

**ТЕХНОЛОГІЧНІ І ТЕХНІЧНІ АСПЕКТИ УТВОРЕННЯ
ДИМЕТИЛСУЛЬФІДУ В ПИВІ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ОБРАЗОВАНИЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФИДА В ПИВЕ
TECHNOLOGICAL AND TECHNICAL ASPECTS OF EDUCATION
DIMETHYL SULFIDE IN BEER**

Б. В. Роздобудько, Б. І. Хіврич

Б. В. Роздобудько, Б. И. Хиврич

B. V. Rozdobudko, B. I. Hivrich

Анотація

В роботі проведено дослідження даних літератури з питань основних властивостей, механізмів утворення і накопичення диметилсульфіду в солоді та пиві з його попередників, а також встановлення технологічних режимів, які впливають на вміст його в пиві.

Визначено послідовність біохімічних процесів синтезу основних попередників диметилсульфіду в пиві – S-метилметіоніну і диметилсульфоксиду із метіоніну на стадіях солодоращення ячменю і сушіння свіжопророслого солоду.

Встановлено технологічні режими інтенсивної деградації попередників у вільний диметилсульфід та способи зменшення його в пиві.

Аннотация

В работе проведено исследование данных литературы по вопросам основных свойств, механизмов образования и накопления диметилсульфида в солоде и пиве из его предшественников, а также определены технологические режимы, которые влияют на содержание его в пиве.

Определена последовательность биохимических процессов синтеза основных предшественников диметилсульфида в пиве – S-метилметионин и

диметилсульфоксида с метионина на стадиях солодоращения ячменя и сушки свежепроросшего солода.

Установлены технологические режимы интенсивной деградации предшественников в свободный диметилсульфид и способы уменьшения его в пиве.

Abstract

In this paper, a study of the literature on the basic properties and mechanisms of formation and accumulation of dimethyl sulfide in malt and beer with its main predecessors, as well as establishing technological conditions that influence its content in beer.

The sequence of biochemical processes of synthesis of the major precursors of dimethyl sulfide in beer – S-methylmethionine and dimethyl sulfoxide and methionine in the stages making malt.

Established technology intensive modes of degradation predecessors in free dimethyl sulfide and ways to reduce it in beer.

Ключові слова: пиво, солод, кип'ятіння сусла з хмелем, диметилсульфід, тиобарбітурове число, сірковмісні сполуки.

Ключевые слова: пиво, солод, кипячение сусла с хмелем, диметилсульфид, тиобарбитуровое число, серосодержащие соединения.

Key words: beer, malt, wort boiling with hops, dimethyl sulfide, thiobarbituric number, sulfur compounds.

Важливу роль у формуванні смаку і аромату багатьох продуктів бродильних виробництв відіграють сірковмісні сполуки. Особливо це важливо для таких напоїв як пиво і вино [1]. Це пов'язано з тим, що в сировині, яку використовують для їх виробництва, міститься багато попередників сірковмісних сполук, а технологічні процеси сприяють утворенню і накопиченню летких речовин до концентрацій, що можуть

перевищувати поріг відчуття і надавати неприємний смак та аромат готовому продукту.

Що стосується пива, то деякі сірковмісні сполуки є невід'ємною частиною аромату, а інші, навіть при малих концентраціях, надають небажаний смак та аромат напою і тому вважаються небажаними компонентами – «off-flavour» [2]. Сірковмісні сполуки пива відносять до різних класів хімічних речовин: тіоли (меркаптани) - сірчисті аналоги спиртів, які мають загальну формулу R-SH; органічні сульфіді (тіоефіри) – сірковмісні аналоги ефірів, які мають загальну формули R'-S-R та ін..

Вважають [1-4], що диметилсульфід (ДМС) є однією з найважливіших смако-ароматичних сірковмісних сполук пива. Вперше ДМС був описаний як компонент пива в 1963 р. німецькими вченими Гансеном і Ларсеном [5]. Присутність ДМС у великих концентраціях вважають пороком для більшості сортів пива низового бродіння.

Метою роботи є дослідження даних літератури з питань основних властивостей, механізмів утворення і накопичення диметилсульфіду в солоді та пиві з основних його попередників, а також встановлення технологічних режимів, які впливають на вміст його в готовому продукті.

Диметилсульфід або метилтіометан – органічна сполука з загальною формулою C_2H_6S , найпростіший представник класу тіоефірів. Це летка речовина з температурою кипіння 37,34 °С. За хімічними властивостями ДМС - типовий представник диалкілсульфідів. Легко вступає в реакції з Cl_2 та H_2O_2 , окисляється в диметилсульфоксид (ДМСО) [6].

За класифікацією ЕВС (Європейська пивоварна конвенція) ДМС має індекс смако-ароматичних речовин 0732, які обумовлюють смак «варених овочів» в пиві. Вперше таку назву смаку запропонував в 1995 р. американський фахівець в галузі пивоваріння Хардвік [7]. Поріг його відчуття в пиві становить 30-45 мкг/дм³, а концентрація в напої може коливатися в межах від 10 до 500 мкг/дм³, а в деяких сортах пива і більше. Ця речовина в пивоварінні контролюється в солоді, суслі і готовому пиві. Ряд

зарубіжних публікацій розглядають необхідність зменшення вмісту ДМС в пиві не лише з погляду його негативного впливу на сенсорні показники напою, але й з точки зору можливого негативного впливу на організм людини [8, 9].

Основними шляхами утворення ДМС в пиві вважають хімічну і біохімічну деградацію його попередників – S-метилметіоніну (SMM) і ДМСО, які синтезуються з метіоніну в результаті біохімічних процесів солододорощення ячменю і надходять в пиво переважно із солоду [3, 4].

Кількість ДМС в пиві залежить від трьох основних процесів, які відбуваються у виробництві солоду і пива. Перший – обумовлений ступенем розщеплення SMM (вітамін U) в ДМС під дією тепла (термічна реакція); другий – внаслідок відновлення ДМС із ДМСО під дією ферментів мікроорганізмів; третій процес, найменш значущий, відбувається внаслідок реакції Майєра при розщепленні метіоніну за реакцією Штрекера. Утворені при цьому метіональ і метантіол є попередниками в синтезі ДМС [1, 4].

Механізм біохімічного синтезу SMM із метіоніну полягає в тому, що при пророщуванні ячменю під дією метилтрансфераз (рис. 1), відбувається метилювання карбоксильних груп пектину. Частина карбоксильних груп в залишках галактуранової кислоти, що утворює молекули пектина, метильована. Джерелом метильних груп, які під впливом метилтрансферази переносяться на галактуранову кислоту, являється S-аденозилметіонін [10, 11]. Під дією тепла, переважно під час сушки солоду і кип'ятіння сусла з хмелем, SMM розпадаються на ДМС і гомосерин. Інтенсивний розпад SMM відбувається при температурі вище 60 °С. Частина утвореного ДМС окислюється до ДМСО. Під час зброджування сусла під дією диметилсульфідредуктази дріжджів ДМСО відновлюється до ДМС. Швидкість окислення збільшується з підвищенням температури, а кількість відновленого ДМС залежить від раси дріжджів [3, 4].

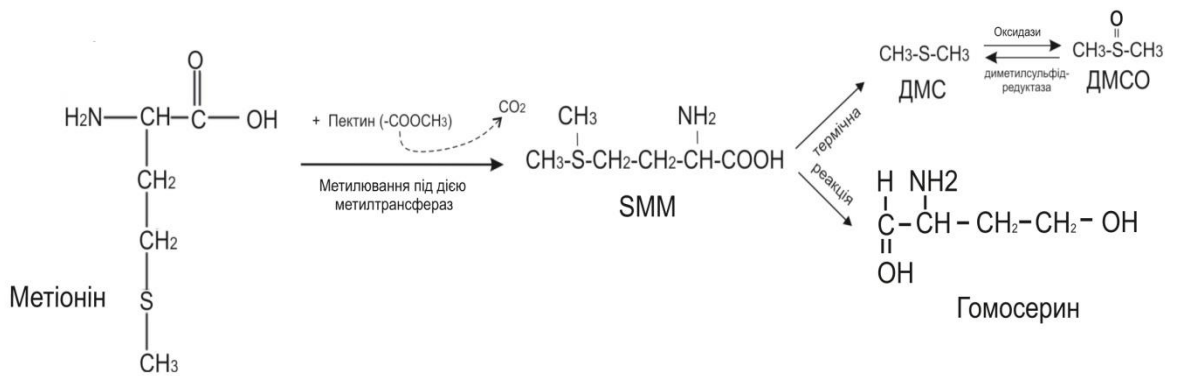


Рис. 1. Схема утворення ДМС в солоді і пиві [1, 11].

Вміст метіоніну в пивоварному ячмені одного й того ж сорту залежно від ґрунтово-кліматичних умов вирощування може коливатися в межах від 2 до 4,5 мг/кг СР [4].

S-метилметіонін в невеликій кількості вже присутній в ячмені, а його концентрація залежить від сорту, ґрунтово-кліматичних умов вирощування і терміну зберігання зерна. Жарке, сухе літо з коротким вегетаційним періодом вирощування ячменю сприяє утворенню в солоді більшої кількості SMM, ніж вологе і холодне літо з тривалим періодом між посівом і збором урожаю. Солод із озимих сортів містить приблизно в 1,5 рази більшу кількість ДМС-П, ніж із ярих [3].

S-метилметіонін починає синтезуватися вже на стадії замочування зерна, а його вміст набуває максимального значення в кінці пророщування. При холодному пророщуванні утворюється менша кількість SMM. В процесі сушіння під дією термічної реакції SMM переходить в ДМС, частина якого випаровується, а кількість SMM зменшується. Сам же ДМС, також в незначній кількості починає утворюватися вже на стадії замочування і під час пророщування знаходиться практично на незмінному рівні. В процесі сушіння його кількість збільшується, тому що накопичення його відбувається інтенсивніше, ніж випаровування. Сумарна кількість ДМС і його попередника – SMM під час сушіння зменшується. Ступінь утворення і видалення ДМС залежить від температури сушіння і чим буде вища температура відсушки, тим більше буде утворюватися ДМС і ще більша його

кількість буде видалятися із солоду, а кількість SMM в солоді буде зменшуватись. Для ефективного перетворення SMM в ДМС більш прийнятним режимом відсушки вважають такий, коли протягом 3 годин сушать при температурі 90 °С, ніж 5,5 годин при температурі 84 °С. Сухий солод з паростками містить в середньому на 1,1 мг/кг більше SMM, ніж товарний солод [3].

Вміст ДМС-П в товарному солоді розглядають у взаємозв'язку з тіобарбітуровим числом (ТБЧ), яке при високій температурі сушки збільшується; в цьому випадку необхідно не переходити певну межу і не змінити стабільність смаку в готовому пиві. ТБЧ – це комплексний показник, який характеризує кількість барвних і смакових компонентів, що утворюються в солоді і суслі під час реакції Майєра. Він повинен бути для світлого солоду не більше 13 [4]. Цей показник в стандарті України на солод світлий пивоварний не регламентується.

Відзначають, що недостатнє розщеплення SMM і видалення ДМС при солододорощенні практично неможливо виправити при кип'ятінні сусла з хмелем в суслотоварильному апараті, тому необхідно прагнути до того, щоб вміст SMM становив не більше 5 мг/кг солоду [4]. Інші автори [2] вважають, що для досягнення низьких значень ДМС в світлому пиві концентрацією СР до 12%, кількість ДМС-П в солоді має бути не більше 4 мг/кг.

В технологічному процесі одержання пива істотний вплив на накопичення ДМС в готовому продукті мають процеси затирання, тривалість перебування сусла у вірпулі, процеси бродіння, фізіолого-біохімічні особливості раси дріжджів, але найбільший вплив на перетворення попередників ДМС і видалення вільного ДМС відіграють процеси кип'ятіння сусла з хмелем [12].

В процесі приготування сусла на стадії його кип'ятіння з хмелем відбувається найінтенсивніше термічне розщеплення SMM у вільний ДМС. Період напіврозпаду його залежить від температури і тривалості кип'ятіння. З підвищенням температури і збільшенням тривалості кип'ятіння він

зменшується. Більша частина вільного ДМС випаровується вже через 30 хв. після початку кип'ятіння (рис. 2). Період напіврозпаду збільшується при вищих значеннях рН в зв'язку з чим значення рН сусла до заданої величини встановлюють лише перед закінченням кип'ятіння [3, 4].

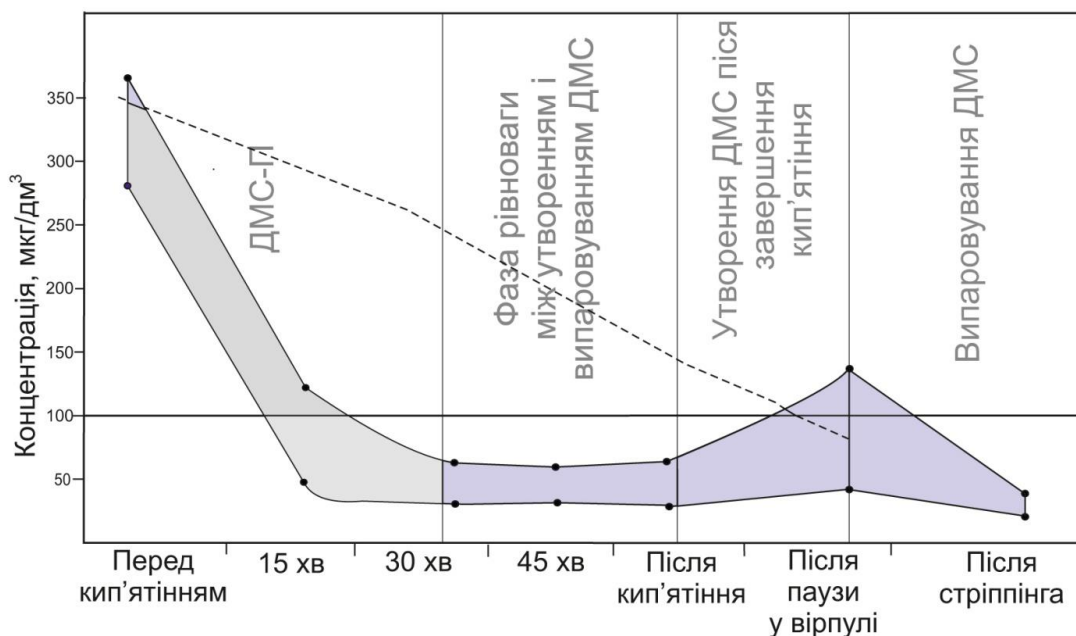


Рис. 2. Зміна мінімальної і максимальної кількості ДМС в суслі при його кип'ятінні і освітленні у вірпулі (штриховою лінією позначено вміст в суслі попередників ДМС) [3].

Встановлено, що різні способи і конструктивні особливості апаратів по різному впливають на процеси видалення вільного ДМС. Так порівняльна оцінка різних систем кип'ятіння сусла з хмелем, а саме: динамічної варки під низьким надлишковим тиском системи Стромболі; системи двофазного кип'ятіння Джет-Стар, а також традиційного кип'ятіння при атмосферному тиску і системи з вакуумним випарюванням сусла показала, що тип системи істотно впливає на процес перетворення і видалення ДМС з сусла. Найефективнішою є система з вакуумним випарюванням сусла, яка забезпечує вміст ДМС в суслі 10 - 20 мкг/дм³. Найменш ефективною є система традиційного кип'ятіння при атмосферному тиску [3,12].

Подальше регулювання розщеплення SMM і накопичення ДМС можливо здійснити на стадії відокремлення білкового осаду у вірпулі. В сучасних

умовах пивоваріння цю проблему вирішують застосуванням проміжних охолоджувачів або стріппінгу (з нім. *stripping* – відгонка з суслу летких фракцій) [3, 13]. В першому випадку сусло охолоджують перед вірпулом в пластинчатому теплообміннику до температури 85 °С. В другому випадку після паузи у вірпулі застосовують тонкоплівчаті випарники, внутрішні кип'ятильники, парові або вакуумні стріппінг-колони. Під час стріппінгу видаляються не лише утворений ДМС, але й більша частина альдегідів Штрекера, які впливають на смакову стабільність пива. При цьому продукти реакції Майяра (наприклад, фурфураль) лишаються в суслі в більш низьких концентраціях, що забезпечує кращу смакову стабільність пива [4].

Під час бродіння ДМС продовжує видалятися з утвореними газами. Із збільшенням температури бродіння ефект вимивання ДМС збільшується, але уповільнюється шпунтованим тиском. Дріжджі також утворюють невелику кількість ДМС внаслідок присутнього в них ферменту метіонінсульфоксидредуктази, який каталізує перетворення ДМСО в ДМС. Відомі штами дріжджів, в яких відсутній ген, що контролює утворення ДМС, тому вони його не синтезують [14].

Таким чином, ДМС в готовому пиві в основному визначається його вмістом в початковому суслі. Менша тривалість кип'ятіння і низьке термічне навантаження дають кращу смакову стабільність пива. Встановлено, що в процесі зберігання пива ДМС не утворюється.

Одним із ефективних способів зменшення кількості ДМС в пиві є заміна світлого солоду несолодженими зернопродуктами і мальтозним сиропом. Встановлено [12], що заміна солоду мальтозним сиропом в кількості до 30 % призводить до зменшення ДМС в пиві на 20-40 %, залежно від системи кип'ятіння сусла з хмелем. Більш висока концентрація в суслі сиропу призводить до зменшення бродильної активності дріжджів в наслідок недостаті у суслі азотних речовин.

Висновки. Кількість ДМС в пиві залежить переважно від кількості в солоді основних його попередників – SMM і ДМСО, які утворюються із метіоніну в процесах солодоращення ячменю.

1. В технологічному процесі одержання пива найбільше впливають на накопичення ДМС в готовому продукті режими кип'ятіння сусла з хмелем і відокремлення білкового осаду, а із ДМСО – раса дріжджів і режими зброджування сусла.
2. Регулювання концентрації ДМС повинно розглядатися залежно від величини тіобарбітурового числа, яке впливає на формування смакового профілю пива.
3. Ефективним способом регулювання кількості ДМС в пиві є використання в рецептурі заміників солоду, які не містять попередників ДМС або містять їх в незначних кількостях, а саме мальтозний сироп і несолоджені зернопродукти.

Список використаної літератури:

1. S. Landaud. Formation of volatile sulfur compounds and metabolism of methionine and other sulfur compounds in fermented food / S. Landaud, S. Helinck, P. Bonnarme // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2008. – № 77. – S. 1191-1205.
2. 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. – ISBN 978-5-904757-16-8.
3. Кунце В. Технология солода и пива / В. Кунце, Х. Мангер; перевод с 9-го немецкого издания 2007. – Г. Даркова, А. Куреленков. – СПб. : Профессия, 2009. – 1064 с. – ISBN 978-5-93913-162-9.
4. 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. – ISBN 978-5-93913-118-2.

5. Larsen B. Gaschromatographische Untersuchungen über die Geschmacksstabilität von Bier / B. Ahrenst-Larsen, H. Hansen // Brauwissenschaft. – 1963. – №16 (10). – S.393-397.
6. Вікіпедія – вільна енциклопедія [Електронний ресурс]. – Режим доступу : uk.wikipedia.org/wiki/Диметилсульфід
7. Hardwick W. Handbook of Brewing / W. Hardwick. – New York: Ins. Marcel Dekker, 1995. – 715 p.
8. Вишняков И. Г. Безопасность пива и пути снижения содержания ДМС / И. Г Вишняков, О. Б. Иванченко // Пиво и напитки. – 2007. – № 6. – С. 25 – 27.
9. Attenuation of DNA polymerase β -dependent base excision repair and increased DMS-induced mutagenicity in aged mice / D. Cobelof, J. Raffoul, S. Yanamadala, C. Ganir [and others.] // Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis. – 2002. – № 1-2. – P. 135 – 145.
10. Кретович В. Л. Биохимия растений. 2-е изд., перераб. и доп / В. Л. Кретович. – М. : Высшая школа, 1986. – 503 с.
11. Mikulikova R. Studium vybraných tzpů sirných látek v pivu a pivovarských surovinách : diz. RNDr / Mikulikova R. – Brno, 2010. – 111 S.
12. Вишняков И. Г. Повышение стабильности светлого пива путем регулирования серосодержащих компонентов : автореф. дисс. на соискание учен. степени канд. техн. наук : спец. 05.18.07 «Биотехнология пищевых продуктов» / Вишняков Игорь Григорьевич ; гос. ун-т низкотемпературных и пищевых технологий. – СПб, 2009. – 15 с.
13. Производство, розлив и упаковка напитков. Немецко-русский специализированный словарь = Getränketechnologie, Abfüll- und Verpackungstechnik. Deutsch-Russisches Fachwörterbuch : [E. Lengwenat]. – Nürnberg : Carl, Hans, Fachverlag, 2006. –360 s. – ISBN – 978-3-418-00809-7.

14. Hansen J. Inactivation of MXR1 Abolishes Formation of Dimethyl Sulfide from Dimethyl Sulfoxide in *Saccharomyces cerevisiae* / J. Hansen // Appl. Environ Microbiol. – September 1999. – № 65 (9). – P. 3915 – 3919.

**КАФЕДРА БІОТЕХНОЛОГІЇ ПРОДУКТІВ БРОДІННЯ І
ВИНОРОБСТВА**

Роздобудько Б. В. Технологічні і технічні аспекти утворення диметилсульфіду в пиві / Б. В. Роздобудько, Б. І. Хіврич // Наукові праці НУХТ. – 2014. – Т. 20 – №1 – С. 181 – 187.