol.