

**ВПЛИВ РЕЖИМІВ СОЛОДОРАЩЕННЯ НА ВМІСТ  
ДИМЕТИЛСУЛЬФІДУ І ЙОГО ПОПЕРЕДНИКІВ В СОЛОДІ  
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ СОЛОДОРАЩЕННЯ НА СОДЕРЖАНИЕ  
ДИМЕТИЛСУЛЬФИДА И ЕГО ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ В СОЛОДЕ  
INFLUENCE OF MALTING ON THE CONTENT DIMETHYLSULFIDE AND  
HIS PREDECESSORS IN THE MALT**

**Б.В. Роздобудько, Б.І. Хіврич, О.В. Шульга**

**Б.В. Роздобудько; Б.И. Хиврич, Е.В. Шульга,**

**B.V. Rozdobudko, B.I. Hivrich, E.V. Shulga**

**Анотація**

На основі поглибленого теоретичного аналізу встановлено основні механізми утворення та стадії біохімічного синтезу попередників диметилсульфіду в процесі солодоращення ячменю. Проведено аналіз якості солодів різних виробників на вміст диметилсульфіду і його попередників. Встановлено, що зниження вмісту попередників диметилсульфіду в солоді досягається в основному за рахунок високих температур сушіння свіжопророслого солоду, які обумовлюють значне збільшення значень тіобарбітурового числа і кольору солоду. Підтверджений тісний взаємозв'язок між значенням тіобарбітурового числа і кількістю попередників диметилсульфіду в процесі термічної обробки солоду. Експериментально показано, що низькі температури пророщування знижують концентрацію попередників диметилсульфіду в свіжопророслому солоді приблизно на 14%. Встановлено, що для пивоварних сортів ячменю з використанням низьких температур солодоращення, а також сушіння свіжопророслого солоду в межах температур від 80 °С до 85 °С, можна домогтися прийняттого для пивоваріння вмісту попередників диметилсульфіду і значення тіобарбітурового числа.

## Аннотация

На основе углубленного теоретического анализа установлены основные механизмы образования и стадии биохимического синтеза предшественников диметилсульфида в процессе солодоращения ячменя. Проведено анализ качества солодов различных производителей на содержание диметилсульфида и его предшественников. Установлено, что снижение содержания предшественников диметилсульфида в солоде достигается в основном за счет высоких температур сушки свежепросоженного солода, которые обуславливают значительное увеличение значений тиобарбитурового числа и цвета солода. Подтверждена тесная взаимосвязь между значением тиобарбитурового числа и количеством предшественников диметилсульфида в процессе термической обработки солода. Экспериментально показано, что низкие температуры проращивания снижают концентрацию предшественников диметилсульфида в свежепросоженном солоде приблизительно на 14 %. Установлено, что для пивоварных сортов ячменя с использованием низких температур солодоращения, а также сушки свежепросоженного солода в пределах температур от 80 °С до 85 °С, можно добиться приемлемого для пивоварения содержания предшественников диметилсульфида и значения тиобарбитурового числа.

## ANNOTATION

On the basis of in-depth theoretical analysis established the basic mechanisms of the formation stage and biochemical synthesis of precursors of DMS in the process of malting barley. It is carried out the malts quality analysis from different manufacturers on the content and his predecessors. Found that reduction of dimethyl sulfide precursor in malt is achieved mainly due to the high temperature drying malt , which give rise to a significant increase in the index values and the number and value of color of malt. The close interrelation between value of an index of thiobarbituric number and number of predecessors DMS in the course of heat treatment of malt is confirmed. Experimentally shown that the low temperature germination reduce the concentration of dimethyl sulfide precursor in freshgrowing malt approximately 14%. Found that for brewing barley varieties using low temperatures malting and

malt drying the temperature range from 80 °C to 85 °C, it is possible to achieve an acceptable content for brewing predecessors DMS and index values thiobarbituric number .

**Ключові слова:** ячмінь, солодоращення, диметилсульфід. Попередники диметилсульфіду, тіобарбітурове число.

**Ключевые слова:** ячмень, солодоращение, диметилсульфид, предшественники диметилсульфида, тиобарбитуровое число.

**Keywords:** barley, malting, dimethyl sulfide, dimethyl sulfide precursors, thiobarbituric number.

Диметилсульфид (ДМС) является одним из важнейших серосодержащих ароматических соединений в пиве [1-4]. При концентрациях вышних порога ощущения (30-45 мкг/дм<sup>3</sup>) в пиве ДМС формирует вкус и аромат «вареной кукурузы».

Основной предшественник ДМС (ДМС-П) – S-метилметионин (SMM), синтезируется из метионина вследствие биохимических процессов проращивания зерна и переходит из солода в пиво. Количество ДМС-П в солоде в значительной степени зависит от химического состава сырья, режимов солодоращения, и прежде всего – температуры. Это вещество в пивоварении контролируется в солоде и сусле. Отмечают [3,4], что недостаточное расщепление ДМС-П и удаления ДМС при солодоращении практически невозможно исправить на технологических стадиях производства пива, поэтому стремятся к тому, чтобы содержание ДМС-П в солоде составляло не более 5 мг/кг [3]. Кроме этого, содержание ДМС-П в готовом солоде необходимо рассматривать во взаимосвязи со значением тиобарбитурового числа (ТБЧ), которое отражает количество продуктов реакции Майера и других органических веществ, образующихся в солоде при сушке. Рекомендуемое значение ТБЧ для светлых сортов солода составляет не более 13 единиц [3,5].

Целью работы является на основе теоретических и экспериментальных исследований установить механизмы и закономерности изменения ДМС и его предшественников на различных технологических стадиях производства солода, а также проанализировать содержание этих соединений в солодах украинского производителя.

Механизм образования происходит при биохимических процессах синтеза новых веществ, которые основаны в растениях на процессах ферментативного метилирования. SMM является одним из побочных веществ в биохимическом цикле образования из метионина S-аденозилметионина (SAM) – соединения, которое является активным донором метильных групп в реакциях ферментативного метилирования [6].

На первой стадии цикла образования SAM (рис.1) происходит ферментативная реакция метионина с богатым на энергию аденозилтрифосфатом (АТФ) под действием фермента метионинаденозилтрансферазы, в результате которой образуется SAM.

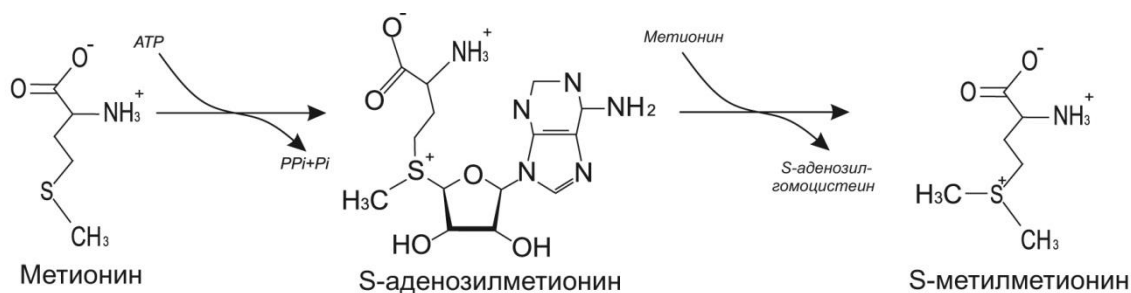


Рис.1. Схема биохимического синтеза SMM [7]:

*ATP - аденозинтрифосфат; PPi - неорганический пирофосфат; Pi - неорганический фосфат.*

На второй стадии цикла происходит реакция переноса метильной группы  $\text{CH}_3$  с S-аденозилметионина на метионин под действием особого фермента S-аденозилметионинтрансферазы с образованием SMM и S-аденозилгомоцистеина, который в дальнейшем участвует в восстановлении метионина [7].

S-метилметионин в небольшом количестве уже может присутствовать в ячмене, а его концентрация зависит от сорта, почвенно-климатических условий выращивания и срока хранения зерна [5].

Важной, с точки зрения накопления ДМС в готовом солоде, является реакция термического расщепления SMM с образованием ДМС и гомосерина, которая происходит во время сушки свежепроросшего солода (рис.2).

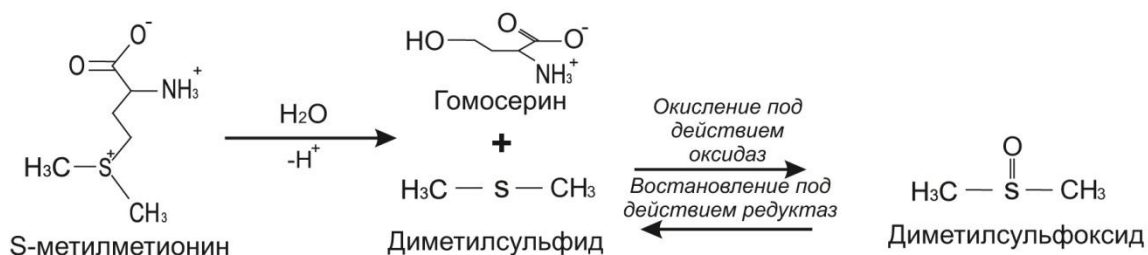


Рис.2. Схема реакции термического расщепления SMM [7].

В дальнейшем часть ДМС может окисляться и превращаться в диметилсульфоксид (ДМСО), а под действием диметилсульфидредуктазы микроорганизмов снова частично восстанавливаться в ДМС. Таким образом, в готовом солоде, который используют для производства пива, содержится в основном SMM и в определенных количествах ДМСО и ДМС.

На первом этапе работы были проведены экспериментальные исследования по определению концентраций ДМС и его предшественников в ячмене и солоде украинских производителей. Образцы ячменя и солода, изготовленного из него, отбирали на трех солодовых предприятиях Украины. Содержание ДМС и его предшественников определяли на газохроматографическом анализаторе фирмы Perkin Elmer (США) по методике МЕВАК [8]. Значение ТБЧ и цвет солода определяли спектрофотометрическим методом [8,9]. Сравнительную оценку исследуемых образцов на содержание в зерне и солоде ДМС-П, ДМС в пересчете на сухое вещество (СВ), значения показателей ТБЧ и цвета приведены в табл.1.

Данные исследований показали, что содержание ДМС-П в солоде колеблется в широких пределах от 2,03 до 6,63 мг/кг солода, что очевидно

связано как с сортовыми особенностями ячменя, так и с технологическими режимами солодоращения.

Таблица 1

Сравнительная оценка исследуемых показателей качества ячменя и солода

Завод производи- тель солода	Сорт ячменя	Концентрация ДМС- П, мг/кг на СВ		Конце- нтрация ДМС в солоде, мг/кг на СВ	Значе- ние ТБЧ в солоде, ед.	Цвет конгресс- ного сусла, ед. ЕВС
		в ячмене	в солоде			
А	«Командор»	0,36	2,03	0,56	17,6	6,6
	«Себастьян»	0,46	3,45	0,48	16,2	6,4
	«Винтльмант»	0,61	4,39	0,40	12,8	5,4
	«Себастьян»	0,69	6,63	1,34	11,2	5,0
Б	«Себастьян»	0,51	4,05	1,42	12,5	5,2
В	«Себастьян»	0,43	2,95	0,72	14,6	6,2

Если проанализировать солод изготовленный из сортов ячменя «Командор», «Себастьян», «Винтльмант» завода А, то можно отметить следующую зависимость: чем больше предшественников ДМС в зерне, тем больше их количество будет и в солоде. Вместе с тем завод А производит два типа солода из ячменя сорта «Себастьян», в которых концентрации ДМС-П отличаются почти вдвое. Очевидно, это можно объяснить различными температурами сушки солода исходя из значений ТБЧ и цвета, которые увеличиваются при высоких температурах сушки. Также следует обратить внимание на различные концентрации ДМС в солоде. Очевидно, это связано с разной скоростью сушильного агента и толщиной слоя солода, потому что при увеличении толщины слоя солода и с уменьшением скорости сушильного агента удаления ДМС может замедлиться [5].

Итак, анализ качества солода различных производителей показал, что ДМС-П и ТБЧ в исследуемых образцах не всегда соответствуют рекомендуемым нормам Европейской пивоваренной конвенции. Поэтому необходимо более детально исследовать и проанализировать возможность

сбалансирования концентраций ДМС-П в зависимости от других важных показателей качества солода, учитывая качественные показатели ячменя и технологические режимы солодоращения.

Для определения влияния температуры солодоращения на содержание ДМС-П в солоде был выбран распространенный в Украине пивоваренный сорт ячменя «Себастьян», выращенный в 2013 году, с содержанием ДМС-П в зерна 0,63 мг/кг на СВ. Другие физико-химические показатели соответствовали второму классу ячменя, в соответствии ДСТУ 3769. Проращивание двух образцов зерна осуществляли в лабораторных условиях при температурах от 14 °С до 15 °С и от 17 до 18 °С в течение шести суток. Свежепроросший солод подсушивали при температуре от 45 до 65 °С в течение 10 часов. Динамика изменения концентрации ДМС и его предшественников приведены на рис.3.

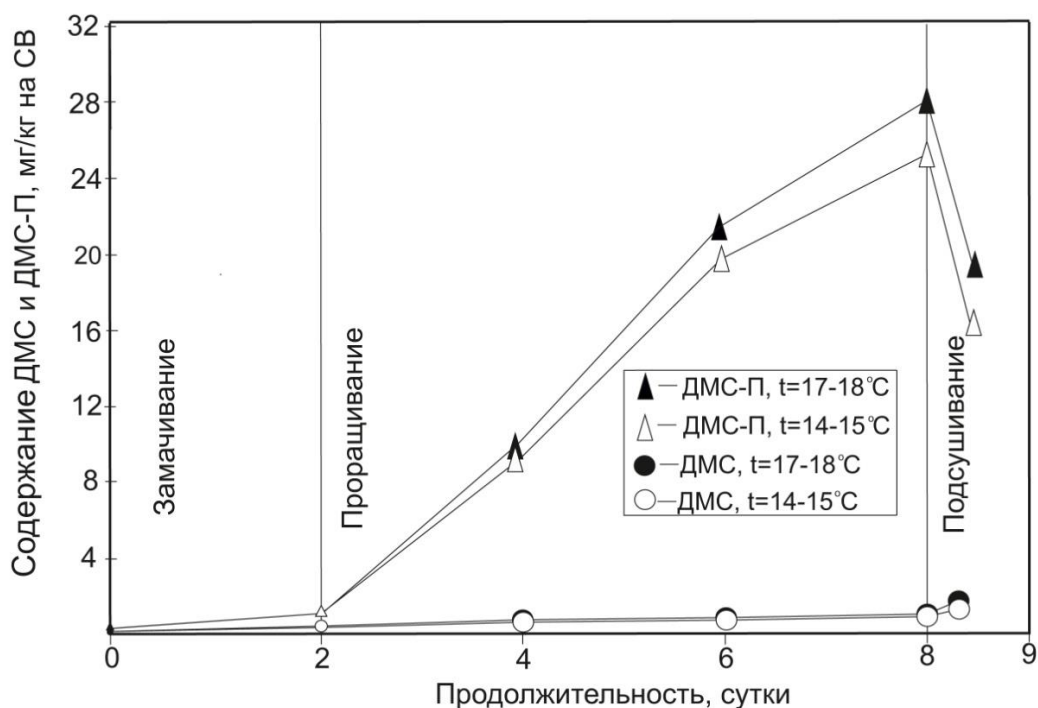


Рис.3. Динамика содержания ДМС и ДМС-П при солодоращении ячменя.

Как видно из графика ДМС-П начинает синтезироваться уже на стадии замачивания ячменя. В конце замачивания его содержание увеличивается по сравнению с зерном ячменя примерно на 10,5 %. На стадии проращивания концентрация ДМС-П в прорастающих зернах начинает интенсивно увеличиваться. Наибольшая скорость накопления приходится на 3-5 сутки проращивания зерна, когда, как известно [5], происходит интенсивный синтез

ферментов и накопления  $\alpha$ -аминного азота в солоде. На шестые сутки проращивания интенсивность накопления ДМС-П уменьшается, что очевидно связано с замедлением процессов белкового обмена веществ в цикле образования S-аденозилметионина с метионина. В конце процесса проращивания содержание ДМС-П в свежепророслом солоде выращенном при температурах от 17°C до 18 °C составил 29,5 мг/кг на СВ, а в солоде с низкой температурой проращивания (от 14°C до 15 °C) примерно на 14% меньше. В процессе подсушивания содержание ДМС-П в солоде изготовленном при высокой температуре проращивания составило 18,2 мг/кг на СВ, а в солоде изготовленном при низкой температуре проращивания составлял 16 мг/кг на СВ, то есть примерно на 12% меньше.

Сам же ДМС, несмотря на низкие значения температуры проращивания, также в незначительном количестве начинает образовываться уже в конце замачивания и при проращивании находится практически на неизменном уровне в пределах 0,6-0,9 мг/кг на СВ. В процессе подсушивания количество ДМС несколько увеличивается, что связано, очевидно, с незначительным преобразованием его предшественников при низкой температуре подсушивания.

Как известно [1,3,4,6], степень образования и удаления ДМС зависит от температуры сушки и чем она будет выше, тем больше будет образовываться ДМС, и еще большее его количество будет удаляться из солода, а количество ДМС-П в солоде будет уменьшаться. То есть деградацию ДМС-П можно ускорить двумя путями: увеличением времени сушки или увеличением температуры сушильного агента.

Поэтому следующим этапом в проведении экспериментальных исследований было определение влияния температуры сушки на содержание ДМС-П, значение ТБЧ и цвета солода. Для этого отбирали по три образца солода, изготовленных при различных температурах проращивания, которые высушивали в течение 4,5 ч при температурах 75 °C , 80 °C и 85 °C. Результаты опытов приведены в табл.2.



Таблица 2

Изменение концентрации ДМС-П, значение ТБЧ, а также цвета в зависимости от температуры проращивания и сушки солода

Показатель	Температура сушки, °С					
	75		80		85	
	Температура проращивания, °С					
	14-15	17-18	14-15	17-18	14-15	17-18
Содержание ДМС-П, мг/кг	12,5	14,3	9,1	10,7	4,5	5,7
Значения ТБЧ, ед.	7,4	7,6	10,3	10,7	13,0	13,6
Цвет конгрессного сула, ед. ЕВС	3,1	3,1	3,5	3,6	4,5	4,6

Данные таблицы показывают, что высокие температуры проращивания обуславливают более высокие значения ДМС-П, показателя ТБЧ и цвета солода. На содержание ДМС-П и значение ТБЧ в готовом солоде больше всего влияет температура сушки. В пределах температур от 75 °С до 85 °С при увеличении температуры сушки на каждые 5 °С значение ТБЧ увеличивается в среднем на 3 ед. При температуре сушки 85 °С в течение 4,5 ч значение ТБЧ превышает рекомендуемые значения. Содержание ДМС-П при увеличении температуры от 75 °С до 80 °С уменьшается в среднем на 3,5 мг/кг, а при увеличении температуры от 80 °С до 85 °С – в среднем на 5 мг/кг и составляет при температуре сушки 85 °С для различных температур проращивания в среднем 5,1 мг/кг. Следует обратить внимание, что при температуре проращивания от 14 °С до 15 °С концентрация ДМС-П составляет 4,5 мг/кг, а при температуре от 16 °С до 17 °С – 5,7 мг/кг, что превышает рекомендуемые нормы. И так, температура проращивания позволяет в определенной степени регулировать концентрацию ДМС-П в солоде. На цвет солода температура проращивания практически не влияет, и в основном он зависит только от температуры сушки. При температуре сушки 85 °С значение цвета составляло в среднем 4,55 ед. ЕВС.

На основе проведенных исследований можно сделать главные выводы:

1. Синтез, как основного предшественника ДМС в солоде, зависит от интенсивности процессов ферментативного метилирования в биохимическом цикле образования из метионина S-аденозилметионина.
2. Анализ качества солода различных производителей показал, что снижение концентрации ДМС-П в солоде достигается преимущественно за счет высоких температурных режимов сушки свежепророслого солода, что обуславливает повышение тепловой нагрузки на солод, увеличение значения ТБЧ и цвета.
3. Учитывая качество сырья, технологические режимы проращивания и сушки солода можно обеспечить сбалансирование концентраций ДМС-П, значений ТБЧ и цвета в готовом солоде.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. *Back, W.* Ausgewählte Kapitel der Brauereitechnologie / W. Back – Nürnberg: Hans Carl-Fachverlag, 2008. – 392 S.
2. *Annemüller, G.* Gärung und Reifung des Bieres / G. Annemüller, Hans-J. Manger. – Berlin: VLB-Fachbücher, 2013. – 872 S.
3. *Кунце, В.* Технология солода и пива / В. Кунце; пер. с нем. Г. Даркова, А. Куреленкова. – СПб.: Профессия, 2009. – 1064 с.
4. *Меледина, Т.В.* Качество пива: стабильность вкуса и аромата, коллоидная стойкость, дегустация // Т.В. Меледина, А.Т. Дедегкаев, Д.В. Афонин. – СПб.: ИД «Профессия», 2011. – 220 с.
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. – 584 с.
6. *Кретович, В. Л.* Биохимия растений. 2-е изд., перераб. и доп / В. Л. Кретович. – М.: Высшая школа, 1986. – 503 с.
7. *Mikulikova, R.* Studium vybraných tzpů sirných látek v pivu a pivovarských surovinách : dizz.. RNDr / Mikulikova R. – Brno, 2010. – 111 s.
8. *MEBAK.* Sudwerkcontrorolle, Würze, Bier, Biermischgetränke und AfG. Band II. – Freising: Weihenstephan, 2002. – 322 S.

9. *Ермолаева, Г.А.* Справочник работника лаборатории пивоваренного предприятия / Г.А. Ермолаева. – СПб.: Профессия, 2004. – 536 с.

## **КАФЕДРА БІОТЕХНОЛОГІЇ ПРОДУКТІВ БРОДІННЯ І ВИНОРІБСТВА**

Роздобудько Б. В. Влияние режимов солодоращения на содержание диметилсульфида и его предшественников в солоде / Б. В. Роздобудько, Б. И. Хиврич, Е. В. Шульга // Пиво и напитки. – 2014. – №4. – С. 50 – 53.