

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

**Навчально-науковий інститут харчових технологій**  
**Кафедра біотехнології продуктів бродіння і виноробства**

«До захисту в ЕК»

Директор ННІХТ

\_\_\_\_\_ Оксана КОЧУБЕЙ-ЛИТВИНЕНКО  
(підпис)

«   » лютого 2023 р.

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри БПБВ

\_\_\_\_\_ Анатолій КУЦ  
(підпис)

«   » лютого 2023 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА**  
**НА ЗДОБУТТЯ ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТРА**  
із спеціальності **181 «Харчові технології»**  
освітньо-професійної програми – Технології продуктів бродіння і  
виноробства

на тему: **«Обґрунтування і вибір раціональної технології охмелення  
пивного сусла»**

Виконала: здобувач 2 курсу,  
групи ЗТБ-2-1М

Максян Альона Григорівна  
(прізвище, ім'я, по батькові)

Керівник

Мукоїд Роман Миколайович  
(прізвище, ім'я, по батькові)

\_\_\_\_\_ (підпис)

Рецензент

Камбулова Юлія Вікторівна  
(прізвище та ініціали)

\_\_\_\_\_ (підпис)

Я, як здобувачка Національного університету харчових технологій, розумію і підтримую політику університету з академічної доброчесності. Я не надавала і не одержувала недозволеної допомоги під час підготовки цієї роботи. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_ Альона МАКСЯН  
(підпис)

**Київ – 2023 р.**

# НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Навчально-науковий інститут харчових технологій

Кафедра біотехнології продуктів бродіння та виноробства

Освітній ступінь – магістр

Спеціальність – 181 «Харчові технології»

Освітньо-професійна програма – «Технології продуктів бродіння і виноробства»

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Завідувач кафедри біотехнології  
продуктів бродіння і виноробства

\_\_\_\_\_ Анатолій КУЦ

31 серпня 2022 року

## **З А В Д А Н Н Я** **НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ** **Максян Альона Григорівна**

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи: «Обґрунтування і вибір раціональної технології охмелення пивного сусла»

Керівник роботи Мукоїд Р.М., к.т.н., доц.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від 31 жовтня 2022 року № 775-КС

2. Строк подання роботи 01 лютого 2023 р.

3. Вихідні дані до роботи \_\_\_\_\_

1. Матеріали, зібрані під час переддипломної практики

2. Методичні рекомендації до виконання магістерських робіт

3. Дослідити вплив різних способів охмелення на технологію виробництва пива.

4. Розробити рецептури нових сортів пива із використанням різних типів хмелю.

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Титульний аркуш. Завдання на роботу. Анотація. Зміст. Вступ. 1. Хміль як незамінна сировина у технології виробництва пива (аналітичний огляд літератури). 2. Матеріали, методика та методи досліджень. 3. Дослідження процесу перетворення основних речовин хмелю під час кип'ятіння сусла(експериментальна частина). 4. Оптимізація технологічного процесу. 5. Розрахунок соціально-економічної ефективності. 6. Охорона праці. 7. Цивільний захист. Загальні висновки. Список використаної літератури.

Додатки

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

Таблиці з результатами досліджень –9

Графіки з результатами досліджень –4

## 6. Консультанти розділів магістерської роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада Консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв

7. Дата видачі завдання 31 серпня 2022 року

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/П	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Літературний пошук та підготовка аналітичного огляду за темою дослідження	13.10.22-29.10.22	<b>Виконано</b>
2.	Складання планів експериментів, організація робочого місця, підбір і опанування методиками визначення показників якості та статистичної обробки отриманих результатів	30.10.22-4.11.22	<b>Виконано</b>
	<b>1-а атестація</b>	<b>5.11.2022</b>	<b>Виконано</b>
3.	Теоретичне опрацювання досліджень різних сортів хмелю та способів охмелення сусла і пива	05.11.22-17.12.22	<b>Виконано</b>
4.	Дослідження процесів перетворення гірких речовин хмелю, поліфенолів та ароматичних речовин хмелю	18.12.22-22.12.22	<b>Виконано</b>
	<b>2-а атестація</b>	<b>23.12.22</b>	<b>Виконано</b>
5.	Підготовка розділу з цивільного захисту та погодження його з керівником	23.12.22-30.12.22	<b>Виконано</b>
6.	Експериментальні дослідження процесів перетворення основних ароматичних речовин хмелю під час кип'ятіння сусла	31.12.22-06.01.23	<b>Виконано</b>
7.	Оптимізація технологічного процесу	07.01.23-13.01.23	<b>Виконано</b>
8.	Розрахунок соціально-економічної ефективності роботи	14.01.23-24.01.23	<b>Виконано</b>
9.	Оформлення пояснювальної записки і презентації роботи	25.01.23-31.01.23	<b>Виконано</b>
10.	Подання роботи в комісію по перевірці на антиплагіат	30.01.23-03.02.23	<b>Виконано</b>
11.	Попередній розгляд роботи на кафедрі	01.02.23-07.02.23	<b>Виконано</b>
12.	Отримання зовнішньої рецензії і підготовка до захисту в ЕК	08.02.23-10.02.23	<b>Виконано</b>
	Захист роботи в ЕК	Згідно графіку	

Здобувач  
Керівник роботи, доцент

Альона МАКСЯН  
Роман МУКОЇД

## АНОТАЦІЯ

**Максян Альона Григорівна «Обґрунтування і вибір раціональної технології охмелення пивного сусла».** Кваліфікаційна робота на здобуття ступеня магістра за спеціальністю 181 «Харчові технології, освітньо-професійною програмою – «Технології продуктів бродіння і виноробства». Національний університет харчових технологій, Київ, 2023.

Кваліфікаційна робота ґрунтується на систематизації та узагальнюючій оцінці інформаційних матеріалів, отриманих з наукової літератури, стосовно стану хмелярства в світі, визначення і оцінка найважливіших компонентів, що надходять з хмелю у пиво та критеріїв оцінки якості сортів хмелю для використання у пивоварінні.

Встановлено, що у світі основними країнами, де вирощують хміль і найбільше виробляють хмелепродуктів є США – 40%, Німеччина – 35%, Китай – 6%, Чехія – 6%, Польща – 3%. Україна виробляє біля 650 тон хмелю на рік. Середня урожайність в країнах світу коливається у межах від 1,10 до 2,53 т/га. Урожайність ароматичних сортів хмелю менша від гірких приблизно на 35%.

Обґрунтовано, що ароматичні сорти хмелю, які застосовують у технології охмелення пива, повинні містити до 6%  $\alpha$ -кислот, підвищений вміст  $\beta$  – кислот, які формують м'яку гіркоту та збалансований вміст ароматичних речовин в ефірній олії. Сорти гіркового хмелю повинні давати стабільно високий урожай, містити 7...18%  $\alpha$ -кислоти, необхідне відношення  $\alpha$ -кислот до  $\beta$  – кислот, а вміст когумулону, який надає пиву неприємну гіркоту, не більше 25%.

**Ключові слова:** хміль, сусло, пиво, охмелення, технологічний режим, гіркі речовини, ефірна олія, аромат, кип'ятіння, доброджування.

## ABSTRACT

Alyona Hryhorivna Maksyan "Justification and selection of a rational beer wort hopping technology." Qualification work for obtaining a master's degree in specialty 181 "Food technologies", educational and professional program - "Technologies of fermentation products and winemaking". National University of Food Technologies, Kyiv, 2023.

The qualification work is based on the systematization and general evaluation of information materials obtained from the scientific literature regarding the state of hop production in the world, the definition and evaluation of the most important components that come from hops to beer and the criteria for evaluating the quality of hop varieties for use in brewing.

It has been established that the main countries in the world where hops are grown and produce the most hop products are the USA - 40%, Germany - 35%, China - 6%, the Czech Republic - 6%, Poland - 3%. Ukraine produces about 650 tons of hops per year. The average yield in the countries of the world ranges from 1.10 to 2.53 t/ha. The yield of aromatic varieties of hops is less than that of bitter varieties by about 35%. It is well-founded that the aromatic varieties of hops used in beer hopping technology should contain up to 6%  $\alpha$ -acids, an increased content of  $\beta$ -acids that form mild bitterness, and a balanced content of aromatic substances in the essential oil. Varieties of bitter hops must give a consistently high yield, contain 7...18%  $\alpha$ -acids, the required ratio of  $\alpha$ -acids to  $\beta$ -acids, and the content of cohumulone, which gives beer an unpleasant bitterness, no more than 25%.

Key words: hops, wort, beer, hopping, technological mode, bitter substances, essential oil, aroma, boiling, fermentation.

## ABSTRAKCYJNY

Alyona Hryhorivna Maksyan "Uzasadnienie i wybór racjonalnej technologii chmielenia brzeczki piwnej." Praca kwalifikacyjna do uzyskania tytułu magistra w specjalności 181 „Technologie żywności”, program edukacyjno-zawodowy – „Technologie produktów fermentacji i winiarstwa”. Narodowy Uniwersytet Technologii Żywności, Kijów, 2023.

Praca kwalifikacyjna opiera się na usystematyzowaniu i ogólnej ocenie materiałów informacyjnych pochodzących z literatury naukowej dotyczących stanu produkcji chmielu na świecie, określeniu i ocenie najważniejszych składników, które pochodzą od chmielu do piwa oraz kryteriów oceny jakości odmian chmielu do browarnictwa.

Ustalono, że głównymi krajami na świecie, w których uprawia się chmiel i wytwarza się najwięcej wyrobów chmielowych, są USA - 40%, Niemcy - 35%, Chiny - 6%, Czechy - 6%, Polska - 3%. Ukraina produkuje około 650 ton chmielu rocznie. Średnie plony w krajach świata wahają się od 1,10 do 2,53 t/ha. Plon aromatycznych odmian chmielu jest mniejszy niż odmian gorzkich o około 35%. Uzasadnione jest, że aromatyczne odmiany chmielu stosowane w technologii chmielenia piwa powinny zawierać do 6%  $\alpha$ -kwasów, podwyższoną zawartość  $\beta$ -kwasów tworzących łagodną goryczkę oraz zrównoważoną zawartość substancji aromatycznych w olejku eterycznym. Odmiany chmielu goryczkowego muszą dawać niezmiennie wysoką wydajność, zawierać 7...18%  $\alpha$ -kwasów, wymagany stosunek  $\alpha$ -kwasów do  $\beta$ -kwasów oraz zawartość kohumulonu, który nadaje piwu nieprzyjemną goryczkę, nie więcej niż 25%.

Słowa kluczowe: chmiel, brzeczka, piwo, chmielenie, tryb technologiczny, substancje goryczkowe, olejek eteryczny, aromat, gotowanie, fermentacja.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1. ХМІЛЬ, ЯК НЕЗАМІННА СИРОВИНА У ВИРОБНИЦТВІ ПИВА (АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ).....	8
1.1 Ботаніка та морфологія хмелю.....	8
1.2 Вирощування, збирання, сушіння та зберігання хмелю.....	10
1.3 Хімічний склад і властивості найважливіших для пивоваріння компонентів хмелю.....	12
1.4 Порівняльна характеристика властивостей іноземних і вітчизняних сортів хмелю .....	17
1.5 Характеристика хмелепродуктів і їх використання у пивоварінні ....	23
1.6 Вплив способів і режимів охмелення на смак і аромат пива.....	25
1.7 Висновки.....	26
2. МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	28
2.1 Матеріали досліджень.....	28
2.2 Методика досліджень.....	29
2.3 Методи досліджень .....	30
2.3.1 Визначення вмісту ізогумулоу в хмелі.....	30
2.3.2 Визначення вмісту поліфенольних речовин за методом ЕВС.....	31
2.3.3 Визначення вмісту ізогумулоу в суслі та пиві.....	31
2.3.4 Визначення вмісту ефірної олії.....	31
2.3.5 Метод кількісного визначення компонентів гірких речовин.....	32
2.3.6 Визначення вмісту поліфенолів.....	34
2.3.7 Методи визначення органолептичних показників пива.....	35
2.3.8 Підготовка зразків для досліджень.....	35
3 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПЕРЕТВОРЕННЯ ОСНОВНИХ РЕЧОВИН ХМЕЛЮ ПІД ЧАС КИП'ЯТІННЯ СУСЛА (експериментальна частина)....	36
3.1 Дослідження процесів перетворення гірких речовин хмелю.....	36
3.2 Дослідження процесів перетворення поліфенольних речовин.....	45
3.3 Дослідження процесів перетворення ароматичних речовин хмелю .....	48
3.4 Висновки.....	52
4. ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ.....	54

					Обґрунтування і вибір раціональної технології охмелення пивного сусла					
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	<b>ЗМІСТ</b>					
Розроб.	Максян А.Г.							Літера	Аркуш	Аркушів
Керівник	Мукоїд Р.М.								3	83
Реценз.								Кафедра БПБВ, 2023 <sup>4</sup>		
Н. Контр.	Булій Ю.В.									
Зав. кафедри	Куц А. М.									

5. РОЗРАХУНОК СОЦІАЛЬНО-ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ.....	56
6. ОХОРОНА ПРАЦІ.....	57
7. ЦИВІЛЬНИЙ ЗАХИСТ.....	60
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ .....	67
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	68
ДОДАТКИ.....	73

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Хміль є одним з основних, найдорожчих і незамінних видів сировини для виробництва пива. Завдяки специфічним речовинам, яких не має жодна інша рослина, хміль надає пиву приємний гіркий смак та хмельовий аромат, сприяє видаленню із пивного суслу нестійких фракцій білкових речовин, полегшує піноутворення та піностійкість напою й, маючи антисептичні властивості, підвищує його фізіологічну цінність як харчового продукту. Значна частина переважно ароматичних сортів хмелю використовується у виробництві лікарських препаратів, продукції парфумерної галузі промисловості.

На сьогодні в практиці пивоваріння охмелення пива здійснюють практично на усіх основних стадіях виробництва пива. Сухе охмелення в світовій практиці пивоваріння в даний час є дуже популярним способом виробництва пива, який у порівнянні із традиційним кип'ятінням суслу з хмелем, дозволяє внести у напій значно більшу кількість ароматичних речовин хмелю, особливо ефірної олії. Процес сухого охмелення, який відбувається на стадії ферментації або розливу пива, з технологічної точки зору не є складним. Натомість з погляду фізико-хімічних перетворень смол, гірких речовин і ароматичних речовин ефірної олії - це надзвичайно складний процес, на який впливають ряд факторів, а саме: кількість внесеного хмелю, тип хмельового продукту, метод екстрагування, час контакту з пивом, присутність дріжджів, сорт хмелю та інші фактори.

Робота спрямована на систематизацію та узагальнюючу оцінку інформаційних матеріалів, отриманих з наукової вітчизняної та іноземної літератури, стосовно обґрунтування й вибору хмелепродуктів та сортів хмелю, іноземного виробництва для ефективного холодного охмелення. Це є актуальним завданням, направленим на вирішення соціально-економічних питань пивоварної галузі промисловості.

**Мета і задачі досліджень.** Метою роботи є систематизація і узагальнююча оцінка інформаційних матеріалів, обґрунтування та вибір хмелепродуктів й сортів хмелю, а також вплив гірких, ароматичних речовин та поліфенолів хмелю для ефективного охмелення пива.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- провести моніторинг щодо якості і використання різних сортів хмелю у світі;
- дослідити вплив гірких і основних ароматичних речовин хмелю на його технологічні властивості і призначення в пивоварінні;
- встановити залежність типу пива і технології його охмелення від вмісту важливих для пивоваріння компонентів хмелю;

- розробити рекомендації щодо вибору сортів хмелю у виробництві різних типів пива і режимів його охмелення.

**Об'єкт досліджень** – технологія охмелення пива.

**Предмети досліджень** – хмелепродукти, сорти хмелю, неохмелене і охмелене сусло, готове пиво.

**Методи досліджень** – фізико-хімічні, аналітичні, органолептичні з використанням сучасних приладів та методів досліджень, які застосовують у виробництві пива.

**Наукова новизна одержаних результатів.** На основі теоретичних даних встановлено закономірності внесення в сусло хмелепродуктів різних сортів хмелю та режими охмелення пива для отримання готового продукту з бажаними органолептичними показниками якості.

Встановлено залежність вмісту гірких і основних ароматичних речовин хмелю на його технологічні властивості і призначення в пивоварінні.

Встановлено залежність типу пива і технології його охмелення від вмісту важливих для пивоваріння компонентів хмелю.

**Практичне значення одержаних результатів.** На основі теоретичних досліджень запропоновано рекомендації щодо вибору сортів хмелю у виробництві різних типів пива та режимів його охмелення.

**Публікації.** Деякі положення магістерської роботи опубліковано у тезах доповідей на V Міжнародна науково-практична конференція «SCIENCE AND TECHNOLOGY: PROBLEMS, PROSPECTS AND INNOVATIONS», 16-18.02.2023 року, Осака, Японія.

**Структура та обсяг роботи.** Робота складається з 7 розділів, висновків, списку використаної літератури. Робота виконана на 83 сторінках друкованого тексту, ілюстрована 17 таблицями і 15 рисунками.

## 1 ХМІЛЬ – НЕЗАМІННА СИРОВИНА ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПИВА (АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

Історично хміль був як другорядний інгредієнт у виробництві пива, але все ще мав великий вплив на смак, зовнішній вигляд та стабільність пива [4]. Пиво зазвичай охмеляли лише в сусловарильному апараті для надання благородного хмелевого аромату та гіркоти, яка коливалась в межах від 15 до 50 одиниць гіркоти (IBU) [4,7,8,39]. Протягом останніх 10-15 років, завдяки зростанню попиту та виробництву сильно охмелених сортів пива, таких як India Pale Ale, American Pale Ale, India Pale Lager, Hazy India Pale Ale та ін., світовий ринок крафтового пива змінив спосіб застосування хмелю у процесі виробництва пива та сприяв розвитку вирощуванню та виробництву нових сортів хмелю. Такі сорти пива мають набагато інтенсивніший сенсорний профіль, ніж сорти виготовлені класичним способом.

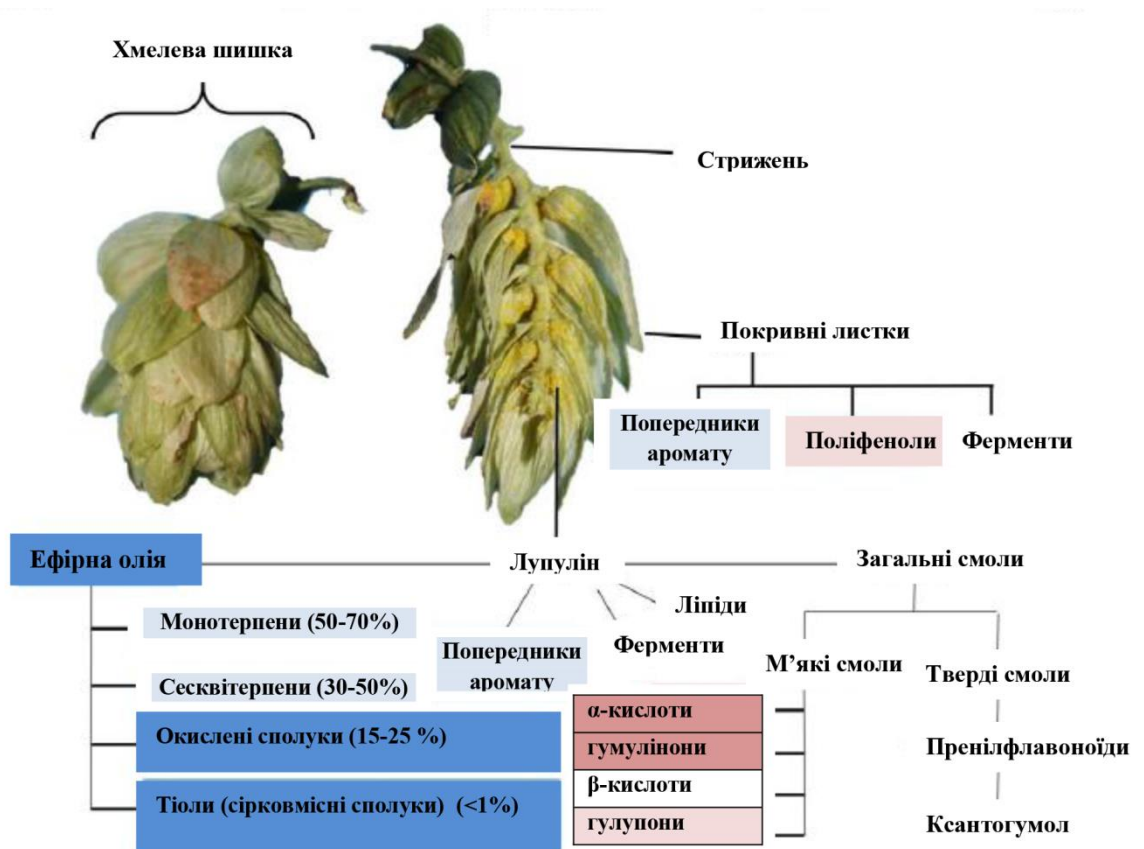
### 1.1 Ботаніка та морфологія хмелю

Хміль – один з основних і незамінних видів сировини для виробництва пива. Завдяки наявності специфічних речовин, яких немає жодна інша рослина, він надає пиву приємний гіркий смак і хмельовий аромат, сприяє видаленню із пивного суслу нестійких фракцій білкових речовин, покращує піноутворення та піностійкість напою і маючи антисептичні властивості, підвищує його фізіологічну цінність, як харчового продукту.

Існує три види хмелю: *Humulus lupulus* L., *Humulus japonicus* та *Humulus uunpanensis* Hu. Тоді як *Humulus japonicus* не містить смоли і є лише декоративним, *H. lupulus* багатий смолами та оліями, джерелами пивної гіркоти та хмелевого аромату[43]. Рід хмелю належить до сімейства Cannabinaceae, а близьким родичем хмелю є *Cannabis sativa*, також відомий як індійська конопля або марихуана [29]. Хміль (*Humulus lupulus* L.) — багаторічна, дводомна (тобто окремі чоловічі та жіночі рослини) лозова рослина [4,7,8,39].

Знання будови хмелевої шишки дуже важливо для подальшого розуміння компонентного складу хмелю (рис.1.1).

загальна важливість для хмелевої гіркоти		загальна важливість для хмелевого аромату	
більше	менше	більше	менше



**Рисунок 1.1 – Будова шишки хмелю**

*Кореневище.* Рослини хмелю мають вегетативні органи — корінь, стебло, листки і генеративні — квітки, плоди, насіння. Органи рослин залежно від умов вирощування здатні видозмінюватися. Зокрема, підземні пагони утворюють кореневище, від якого відростає 10-12 сильно розгалужених скелетних коренів, які розгалужуються на тонші, з густою сіткою дрібних корінців. Дрібні корінці та кореневище утворюють добре розвинену кореневу систему, яка проникає у ґрунт на глибину близько 4 м і розгалужується до 3 м. Основна маса коренів розміщується у верхньому (близько 1 м) шарі ґрунту[4,7,8,39].

Підземна частина багаторічна, *стебло* — однорічне, яке відмирає пізно восени. Всі види хмелю в'ються за годинниковою стрілкою і швидко ростуть, стебло гранчасте, до 6 м завдовжки.

*Головне кореневище* хмелю — багаторічний підземний пагін із бруньками. Найбільший приріст його спостерігається на 3-4-й рік і саме в цей період на ньому утворюється найбільше бруньок, які пізніше проростають і формують велику кількість пагонів. При вирощуванні культурного хмелю кількість пагонів

зменшують щорічно, обрізуючи головне кореневище, видаляючи зайві пагони під час рамування.

Стебла виткі, зелені або червоні, довгі (близько 10 м і більше), завтовшки до 13 мм, трав'янисті, вкриті волосками. Уздовж граней стебла розмішуються шорсткі гачкоподібні шипи, за допомогою яких хміль міцно утримується на опорах. Такі шипи є і на бічних пагонах, черешках та на кожному боці жилок листків. Стебла потребують підпор, тому хмільники обладнують спеціальною системою дротів, які навішують на підпори[4,7,8,39].

*Листки* черешкові, супротивні, зверху темно-зелені, зі споду блідніші, з невеликими прилистками біля основи. Форма їх серцеподібна, три-п'ятилопатева. Найбільші листки у середній частині рослини, у нижній і верхній — менші. Верхній бік листка темно-зелений, нижній — світліший, і на ньому є залози, які містять смоли та ефірну олію. Кількість листків перед цвітінням — близько 400, а в період збирання врожаю — 600. Квітки одностатеві, дводомні, в дихазіях, зібраних у чоловічих особин волотюватими колосоподібними суцвіттями. Оцвітина чоловічих квіток жовтувато-зелена, жіночих — малопомітна, дзвоникувата. Цвіте у червні — серпні. Жіночі суцвіття — шишки, в яких знаходиться 20-60 малих квіток. *Шишки* зібрані у волотеподібні грони по 40-50 штук. *Квітки* складаються з однопелюсткової приквіткової лусочки і маточки. Вони зібрані попарно в колосочки, а останні — в суцвітті — шишки. У пазухах приквіткових і покривних лусок шишок у період технічної стиглості із зовнішнього боку є лупулінові залозки, в яких утворюється жовтий смолистий порошок — лупулін. Розмір шишок коливається від 1 до 10 см завдовжки та від 1 до 4 см завтовшки. Чоловічі суцвіття — це дуже розгалужена волоть, на якій поодинокі на коротких квітконіжках розміщуються квітки. Чоловічі рослини шишок не утворюють.

*Плід* — яйцеподібний стиснений, білувато-сірий або коричневий горішок, дозріває у вересні. Насіння дрібне. Маса 1000 насінин — 2-4 г[4,7,8,39].

При його обробці культивують тільки жіночі рослини, які з другого року дають суцвіття, названі через їх форми хмельовими шишками або хмельовими парасольками.

## **1.2 Вирощування, збирання, сушіння та зберігання хмелю**

Хміль вирощують як сільськогосподарську культуру здебільшого для пивоварної промисловості, вирощування хмелю називається *хмелярством*. Зростання хмелю відбувається в період з квітня по липень (у Північній півкулі), він є енергійним і швидким. Протягом липня та серпня квіти жіночої рослини

хмелю розвиваються, утворюючи шишки хмелю. Як тільки ці шишки досягли дозрівання, урожай збирають хмелезбірними машинами. Вирощування розпочинають із саджанців(різом)( рис.1.2) [4,7,8,39].



BeersFan.ru

**Рисунок 1.2 – Загальний вигляд саджанця (різоми)**

У світі загальна потреба в хмелі становить близько 125000 т, і вона не завжди перекривається рівнем щорічного виробництва хмелю. Безперечно, основними країнами, де вирощують хміль, є Німеччина і США, за ними слідують Чехія і, останнім часом, Китай.

Німеччина. Найбільшими областями вирощування хмелю в Німеччині є Халлертау, Теттан, Ельба-Заале, Херсбрук, Шпальт. Найменшими ж є територія під хміль в Баден, Біттбур і Рейнпфаль. В Німеччині переважають ароматичні сорти хмелю.

США. У Сполучених Штатах максимальне кількість хмелю збирають в штаті Вашингтон, далі Орегоні і Айдахо. Серед ароматичних сортів домінують Willamette, за ним – Tettnanger. Серед сортів хмелю з високим вмістом  $\alpha$ -кислоти переважають Galena, Nugget і Cluster.

Чехія. Основними областями обробки хмелю в Чехії є Жатецького, Уштецка і Тршіцка. Вирощуються виключно ароматичні сорти.

Англія. В Англії хміль обробляють в графствах Кент і Херфордшір. Основним є сорт з високим вмістом  $\alpha$ -кислоти Target, далі йдуть ароматичні сорти Goldings, Challenger і Fuggles.

Китай. У Китаї вирощування хмелю: в провінції Синьцзян, Гансу, Нінься. Обробляють в основному гіркі сорти Tsingdao Blume 641 і Toyomidori.

Україна. В Україні хміль вирощують у восьми областях: Житомирській, Київській, Волинській, Рівненській, Чернігівській, Львівській, Вінницькій та

Хмельницькій. Культивують гіркі, ароматичні та проміжні (гірко-ароматичні) сорти хмелю.

Найбільша середня урожайність сортів хмелю спостерігається у Китаї - 2,53 т/га, а найменша у Чехії - 1,1 т/га[4,7,8,39].

*Збір хмелю.* Час збору врожаю, як правило, з кінця серпня до кінця вересня, має великий вплив на якість хмелю і залежить головним чином від сорту хмелю та погодних умов. Щоденне визначення вмісту  $\alpha$ -кислоти в шишках є надзвичайно важливим для прийняття рішення щодо правильного часу для збирання. Коли збирають хміль до його технологічної стиглості, аромат шишок хмелю буде свіжим, але рівень як хмелевої кислоти, так і ефірної олії буде занадто низьким. Для збирання хмелю рослини зрізають, транспортуючи їх до збиральної машини, яка позбавляє шишки від пагонів. Далі шишки відокремлюють від гілочок і згодом сушать для зменшення вмісту вологи від 75...80% до приблизно 10%. Сушка здійснюється на стрічкових сушарках, а на невеликих підприємствах – на одноярусних сушарках партіями. Сушіння є критичним моментом у процесі, а температура вище 65 °С може спричинити втрати хмелевої кислоти та негативно вплинути на кількість та якість хмелевої олії, тому рекомендована температура сушіння становить приблизно 50...55 °С. Після сушіння може знадобитися холодне кондиціонування хмелю для рівномірного розподілу вологості, яка може змінюватись між шишками хмелю залежно від їх положення в грядці під час висушування. Висушені шишки або цілий хміль згодом пресують (гідравлічним пресом) в Баллот (Рулон) довжиною близько 1,1 м і діаметром 0,6 м, потім його перетягують мішковиною і зашивають [4,7,8,39].

### **1.3 Хімічний склад та властивості найважливіших для пивоваріння компонентів хмелю**

Хімічний склад хмелю коливається у дуже широких межах. Він залежить від сорту, ґрунтових і кліматичних умов вирощування, термінів збирання, засобів післязбиральної обробки та умов зберігання хмелю[4,7,8,39].

Хміль, як і всі рослини, складається з вуглеводів, білків, жирів, мінеральних речовин. Для пивоваріння найбільше значення має вміст у шишках хмелю специфічних сполук, представлених різними засвоєю природою та хімічною будовою речовинами, як у загальних вимірах, так і у відносних співвідношеннях. До них відносяться надзвичайно цінні гіркі речовини, яких у хмелі налічується близько 100 сполук, частина з яких не виявлені в інших рослинах, 325 компонентів ефірної олії та понад 90 поліфенольних сполук.

Шишки хмелю вміщують також невелику кількість ліпідів, воску, цукрів, вітамінів і органічних кислот. Середні показники хімічного складу хмелю наведені в табл. 1.1.

**Таблиця 1.1 — Середні показники хімічного складу хмелю**

<b>Головні компоненти</b>	<b>Концентрація, % мас.</b>
<b><math>\alpha</math>-кислоти</b>	2...19
<b><math>\beta</math>-кислоти</b>	2...10
<b>Ефірна олія</b>	0,5...3(% об.)
<b>Поліфеноли</b>	3...6
<b>Моноцукри</b>	2...4
<b>Амінокислоти</b>	0,1
<b>Білки</b>	15
<b>Ліпіди і жирні кислоти</b>	1...5
<b>Пектини</b>	2
<b>Зола – солі</b>	10
<b>Целюлоза – лігніни</b>	40...50
<b>Вода</b>	8...12

**Гіркі речовини.** Вже на ранніх стадіях розвитку рослини утворюються  $\beta$ -кислоти, що мають не велику гіркоту. При дозріванні частина цих  $\beta$ -кислот перетворюється на більше гіркі  $\alpha$ -кислоти. Перетворення частини  $\beta$ -кислот багато в чому залежить від природних умов. Жарка і суха погода при дозріванні перешкоджає подібним перетворенням більше, ніж холодна і волога погода[4,7,8,30,39].

Найважливішими сполуками для формування гіркоти пива є  $\alpha$ -кислоти або гумулони, але вони не є єдиними. Одній із сполук, а саме когумулону, приписують негативну роль у формуванні гіркоти пива. Оскільки кількість  $\alpha$ -кислот, що утворюються, і їх склад є сортовими ознаками, при селекції хмелю прагнуть отримати сорти з меншим вмістом когумулону. Бажаний вміст когумулону – менше 20...25% від загального вмісту  $\alpha$ -кислот. Деякі сорти, наприклад Northern Brewer, відрізняються підвищеним вмістом  $\alpha$ -кислот (6...9%) і підвищеним вмістом когумулону (30 % від вмісту  $\alpha$ -кислот) Вони переважають за гіркотою, але із-за підвищеного вмісту когумулону частенько поступається за якістю іншим сортам з нижчим значенням кислоти[4,7,8,39].

Нерозчинні, спочатку,  $\alpha$ -кислоти при подальшому кип'ятінні з сушлом ізомеризуються і переходять в розчинні ізо- $\alpha$ -кислоти, які, незважаючи на осадження при охолодженні і бродінні сушла, переходять в пиво. Гіркі речовини мають дуже високу поверхневу активність і завдяки цьому підвищують стійкість піни; тому у більш гіркого пива слід чекати і підвищену стійкість піни. Гіркі речовини також гальмують розвиток в пиві патогенних мікроорганізмів; проте ця бактеріостатична сила не дуже велика і не замінює необхідних заходів щодо підвищення стійкості пива. У хмелі  $\alpha$ -кислоти не мають необмеженої стійкості, оскільки мембрани лупулінових залоз проникні і слабо захищають їх вміст. Під впливом кисню, підвищених температур і високої вологості повітря  $\alpha$ -кислоти все більше розпадаються. Вважають, що при температурі зберігання 18 °С за два місяці  $\alpha$ -кислоти розщеплюються на 25% [6,15]. Це означає, що після утворення  $\alpha$ -кислот і до дозрівання вже починається процес їх розпаду. У зв'язку з цим виникає необхідність зберігання хмелю до переробки в холодних і сухих умовах без доступу повітря. Перетворення  $\alpha$ - і  $\beta$ -кислот закінчується утворенням твердих смол, що не мають цінності для пивоваріння з погляду гіркоти. Одночасно з бічних ланцюжків виділяється валеріанова кислота, яка надає старому хмелю сірчастий запах. Правда, в твердій смолі хмелю міститься *ксантогумол*, який може заторможувати розвиток онкологічних захворювань, тобто має лікувальний ефект. Він виявляється в ізомеризованій формі і в пиві. Ксантогумол міститься також в гранулах хмелю і в спиртовому екстракті. Взагалі ж вміст ксантогумолу, який має лікувальні властивості не настільки невеликий. Так наприклад, щоб помітно проявлялися його антиракова дія треба було б випивати щодня по декілька літрів пива [4,7,8,39]. Гіркі речовини, тобто хмельові смоли, розділяють на фракції головним чином, за їх розчинності в органічних розчинниках. Як вже відзначалося, окремі гіркі речовини мають дуже низьку гіркоту у процесі їх розпаду. У зв'язку з цим виникає необхідність зберігання хмелю до переробки в холодних і сухих умовах без доступу повітря.

Безперечно, найважливішим компонентом, що обумовлює товарну цінність хмелю, являється  $\alpha$ -кислота. Тому в останні десятиріччя посилено займалися селекцією і вирощуванням хмелів з високою гіркотою (гіркий хміль), починаючи з сорту "Northern Brewer". Останнім часом на ринку з'явилися сорти хмелю з високим вмістом  $\alpha$ -кислоти (наприклад, сорти Magnum і Taurus) - від 12 до 15% і вмістом когумулому менше 25% [30]. Культивуванню цінних сортів хмелю з високим вмістом  $\alpha$ -кислоти приділяють велику увагу у всьому світі.

**Хмелева ефірна олія.** Хміль містить від 0,5 до 1,2% хмелевої ефірної олії, під якою розуміють від 200 до 250 різних ефірних речовин, що легко

випаровуються при кип'ятінні сусла. Вони також виділяються разом з лупуліном під час дозрівання і надають хмелю характерний аромат. Хмелева ефірна олія представляє собою в основному суміш вуглеводневих (70...80%) і кисневмісних (20...30%) сполук.

За допомогою газової хроматографії можна визначити лише вміст окремих компонентних складових хмелевої олії. При цьому окремі сполуки з'являються у вигляді піків, але з цього неможливо зробити висновок про органолептичну взаємодію складових аромату, які в решті-решт визначають повний аромат. Тому при оцінці хмелю якість, як і раніше, встановлюється шляхом ручної оцінки якості (бонітівки) [27]. Деякі із сполук мають особливу ароматичну дію. Низько-киплячий монотерпен типу *Мірцен* надає аромату хмелю відому гостроту. Мірцен надає пиву грубий неблагородний відтінок і тому його присутність небажана. Навпаки, як приклад позитивних компонентів аромату можна розглядати сесквітерпени  $\alpha$ -  $\beta$ -каріофіллен,  $\beta$ -фарнезен або *гумулен*, а також їх *епоксиди*. Хоча вони леткі і випаровуються при тривалому кип'ятінні, залишок хмелевої олії потрапляє в пиво і надає йому бажаний ароматичний відтінок, залежно від типу пива. Характеристика основних сполук ефірної олії хмелю наведено в табл.1.2

**Таблиця 1.2 — Характеристика основних сполук ефірної олії хмелю [23].**

Речовина	Температура кипіння, °С	Поріг чутливості	Характеристика аромату
1	2	3	4
$\beta$ -мірцен C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	166...168	0,40 мг/дм <sup>3</sup>	Гіркий ароматний, пряний, трав'яний
$\beta$ -каріофілен C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	254...257	0,60 мг/дм <sup>3</sup>	Пряний, благородний хмельовий аромат
$\beta$ -фарнезен C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	258...260	0,65 мг/дм <sup>3</sup>	Пряний, благородний хмельовий аромат
$\alpha$ -гумулен C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	263...266	0,80 мг/дм <sup>3</sup>	Солодкуватий, пряний аромат
Лімонен C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	173...176	0,01 мг/дм <sup>3</sup>	Свіжий цитрус
$\beta$ -оцимен C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	176...178	40 мг/дм <sup>3</sup>	Квітковий, тропічний, зелений, терпкий
$\beta$ -пінен C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	165...167	0,14 мг/дм <sup>3</sup>	Хвойний
R-ліналоол C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	198...200	0,08 мг/дм <sup>3</sup>	Аромат хмелю, квітковий, лимонний, фруктовий

Закінчення таблиці 1.1

1	2	3	4
<b>S-ліналоол</b> $C_{10}H_{18}O$	198...200	0,10 мг/дм <sup>3</sup>	Аромат хмелю, квітковий, лимонний, фруктовий
<b>Гераніол</b> $C_{10}H_{18}O$	229...230	0,02 мг/дм <sup>3</sup>	Квітковий, лайм, трояндовий, аромат герані
<b>Гераніл ацетат</b> $C_{10}H_{20}O_2$	245	0,09 мг/дм <sup>3</sup>	Квітково-фруктовий аромат з відтінками троянди і герані
<b>2-метилбутил-ізобутират</b> $C_{10}H_{20}O_2$	183	78 мг/дм <sup>3</sup>	Приємний фруктовий (тропічний банан) і пряний аромат

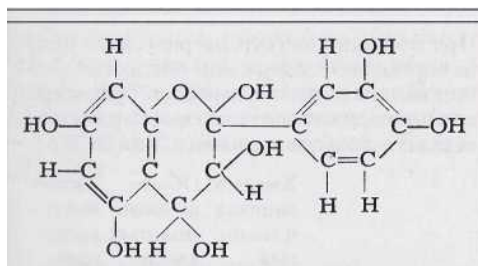
Щоб зберегти хоч би частину аромату хмелевої олії, зазвичай невелику частину хмелю додають у кінці кип'ятіння сусла, втрачаючи при цьому частину ізомеризованої  $\alpha$ -кислоти. Для цього ж селекціонують так звані ароматичні сорти хмелю (ароматичний хміль), тобто сорти з тонким ароматом і вмістом  $\alpha$ -кислоти блзько 4...6% при необхідному вмісті когумулона менше 20% і можливо більшим вмістом в хмелевої олії гумулена і фарнезена. За останні 10 років у світі вирощування ароматичного хмелю збільшилося на 30...40%. Ароматичними німецькими сортами являються: Perle, Spalter Select, Hallertauer Tradition, Hersbrucker та інші.

**Дубильні речовини (поліфеноли).** У хмелі міститься дубильних речовин від 2 до 5% на СР, які знаходяться майже виключно в пелюстках і стержнях. Дубильні речовини мають декілька важливих для пивовара властивостей, а саме:

- ◆ терпкий смак;
- ◆ здатність зв'язувати і осаджувати комплексні білкові речовини;
- ◆ окисненням в червоно-коричневі сполуки – флобафени;
- ◆ здатністю зв'язуватися з солями заліза, утворюючи сполуки з чорнувтим відтінком.

З аналізу цих властивостей виходить, що дубильні речовини впливають на утворення в пиві помутнінь, на його смак і колір. Дубильні речовини є більшою чи меншою мірою складними полімерними сполуками, що складаються з множини мономерних фенольних сполук. Тому їх називають поліфенолами. Вони є складною сумішшю, до складу якої входять таніни, флаваноли, катехіни і антоціаногени (рис 1.3) [4,7,8,39]. Серед поліфенолів по кількості і значимості

найважливішими є антоціаногени, які складають біля 80% поліфенолів хмелю. Антоціаногени солоду, що знаходяться переважно в алейроновому шарі, мають в основному ту ж структуру, що і в хмелі. У сусло, зазвичай, поступає 80% антоціаногенів з солоду і 20% з хмелю.



**Рисунок 1.3 – Структурна формула антоціаногена (лейкоантоціанідин)**

Поліфеноли хмелю відрізняються від солодових передусім більш високою мірою конденсації і більшою хімічною активністю.

#### **1.4 Порівняльна оцінка основних вітчизняних та іноземних сортів хмелю**

Традиційно сорти хмелю поділяють на такі групи, як «ароматичні», «гіркі» та «подвійного призначення» залежно від вмісту  $\alpha$ -кислоти та смакових характеристик. Хміль із високим вмістом  $\alpha$ -кислоти понад 6 мас.%, середнім і високим вмістом комулону та слабким ароматом вважається гірким хмелем, тоді як ароматний хміль зазвичай характеризується вмістом  $\alpha$ -кислоти нижче 5 мас.%, а характерне співвідношення основних сполук ефірної олії ( $\alpha$ -гумулену,  $\beta$ -каріофілену та  $\beta$ -фарнезену), низький вміст комулону та чудову ароматичну якість [7,8].

Для створення нових сортів пива велике значення слід приділяти вибору хмелю. Утворення та якісний склад ефірної олії хмелю, а також гірких речовин є генетичною властивістю окремих сортів хмелю.

Деякі класичні європейські сорти хмелю, такі як Halertau Mittelfrew, Tettnanger, Hersbrücker тощо, відзначаються як благородний ароматний хміль завдяки своїй здатності надавати «шляхетний хмелевий аромат» готовому пиву. Як правило, такі сорти ароматного хмелю містять відносно високий рівень гумулену. Ці традиційні сорти ароматичного хмелю доцільно витримати для підвищення рівня продуктів окислення сесквітерпенів або «благородних» ароматичних сполук хмелю, щоб збільшити їх внесок у смак і аромат готового пива [39].

Як правило, високоякісний ароматний хміль характеризується високим вмістом  $\beta$ -каріофілену та  $\alpha$ -гумулену та низьким рівнем  $\beta$ -мірцену. Цінні європейські сорти ароматного хмелю мають відносно високий рівень  $\alpha$ -гумулену.  $\alpha$ -гумулен,  $\beta$ -каріофіллен, карвон, метил 4-денаноат, 2-ундаканон,  $\beta$ -фарнезон і гумулен епоксид I корелюють з ароматом європейського хмелю, а крім того, європейські сорти хмелю характеризуються високим співвідношенням гумулену до каріофілену. Терпенова фракція, що міститься в сирій хмелевій олії, зазвичай надає цитрусових, трав'яних, пряних або деревних ароматів [39].

Газову хроматографію-ольфактометрію (GC-O) використовували для оцінки кисневмісної фракції Hallertauer Mittelfrew і двох сортів хмелю в США. У всіх трьох сортах було виявлено дев'ять речовин без запаху, три з яких можна ідентифікувати як ліналоол, нераль і гумолепоксид III, і припустили, що ліналоол і продукти окислення  $\beta$ -каріофіллен і  $\alpha$ -гумулен внесли значний внесок у загальний аромат усіх трьох сортів хмелю [32, 39].

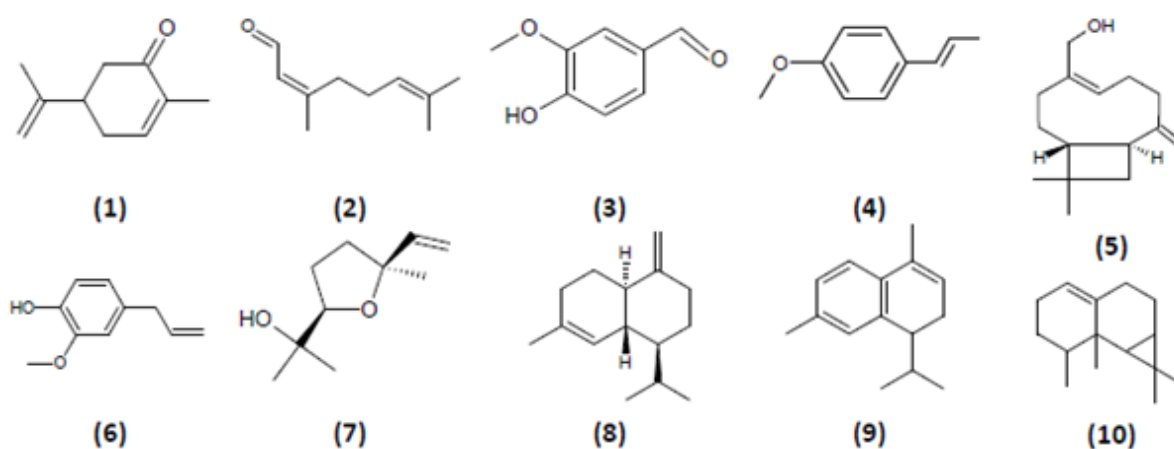
Також у сорті хмелю Spalter Select виявлено 23 ароматичні сполуки з високою інтенсивністю аромату, серед яких: транс-4,5-епокси-Е-2-деканал («металевий відтінок»), ліналоол («квітковий») та  $\beta$ -мірцен («геранеподібний»). Ключовою речовиною, що надає свіжому хмелю додатковий «зелений» аромат, охарактеризовано (Z)-3-гексенал [39].

Ван Опстале та ін. [33] зафіксували 13 складників запаху в ГХ-О аналізі квіткової фракції хмелевої олії сорту Шпальтер Селект.  $\beta$ -мірцен («свіжий хміль») і 2-ундеканон («квітковий/цитрусовий») були виявлені всіма оцінювачами, що свідчить про те, що ці сполуки є ароматичними активними речовинами квіткової фракції ефірної олії. Крім того, цис- $\beta$ -оцимен («зелений, квітковий») і перилен («цитрусовий/лимонний») є основними компонентами аромату цієї олії.

Інші речовини, що впливають на квітковий відтінок хмелю сорту «Spalter Select» - це метилоктаноат («фруктовий» аромат), метил 4-метилоктаноат («цитрусовий»), етилнонаноат («фруктовий»), 2-додеканон («цитрусовий»). » ) і метил 3-ноноат («квітковий, цитрусовий, зелений»).

У роботі [20] голландські дослідники охарактеризували ароматичні сполуки в пряній фракції ефірної олії хмелю сортів «Таргет», «Жатецький», «Халлертауер Герсбрюккер» і «Каскад». «Деревний» запах був визначений як найбільш інтенсивний запах у трьох із чотирьох фракцій спецій. Іншими важливими ідентифікованими ароматичними сполуками були 14-гідрокси- $\beta$ -каріофілен, гераніол, ліналоол,  $\beta$ -іонон та евгенол. Серед активних сполук також виявлено  $\beta$ -дамасценон, Z-ліналоол оксид, пентил-3-метилбутаноат, етил-3-

метилбутаноат і 3-метилбутанова кислота («сирний» відтінок). Ван Опстале та ін. [32] ізольований 2-ундеканон («цитрусовий» аромат), 2-тридеканон («зелений, деревний» аромат),  $\gamma$ -кадинен, елюований разом з  $\alpha$ -калакореном і калареном («пряний, деревний»), гумуладієнон/каріюлан - 1-ол («зелений»), енантіомер оксиду каріофілену («зелений, пряний») і епоксид гумулену II разом з двома неідентифікованими сполуками («зелений, схожий на сіно») в інтервалах активного запаху, визначених ГХ-ольфактометрією пряної олії хмелю сорту Шпальтер Селект. Вони прийшли до висновку, що через дуже складний хімічний склад олії неможливо ідентифікувати сполуки, відповідальні за відчутні запахи, шляхом хроматографічного спостереження та відсутності справжніх еталонних сполук.



**Рисунок 1.4 – Структурні формули ароматичних сполук хмелю**

1 – карвон, 2 – нерал, 3 – ванілін, 4 – анетол, 5 – 14-гідрокси- $\beta$ -каріофілен, 6 – евгенол, 7 – оксид Z-ліналоолу, 8 –  $\gamma$ -кадинен, 9 –  $\alpha$ -калакорен, 10 – каларен.

Особливий інтерес серед способів внесення хмелю викликає сухе охмелення. Сорт хмелю для сухого охмелення повинен мати наступні властивості:

- низький вміст  $\alpha$ -кислот (6% або менше) для пом'якшення гіркоти;
- вміст когумулона, що дає грубу гіркоту, не повинен перевищувати 20-25% від загальної кількості  $\alpha$ -кислот;
- високий вміст  $\beta$ -кислот, що дають м'яку благородну гіркоту;
- високий вміст хмелевої олії для забезпечення ароматики;
- співвідношення в хмелевій олії «гумулен/каріофілен» не менше 3,0;
- яскравий аромат для створення нового сорту пива [7].

**Таблиця 1.3 — Характеристика іноземних сортів хмелю [1]**

Сорт хмелю	Гіркі речовини				Хмелева олія			
	Вміст $\alpha$ -кислот, %	Вміст $\beta$ -кислот, %	$\alpha/\beta$ – відношення	Вміст когумулону, %	Вміст загальної олії, см <sup>3</sup> /100 г	Вміст $\alpha$ -гумулену, %	Вміст $\beta$ -каріофілену, %	Вміст фарнезену, %
<b>Гірка сорти хмелю</b>								
Магнум	11,0-16,0	5-7,0	2,3	21,0-29,0	1,6 – 2,6	30-45,0	8-13,0	<1,0
Нортен Бревер	7,0-10,0	3,5-5,0	2,0	27-33,0	1,6-2,1	35-50	10-20,0	<1,0
Бруерс Голд	5,0-9,0	2,5-3,5	2,2	40,0-48,0	1,8-2,2	29,0-31,0	37,0-40,0	<1,0
<b>Ароматичні сорти хмелю</b>								
Жатецький	2,0-5,0	7,0-8,0	0,3	23,0-28,0	0,4-1,0	19,0	6,0	15,0
Вілламет	4,6-6,0	3,6-4,2	1,4	29,0-32,0	0,6-1,6	31,0-35,0	12,0-14,0	7,0-10,0
Халлертау Міттелфрю	3,0-5,5	3-5,0	1,0	18-28	0,7-1,3	~55,1	~14,6	<1,0
Халлертау Традицион	5,0-7,0	4-5,0	1,4	26-29,0	1-1,4	35-50,0	10-15	<1,0
Халлертау Блан	9,0-12,0	4,5-5,5		22,0-26,0	1,2-1,5	0-3,0	0-2,0	<1,0
Шпальтер	2,5-5,5	3,0-5,0	1,0	22-29	0,5-0,9	20-30	8-13	12-18,0
Шпальтер Селект	3,0-6,0	2,5-5,0	1,2	21-27,0	0,6-0,9	10-22,0	4-10,0	15-22,0
<b>Сорти подвійного призначення</b>								
Наггет	9,5-14,0	4,2-5,8	2,3	22-30,0	1,2	12-22,0	7-10,0	0-1,0
Таргет	8,5-13,5	4,0-5,7	2,2	~37,0	1,2-1,8	~17%	~10%	<1,0
Амарилло	8,1-10,5	5,5-7,3	1,5	20-22,0	1,0-2,3	19-24,0	7-10,0	6-9,0
Каскад	4,5-7,0	4,5-7,0	1,0	33,0-40,0	0,7-1,5	8,0-16,0	3,5-5,5	4,0-8,0
Поляріс	18,0-23,0	4,5-6,0	3,5	22,0-29,0	4,0-5,0	20,0-35,0	8,0-13,0	<1,0
Перле	5,9-8,0	3,1-3,6	2,0	28-31,0	0,7-0,9	28-34,0	12-16,0	<1,0

Українські сорти хмелю за складом ефірної олії не поступаються європейським та американським сортам, а тому також можуть використовуватися як для класичного охмелення, так і для сухого охмелення (табл. 1.4).

Сорт «Промінь» використовується як хміль подвійного призначення, як для гіркоти, так і для аромату. Цей сорт надає пиву приємну благородну гірчинку. Аромат можна охарактеризувати як пряно-квітковий з солодким фруктовим відтінком.

Сорт «Руслан» — гіркувато-ароматичний вид хмелю. Збалансований склад ефірної олії з достатнім вмістом мірцену додає пиву поєднання квітового аромату з цитрусовими нотами. Цей сорт має високий вміст біологічно активної речовини – ксантогумолу, який має високі антиоксидантні, протизапальні, противірусні та антиканцерогенні властивості.

«Слов'янка» - особливо цінна форма тонко ароматного виду хмелю. Цінується завдяки унікальному складу гірких речовин і ефірної олії фарнезенового типу. Характеризується підвищеним вмістом  $\alpha$ -кислот. Пиво з цього хмелю характеризується тонким хмелевим ароматом і легкою ніжною гірчинкою, що надає різним сортам пива неповторний, вишуканий букет смаку та аромату. Найкраще проявив себе при використанні в світлих сортах пива і пшеничних стилях, а також для поліпшення смакових якостей пива, приготованого з гірких сортів хмелю і хмелепродуктів, для благородного, ніжного, чистого хмелевого аромату з трав'янистим, квітково-фруктовим відтінком. відтінок і нотки нектару.

«Клон 18» — середньостиглий сорт з тонким ароматом, виведений методом індивідуального відбору в 1936 році і є національним стандартом ароматних сортів хмелю. Цей вид хмелю має дуже ніжний, тонкий аромат з трав'яними, квітковими і фруктовими нотками. Найчастіше використовується в світлих сортах пива для додання приємного благородного аромату [13].

Таблиця 1.4 — Характеристика вітчизняних сортів хмелю [13]

Сорт хмелю	Гіркі речовини				Хмелева олія			
	Вміст $\alpha$ -кислот, %	Вміст $\beta$ -кислот, %	$\alpha/\beta$ – відношення	Вміст когумулону, %	Вміст загальної олії, см <sup>3</sup> /100 г	Вміст $\alpha$ -гумулену, %	Вміст $\beta$ -каріофілену, %	Вміст фарнезену, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Гірка сорти хмелю</b>								
Альта	9,0-12,0	4,0-5,0	2,3	22,0-24,0	1,0-2,0	18,0-22,0	8,0-10,0	0
Національний	6,0-10,0	4,0-5,0	1,5	<30,0	1,0-1,5	25,0-30,0	9,0-12,0	0
Промінь	4,0-5,0	7,0-8,0	0,6	28,0-32,0	0,5-1,0	12,0-13,0	5,0-6,0	5,0-10,0
<b>Ароматичні сорти хмелю</b>								
Клон 18	4,0-5,0	7,0-8,0	0,6	28,0-32,0	0,5-1,0	12,0-13,0	5,0-6,0	5,0-10,0
Слав'янка	4,0-5,0	7,0-8,0	0,6	28,0-32,0	0,5-1,0	12,0-13,0	5,0-6,0	5,0-10,0
Гайдамацький	4,0-5,0	7,0-8,0	0,6	28,0-32,0	0,1-0,4	12,0-13,0	5,0-6,0	5,0-10,0
<b>Сорти подвійного призначення</b>								
Злато Полісся	5,0-7,0	4,0-6,0	1,3	<30,0	0,5-1,0	20,0-30,0	9,0-12,0	12,0-20,0
Заграва	6,0-10,0	6,0-10,0	1,0	<30,0	1,3-2,0	19,0-22,0	6,0-7,0	8,0-12,0
Руслан	4,0-5,0	7,0-8,0	0,6	28,0-32,0	0,5-1,0	12,0-13,0	5,0-6,0	5,0-10,0

Можна зробити такі висновки. Важливим етапом у виробництві пива є вибір сорту хмелю, оскільки від хімічного складу хмелю залежить смако-ароматичний профіль готового пива. Слід вибирати такий хміль, який підходив би до конкретного сорту пива. Не менш важливо, в якому вигляді використовується хміль: гранули, пресований, шишки.

Сьогодні в пивоварінні для проведення холодного охмелення застосовують в основному іноземні сорти хмелю такі як Халертау Традиціон, Амарілло та багато ін. Якщо порівняти ці сорти з такими вітчизняними сортами, наприклад Заграва, Промінь, Слав'янка, то можна зробити висновок, що за вмістом ефірної олії та основних ароматичних сполук українські сорти не поступаються і можуть також бути використані для проведення холодного охмелення.

### **1.5 Характеристика хмелепродуктів і їх використання у пивоварінні**

Кількість пивоварних підприємств, що використовують натуральний шишковий хміль, продовжує скорочуватися, тому що застосування хмелепродуктів дає істотні економічні і технологічні переваги.

Найбільш поширені хмелепродукти можна розділити на дві групи: гранульований хміль та екстракти хмелю.

В усьому світі з усіх хмелепродуктів приблизно використовується в наступній пропорції [1,13]: натуральний хміль в шишках –15...20%; гранульований хміль – 40...45%; екстракти хмелю біля 30%; ізомеризовані продукти біля 10%.

Для пивовара вміст в хмелі гірких речовин є найважливішою характеристикою. Вони можуть визначатися тільки в лабораторії шляхом екстракції, для чого використовують різні загальновідомі аналітичні методи аналізу.

За допомогою кондуктометричного методу визначають вміст загальних смол, м'яких смол і твердих смол. Орієнтовні нормативні значення, яких наведені в табл.1.5.

Хміль гранульований. Гранулювання хмелю дозволяє зберегти його компоненти. Для цього хміль подрібнюють, а потім пресують в гранули. У вигляді гранул хміль знаходиться в розсипчастому стані, що значно полегшує його використання.

Розрізняють три види гранул: гранули (тип 90); гранули концентрату (тип 45); ізомеризовані гранули. Так, при виробництві пелет типу 90 із 100 кг хмелю-сирцю виходить 90 кг порошку, який зберігає всі найважливіші компоненти, а пелет типу 45 означає отримання 45 кг найважливіших компонентів хмелю.

Однією з проблем хмелярства в Україні, як відзначають аналітики, є відсутність технологічної бази. В Україні не освоєно виробництво таких видів пивоварної сировини, як екстракт і гранули хмелю. ВАТ «Укрхміль» побудувало в Житомирі єдиний в країні

гранулятор. І це при тому, що великі пивоварні практично не використовують шишки хмелю, а використовують гранули або екстракт хмелю [13].

**Таблиця 1.5 – Орієнтовні нормативні значення хмелепродуктів (на ПСР)**

Гіркі речовини	Хміль в шишках	Збагачений молотий (гранульований) хміль	Екстракти хмелю
Загальні смоли	12...24	22...40	30...60
М'які смоли	10...18	18..36	24...54
Значення по кондуктометру	4...10	7...20	9...30
β-фракція	5...9	11...16	15...24
Тверді смоли	2...4	3...10	

Екстракти хмелю. Екстракція — це виділення окремих компонентів із твердої речовини за допомогою відповідних розчинників. У харчовій промисловості часто не обмежується процесом розчинення, а збільшує концентрацію рідини шляхом випаровування розчинника. Завдання розчинника — вилучення речовини з твердого тіла, тобто він виконує лише роль транспортного засобу.

Як розчинник у виробництві екстрактів хмелю сьогодні використовується в основному рідкий CO<sub>2</sub> або етанол, який з міркувань охорони навколишнього середовища замінив метиленхлорид, який використовувався для екстракції протягом тривалого часу. Обидва згадані розчинники корисні для екстрагування хмелю, оскільки повністю розчиняють хмелеві смоли та олію.

Застосування інших органічних розчинників дуже проблематично, оскільки виготовлені з них екстракти неминуче містять залишки речовин, які або вважаються токсичними, або не відповідають уявленням про чистоту харчових продуктів.

Ізомеризований екстракт. Після ізомеризації ізомеризований екстракт хмелю можна додавати на різних етапах пивоваріння. Це дозволяє збільшити ступінь використання гірких речовин хмелю до 95%,

Тетрагідро-ізоекстракт. У цьому екстракті, як і у відновленому екстракті, α-кислота CO<sub>2</sub> екстракту повністю ізомеризована та відновлена. Застосування цього екстракту дає наступні переваги: немає «яскравого» смаку; завдяки цьому смак пива не псується від впливу світла навіть при розливі пива в безбарвні пивні пляшки; помітно

підвищується піностійкість пива, виготовленого з використанням цього екстракту; екстракт дуже простий у застосуванні і завдяки ефективному використанню гірких речовин є дуже вигідним продуктом, незважаючи на те, що виробництво цього продукту досить складне і коштує недешево. Тетрагідроізоекстракт дає пом'якшену гіркоту.

### **1.6 Вплив способів і режимів охмелення на смак і аромат пива.**

На хмелевий аромат в пиві впливає багато параметрів, таких як сорт хмелю, регіон вирощування, хмелевий продукт. У зв'язку з аналізом властивостей хмелю в пивоварінні велике значення приділяється також і способу його внесення з метою надання пиву особливої гіркоти і максимального збереження ароматичних компонентів.

**Традиційне охмелення.** Термін «традиційне охмелення» включає як «раннє», так і «пізнє» додавання хмелю до сушловарильного апарату і вірпула.

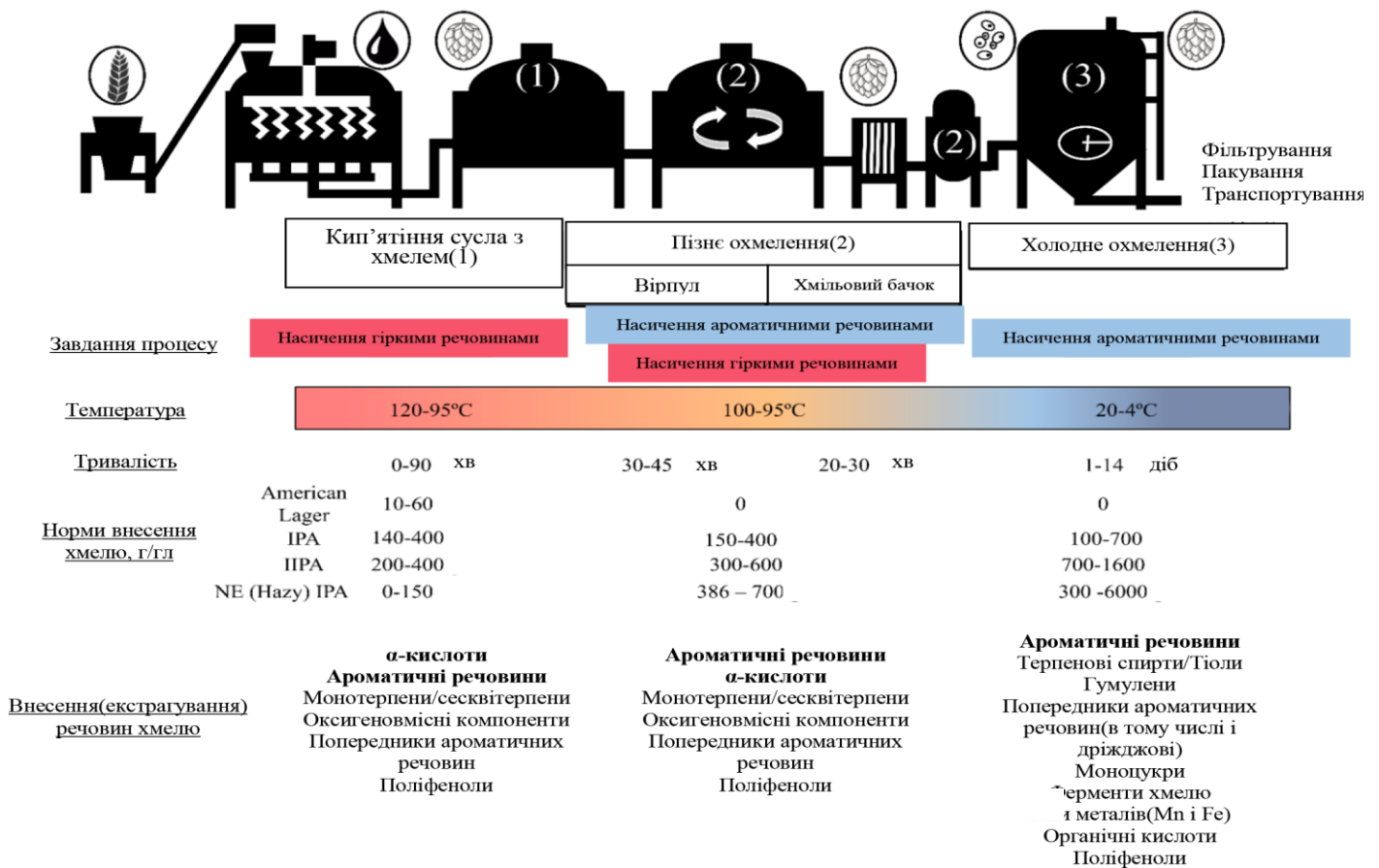
При ранньому охмеленні на початку кип'ятіння, через 10-15хв, задають 30...35% хмелю, 40...45 %, у середині кип'ятіння, але не пізніше як за 40хв до кінця кип'ятіння (в сучасних умовах кип'ятять 65-90хв а інколи до 2-х годин), щоб забезпечити основну частину  $\alpha$ -кислот, які, повинні за цей час ізомеризуватися, а остаток хмелю за 10-15 хвилин до кінця кип'ятіння. Спосіб «пізнього» охмелення заключається у наступному, більшу частину хмелю (75...80%) задають на стадії кип'ятіння сусла з хмелем, а меншу частину (15...25%) ароматного сорту хмелю задають не під час кип'ятіння сусла з хмелем, а у вірпул. Аромат пива пізнього охмелення зазвичай характеризується квітковим або цитрусовим букетом. Традиційно для надання такої смако-ароматичної характеристики використовують класичні сорти хмелю [34]. Також пивовари вибирають менш традиційні сорти (наприклад, Каскад) для надання аромату «пізнього охмелення».

Проте додавання ароматичного хмелю на початку кип'ятіння також застосовується в деяких випадках, оскільки ця практика охмелення надає набагато більш вишукану «пряну/трав'янисту» ноту готовому пиву [34].

У зв'язку з цим аромат «традиційного охмелення» визначається як хмелевий аромат пива, одержуваний шляхом кип'ятіння сусла з шишками хмелю або гранулами. Інші терміни, такі як «європейський» або «благородний» аромат традиційного охмелення, часто зустрічаються в літературі. Вони пов'язані з використанням європейських ароматних сортів, таких як Жатецький, Шпальт, Халлертау та Теттнагер, які, сприяють «благородному аромату хмелю» [1, 20].

Різниця між ароматом сирого хмелю та ароматом традиційного суттєва, адже компоненти хмелевої олії піддаються різним фізичним, хімічним та біохімічним процесам під час виробництва пива. Компоненти олії хмелю піддаються періоду кип'ятіння з деяким випаровуванням, а деякі речовини зазнають хімічних перетворень. Крім того, під час ферментації леткі олії хмелю втрачаються в результаті контакту з

вуглекислим газом, неполярні речовини втрачаються адсорбцією дріжджами, а деякі речовин можуть метаболізуватися.



**Рисунок 1.5** – характеристика і порівняння різних способів охмелення пива і розрахункових норм внесення хмелепродуктів для різних типів і стилів пива

Нарешті, неполярні сполуки додатково втрачаються адсорбцією фільтруючими матеріалами. В результаті з однієї сторони аромат «традиційного охмелення» набагато складніший, ніж аромат «сухого охмелення». Проте з іншої сторони, аромат «традиційного охмелення» не відповідає аромату застосованого хмелю [12, 25, 37].

### 1.7 Висновки до розділу 1

1. Хміль – один з основних і незамінних видів сировини для виробництва пива. Завдяки наявності специфічних речовин, яких немає жодна інша рослина, він надає пиву приємний гіркий смак і хмельовий аромат, сприяє видаленню із пивного суслу нестійких фракцій білкових речовин, полегшує піноутворення та піностійкість напою і маючи антисептичні властивості, підвищує його фізіологічну цінність, як харчового продукту.

2. Основними країнами світу, де вирощують хміль і виробляють хмелепродукти є Німеччина і США, за ними слідують Чехія і, останнім часом, Китай, причому переважна кількість хмелю це ароматичні сорти.

3. В Україні в останні роки виробляють понад 600 т на рік хмелепродуктів для потреб пивоваріння в 37 хмелярських господарствах країни з різними характеристиками, а саме хміль гіркий, ароматний і тонко ароматичний але виробники не завжди задоволені якістю і використовують іноземні хмелепродукти, проте найбільші пивоварні компанії з іноземним капіталом, закупають виключно імпортовану хмельову сировину.

4. Пивоварні підприємства України використовують хмелепродукти у вигляді гранул та екстрактів гірких і ароматичних сортів американського і німецького виробництва, а також ізомеризованих препаратів, у т.ч. тетрагідро-ізоекстрактів.

5. Складний хімічний склад хмелевої олії і недостатнє знання закономірностей змін компонентів олії хмелю, під час процесів пивоваріння, та науково не доведені уявлення про природу багатьох ароматично-активних летких компонентів є причиною того, що використання того чи іншого сорту хмелю не надає виробнику отримати бажаний хмельовий аромат пива.

6. Процес кип'ятіння суслу і процес ферментації відіграють дуже важливу роль у перетворенні гірких і ароматичних речовин, оскільки вони змінюють характер летких сполук хмелю шляхом хімічного окиснення та біотрансформації їх ферментами дріжджів.

7. Під час процесу кип'ятіння суслу з хмелем різко змінюється склад і втрати ефірної олії хмелепродуктів, близько 85% олії хмелю випаровується протягом 90 хв., при чому концентрація таких речовин олії як  $\beta$ -мірцен,  $\beta$ -каріофілен та  $\alpha$ -гумулен спочатку значно підвищується, а в кінці кип'ятіння і після освітлення, майже нічого не залишається.

8. На основі аналізу літературних джерел розроблено мету і задачі досліджень.

*Мета роботи.* Метою роботи є систематизація і узагальнююча оцінка інформаційних матеріалів, обґрунтування і вибір хмелепродуктів і сортів хмелю, іноземного виробництва для ефективного холодного охмелення пива.

*Задачі досліджень:*

- провести моніторинг з якості і використання різних сортів хмелю в світі;
- дослідити вплив гірких і основних ароматичних речовин хмелю на його технологічні властивості і призначення в пивоварінні;
- встановити залежність типу пива і технології його охмелення від складу важливих для пивоваріння компонентів хмелю;
- розробити рекомендації щодо вибору сортів хмелю у виробництві різних типів пива і режимів його охмелення.

## 2 МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1 Матеріали дослідження

На початку досліджень із понад 100 сортів хмелю, які культивують у світі, було відібрано для загального аналізу 33 сорти різних країн (США, Німеччина, Велика Британія, Чехія, Австралія, Нова Зеландія) які найчастіше використовують пивовари Європи (табл. 2.1). Із цих хмелів було вибрано 15 сортів (3-гіркі, 6-ароматичі, 6-подвійного призначення) для поглиблених досліджень, які в науковій літературі найбільше вивчені, проаналізовані і представлені в науковій літературі та промисловості: гіркі сорти - Магнум (*Німеччина*), Нортен Бревер (*Німеччина*), Бреверс Голд (*США*); ароматичні сорти – Жатецький (*Чехія*), Вілламет (*США*), Халлертау (*Німеччина*), Традиційний (*США*), Халлертау Блан (*Німеччина*), Шпальт (*Німеччина*); сорти подвійного призначення – Наггет (*США*) Таргет Амарілло (*США*), Каскад (*США*), Поляріс (*Німеччина*), Перле (*США*). Більшість із цих сортів використовують пивовари України [1, 13, 39].

**Таблиця 2.1 – Сорти хмелю, які найчастіше використовують пивовари Європи**

<b>Гіркі сорти хмелю</b>	<b>Ароматичні сорти хмелю</b>	<b>Сорти подвійного призначення</b>
Магнум, <i>Німеччина</i>	Жатецький, <i>Чехія</i>	Амарілло, <i>США</i>
Нортен Бревер, <i>Німеччина</i>	Мандарина Баварія, <i>Німеччина</i>	Цитра, <i>США</i>
Бреверс Голд, <i>США</i>	Вілламет, <i>США</i>	Каскад, <i>США</i>
Азакка бренд, <i>США</i>	Халлертау Міттелфрю, <i>Німеччина</i>	Центенніал, <i>США</i>
Комет, <i>США</i>	Халлертау Традицион, <i>Німеччина</i>	Колумбус, <i>США</i>
Геркулес, <i>Німеччина</i>	Халлертау Блан, <i>Німеччина</i>	Айдахо 7, <i>США</i>
Лорал, <i>США</i>	Мотуека, <i>Нова Зеландія</i>	Поларіс, <i>Німеччина</i>
Самміт, <i>США</i>	Шпальтер Селект, <i>Німеччина</i>	Перле, <i>США</i>
Варріор, <i>США</i>	Мозаїк, <i>США</i>	Вік Секрет, <i>Австралія</i>
Зевс, <i>США</i>	Галаксі, <i>США</i>	Наггет, <i>США</i>
Адмірал, <i>Велика Британія</i>	Елла, <i>Австралія</i>	Таргет, <i>Велика Британія</i>

## 2.2 Методика досліджень

На основі теоретичних досліджень, поставлених мети та задання розроблена програма виконання основних етапів досліджень, яка наведена на рис. 2.1.

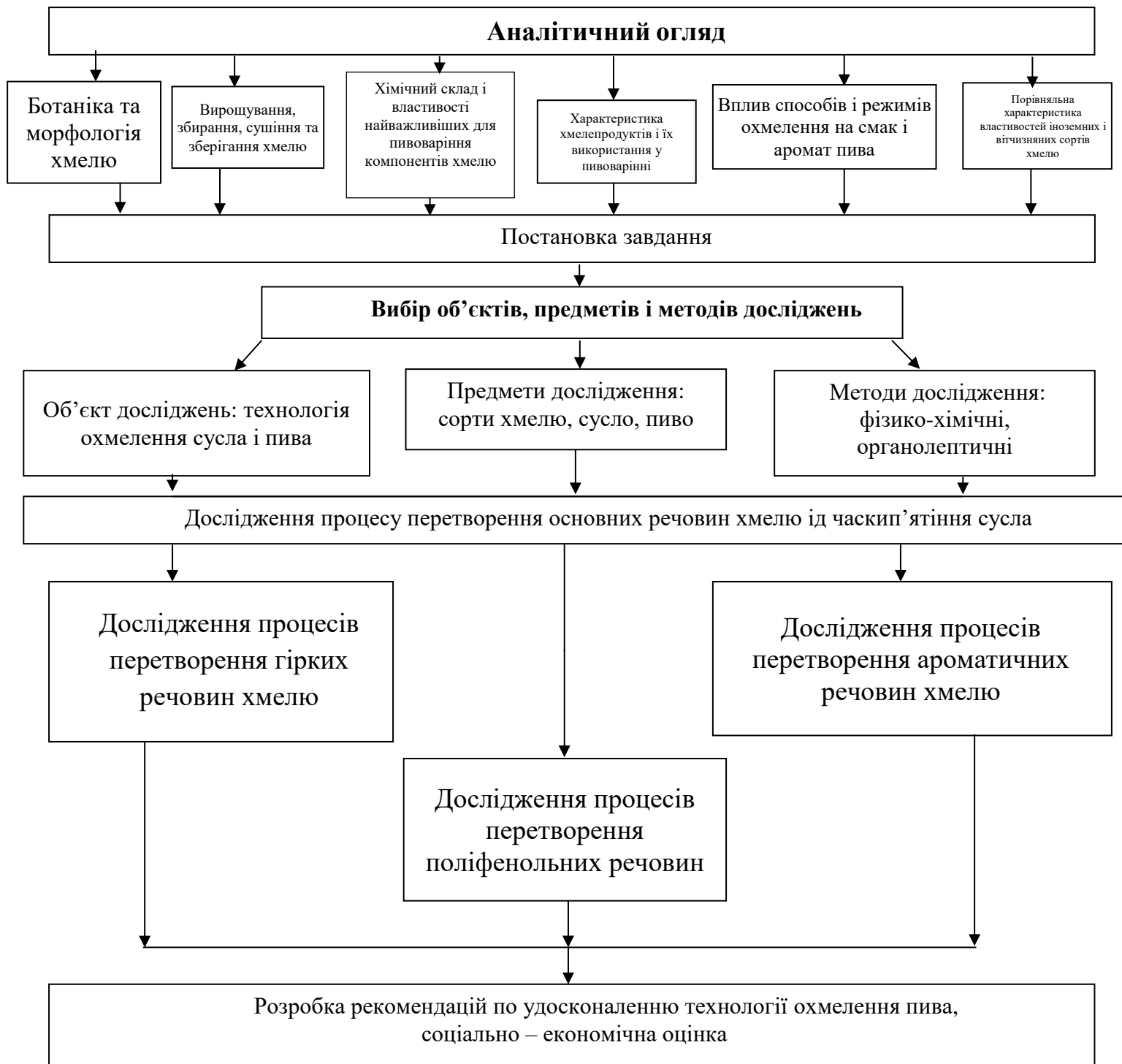


Рисунок 2.1 – Схема програми проведення теоретичних досліджень

## 2.3 Методи дослідження

На основі аналізу літературних джерел вітчизняні та зарубіжні дослідники визначили найважливіші методи охмелення пивного сусла та пива, фізико-хімічні та органолептичні методи досліджень. Для проведення експериментальних досліджень використовували методи, прийняті в пивоварінні [4,5,37].

### 2.3.1 Визначення вмісту ізогумулону в хмелі

Вміст ізогумулону в суслі коливається в значних межах і залежить від маси хмелю, вмісту  $\alpha$ -кислот у хмелі, глибини його екстракції та ізомеризації в процесі уварювання сусла. Визначення ізогумулону необхідне як для правильного нормованого споживання хмелю, так і для контролю режиму охмелення.

Метод визначення ізогумулону в суслі заснований на його екстракції із сусла ізооктаном (2,2,4-триметилпентаном) і визначенні оптичної густини ізооктанового екстракту на спектрофотометрі при довжині хвилі 275 нм.

Прилади: спектрофотометр з прямокутними кварцовими кюветами шириною 10 мм, скляні циліндри з притертими поверхнями і притертими пробками по 50 см<sup>3</sup>, ізооктан з доочищенням (у колонці з силікагелем марки АСМ, довжина 500 мм, діаметр 35 мм), спирт етиловий. для очищення кювет і 3 н. розчину соляної кислоти.

Різниця між значеннями оптичної густини двох кювет спектрофотометрів, заповнених розчинником, не повинна бути більше 0,005. У разі більших розбіжностей оптичну густину кювети приймають за одиницю і по відношенню до неї визначають оптичну густину іншої кювети, потім розраховують поправку на тотожність кювет. Для визначення оптичної густини в першу кювету наливають розчинник, а в другу — ізооктановий екстракт гірких речовин і від отриманої величини розраховують поправку.

Аналіз. Сусло звільняють від зважених часток центрифугуванням. Відбирають 10 см<sup>3</sup> сусла, переносять у скляний циліндр, додають 1 см<sup>3</sup> 3 н розчину соляної кислоти і 20 см<sup>3</sup> ізооктану, закривають циліндр пробкою і струшують 30 с. Циліндр залишають у спокої для розділення шарів рідини. Після відстоювання частину прозорого верхнього шару обережно знімають піпеткою і переносять у кювету, не додаючи до верхнього краю приблизно на 10 мм. У другу кювету наливають чистий ізооктан, кювети поміщають у спектрофотометр і визначають оптичну густину за довжиною хвилі 275 нм. Вміст ізогумулону (мг/дм<sup>3</sup>) розраховують за формулою:

$$\text{Розмір} = 57,2 \times D - 5,9$$

### 2.3.2 Визначення поліфенольних речовин за методом ЄВС

Проводять аналіз так само, як і для пива. Метод заснований на тому, що поліфенольні речовини суслу реагують з іонами в лужних розчинах з утворенням забарвленого розчину. Потім розраховують вміст поліфенольних речовин на основі вимірювання оптичної густини при довжині хвилі 600 нм.

### 2.3.3 Визначення вмісту ізогумулоу в суслі та пиві

Цей показник визначають спектрофотометричним методом. За методикою ЄВС при визначенні гірких речовин в основному визначається ізо- $\alpha$ -кислота. Спосіб застосовується до всіх типів фільтрованого пива. Мутність пива повинна бути попередньо відцентрифугована. Результат буде правильний, якщо пиво не містить *n*-гептил-1,4-оксибензоат, сахарин, саліцилову і сорбінову кислоти, які, так само як і гіркі речовини, екстрагуються ізооктаном та спотворюють показник оптичної густини при 275 нм. Усі зразки пива дегазують без втрати піни і термостатують при 20 °С перед визначенням.

Гіркоту розраховують за формулою:

$$BE=50 \times A_{275},$$

де  $A_{275}$  — оптична густина при 275 нм відносно чистого ізооктану.

За МЕВАК гіркі речовини визначають аналогічно визначенню їх в суслі, але в пробірку для дослідження поміщують 2 см<sup>3</sup> пива, яке попередньо звільняють від діоксиду вуглецю. Гіркі речовини пива розраховують за формулою, наведеною вище в методиці ЄВС [5].

Оскільки всі сполуки, що представляють інтерес, є леткими, газова хроматографія (ГХ) є кращим інструментом для ідентифікації сполуки та кількісного визначення. Метод ГХ поєднано з полум'яно-іонізаційним детектором (ПД) для кількісного визначення та мас-спектрометром (МС) для ідентифікації летких речовин. Також широко застосовується рідинна хроматографія (ВЕРХ).

Для екстрагування ароматичних сполук з пива були застосовані три методи: рідинна екстракція, твердофазна мікроекстракція (ТФМЕ) та сорбційна екстракція з магнітною мішалкою (SBSE).

### 2.3.4 Визначання вмісту ефірної олії

Спосіб полягає в отриманні ефірної олії шляхом гідродистиляції з наступною декантацією і збором її в спеціальний збірник.

Для проведення аналізу змонтувати прилад (рис. 2.2)

Круглу плоскодонну довгогорлу колбу місткістю від 2,0 дм<sup>3</sup> до 3,0 дм<sup>3</sup> (1) з'єднують із зворотним холодильником (3) гумовою пробкою. Усередині

дистиляційної колби вловлювач ефірної олії (2) підвішений до пробки на тонких дротиках так, щоб він знаходився під нижнім кінцем холодильника. Уловлювач ефірної олії являє собою скляну трубку, градуйовану на поділки 0,05 см<sup>3</sup>, діаметром від 5 до 7 мм і довжиною 80 мм, із розширеним верхнім кінцем у формі лійки та зігнутим колінцем меншого діаметру, виготовлену з 5 см<sup>3</sup> піпетка.

Підвісити уловлювач необхідно так, щоб кінець холодильника входив у воронку уловлювача і торкався його стінки.

Рис. 2.2 Апарат для визначання кількості ефірної олії в хмелю

*Метод випробування.* У перегінну колбу поміщають 50 г подрібнених шишок хмелю, додають туди циліндром 1 дм<sup>3</sup> дистильованої води, підвішують до пробки уловлювач і з'єднують із зворотним холодильником. Колбу ставлять на електроплитку. У режимі слабкого кипіння ефірну олію видаляють через 2 години. Правила опрацювання результатів. Вміст ефірної олії (ЕО), у сантиметрах кубічних на 100 г повітряно сухої речовини, визначають за формулою:

$$E_o = \frac{v \cdot 100}{n},$$

де  $v$  — об'єм ефірної олії в уловлювачі, см<sup>3</sup>;  $n$  — наважка хмелю, г.

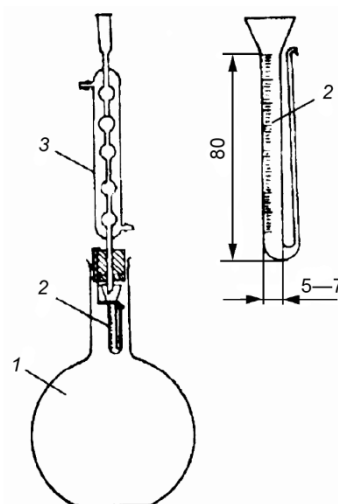
Розраховують до другого десяткового знаку, округлюючи до першого десяткового знаку. За кінцевий результат беруть середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень.

### 2.3.5 Метод кількісного визначання компонентів гірких речовин

Спосіб полягає в застосуванні гравіметрії для визначення вмісту загальних смол, загальних м'яких і твердих смол, тонкошарової хроматографії та спектрофотометрії для визначення вмісту ксантогумолу, високоефективної рідинної хроматографії для визначення кількісного вмісту та складу а- і в-кислоти з одного вимірювання хмелю.

Метод визначення вмісту смоли

— Приготування метанольного екстракту. Для отримання метанольного екстракту гірких речовин масу подрібненого хмелю масою 10 г переносять у конічну колбу місткістю 250 см<sup>3</sup>. Додають 100 см<sup>3</sup> метанолу, закривають колбу пробкою, струшують 15 хвилин і фільтрують через складчастий фільтр. Останні порції фільтрату отримують шляхом притискання маси до фільтра).



— Приготування гексанового екстракту. Відбирають 15 см<sup>3</sup> метанольної витяжки гірких речовин і переносять у ділильну лійку місткістю 200 см<sup>3</sup>, додають 50 см<sup>3</sup> н-гексану, збовтують, а потім додають 15 см<sup>3</sup> сірчаної кислоти концентрацією 2% (по обсяг) і знову струшують протягом 5 хвилин. Після злушення гексану (верхнього шару) його переливають у конічну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>. Гексановий екстракт використовується для визначення вмісту загальних м'яких смол.

— Приготування ефірного екстракту. Залишок розчину метанолу — сірчаної кислоти також переносять у ділильну лійку місткістю 250 см<sup>3</sup>, додають 50 см<sup>3</sup> діетилового ефіру і струшують протягом 5 хв. Після відділення ефіру його переливають у конічну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>.

Метод визначення вмісту твердих смол. Ефірну витяжку переносять у попередньо висушену і зважену круглдонну колбу, яку ставлять на нагріту до 40 оС водяну баню, підключають до водяного охолоджувача і відганяють ефір.

Залишок води в колбі видаляють на киплячій водяній бані. Далі колбу з твердими смолами сушать у сушильній шафі протягом 30 хвилин при температурі 105 оС. Для рівномірного розміщення шару твердих смол на стінці колби необхідно додати від 2 см<sup>3</sup> до 3 см<sup>3</sup> метанолу. Після цього колбу необхідно поставити на кілька хвилин на водяну баню, а потім, в процесі вдування в неї повітря за допомогою гумової груші, розподілити смолу у вигляді тонкої плівки по внутрішній поверхні колби круговими рухами. Після цього колбу охолоджують в ексикаторі протягом 30 хвилин і зважують на аналітичних вагах.

Масову частку твердих смол (ТС), у відсотках до маси проби, з перерахунку на суху речовину обчислюють за формулою:

$$T_c = \frac{a \cdot 66,67 \cdot 100}{100 - W}, \%$$

де а — маса смол у колбі, г; W — вологість хмелю, %. 66,67— розрахунковий коефіцієнт для врахування величини наважки та розведення.

*Метод визначання вмісту м'яких смол.* Відбирають 40 см<sup>3</sup> гексанового екстракту, переносять у заздалегідь висушену і зважену кругло-донну колбу, яку вміщують у водяну баню, нагріту до 80°С, і відганяють гексан. Відганяння продовжують до тих пір, поки в колбі не залишиться від 3 см<sup>3</sup> до 4 см<sup>3</sup> екстракту, далі колбу від'єднують від холодильника і, вдуваючи струмені повітря, круговими рухами розподіляють смоли по внутрішній стінці колби у вигляді тонкої плівки. Після цього колбу охолоджують в ексикаторі 30 хв і зважують на аналітичних вагах.

Масову долю м'яких смол (МС), у відсотках до маси проби, з перерахунку на суху речовину обчислюють за формулою:

$$M_c = \frac{a \cdot 83,33 \cdot 100}{100 - W}, \%$$

де  $a$  — маса м'яких смол, г;  $W$  — вологість хмелю, %. 83,33 — розрахунковий коефіцієнт для врахування величини наважки та розведення.

### 2.3.6 Визначання вмісту поліфенолів

Спосіб полягає в екстракції поліфенолів окропом, утворенні забарвленого комплексу поліфенолів реактивом Фоліна, визначенні їх концентрації за допомогою фотоелектроколориметра та обчисленні масової частки поліфенолів у шишках хмелю. Правила підготовки до контрольної роботи. Від наважки хмелю відважують на вагах 5,0 г хмелю, поміщають у мірну колбу місткістю 250 см<sup>3</sup>, заливають циліндр 200 см<sup>3</sup> окропу і періодично нагрівають на киплячій водяній бані 1,5 год. струшуючи колбу. Далі колбу охолоджують, її вміст перемішують, доливають дистильованою водою до мітки і фільтрують через складчастий фільтр у чисту суху колбу. Електрофотоколориметр готують до роботи згідно з доданою до нього інструкцією.

Метод випробування. Відібрати піпеткою 5,0 см<sup>3</sup> поліфенольного екстракту, перенести в суху склянку і розвести 10 см<sup>3</sup> дистильованої води, відміряної піпеткою. Розчин ретельно перемішують. У суху пробірку відбирають піпеткою 1 см<sup>3</sup> цього розчину, додають піпеткою 0,3 см<sup>3</sup> реактиву Фоліна і 5,0 см<sup>3</sup> розчину натрій карбонату концентрацією 200 г/дм<sup>3</sup> і отримують суміш синього кольору. Суміш ретельно перемішують і відразу ж колориметрують у кюветі 3 мм зі світлофільтром № 9, довжина хвилі (630 ± 10) нм на електрофотоколориметрі ФЕК-56 М. Для контрольного розчину змішують 1 см<sup>3</sup> дистильованої води з 0,3 см<sup>3</sup> реактиву Фоліна, 5,0 см<sup>3</sup> розчину натрій карбонату концентрацією  $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 200$  г/дм<sup>3</sup>. Для визначення концентрації поліфенолів у досліджуваному розчині використовують калібрувальний графік табл.2.1.

Масову частку поліфенолів (ПФ), у відсотках від маси проби у перерахунку на суху речовину, розраховують за формулою:

$$\text{ПФ} = \frac{c \cdot n \cdot 2500}{m \cdot (100 - W)}, \%$$

де  $c$  — концентрація поліфенолів, знайдена за калібрувальним графіком, мг/см<sup>3</sup> (табл. 2.1);  $n$  — коефіцієнт розведення екстракту водою ( $n = 3$ ); 2500 — коефіцієнт перерахунку;  $m$  — маса наважки, г;  $W$  — вологість хмелю, %.

Примітка. Контролюючи зразки з низьким вмістом поліфенолів, вихідний водний екстракт водою не розбавляють ( $n = 1$ ).

**Таблиця 2.1 — Оптична густина вольфраматних комплексів поліфенолів  
хмелю**

Концентрація поліфенолів мг/см <sup>3</sup>	Оптична густина	Концентрація поліфенолів мг/см <sup>3</sup>	Оптична густина	Концентрація поліфенолів мг/см <sup>3</sup>	Оптична густина
0,10	0,135	0,22	0,254	0,36	0,400
0,12	0,155	0,24	0,275	0,38	0,424
0,14	0,175	0,28	0,300	0,40	0,440
0,16	0,195	0,30	0,324	0,42	0,454
0,18	0,224	0,32	0,340	0,44	0,470
0,20	0,240	0,34	0,350	0,46	0,510

Розраховують до другого десяткового знаку, округлюючи до першого десяткового знаку. За кінцевий результат беруть середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень з двох наважок.

### **2.3.7 Метод визначення органолептичних показників пива**

*Суть методу.* Аромат хмелю визначають органолептично в добре провітреному, без сторонніх запахів, приміщенні.

*Метод випробовування.* Із середньої проби беруть жменю шишок хмелю та визначають специфічний хмельовий аромат.

Перш за все визначають сторонні запахи — димний, запах плісняви, часниковий, валеріановий та інші, не властиві хмелеві.

Якщо немає сторонніх запахів, натирають шишкою долоню.

Для підсилення аромату шишку розривають на дві половини, труть їх одна об одну і органо-лептично визначають аромат та його інтенсивність.

### **2.3.8 Підготовка зразків для досліджень**

В експериментальних дослідженнях застосовують як зразки суслу та пива, так і модельний розчин. Застосування спирту як основного розчинника дає змогу детальніше вивчити процеси перетворення компонентів хмелю у процесі виробництва пива.

Приготування модельного розчину. Відфільтровану воду дегазували кип'ятінням та охолоджували. Воду (94%) змішували з етанолом (6%). Розчин буферували при рН 4,2 цитратом натрію/лимонною кислотою (0,0116 М). Розчин диспергували аліквотами у 18 дм<sup>3</sup> у модифіковані бочки Корнеліуса і охолоджували до 1°С перед сухим охмеленням [45].

### 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПЕРЕТВОРЕННЯ ОСНОВНИХ РЕЧОВИН ХМЕЛЮ ПІД ЧАС КИП'ЯТІННЯ СУСЛА (ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА)

В процесі кип'ятіння сусла хміль додають з метою отримання наступних результатів:

- Розчинення та ізомеризація гірких речовин хмелю, що надають суслу, а пізніше пиву гіркий смак;
- Розчинення поліфенолів хмелю, що сприяють коагуляції білка в процесі кип'ятіння сусла та створюють також вплив на характер сусла, а потім і пива;
- Екстрагування ефірних олій, що в свою чергу повинно призводити до збагачення різних типів пива, своєрідними хмелевими ароматами.

Лише незначна частина речовин, що містяться в хмелі, здатна до швидкого розчинення: це поліфеноли, частина білкових речовин, вуглеводи та мінеральні речовини. Усі вони впливають на характер майбутнього пива. Гіркі кислоти, що у свіжому хмелі, переходять у розчин лише поступово, тобто, вони залишаються нерозчиненими і випадають в осад разом із коагулюючими азотистими речовинами сусла. М'які та тверді смоли переходять у розчин простіше, ніж  $\alpha$ -і  $\beta$ -кислоти.

#### 3.1 Дослідження процесів перетворення гірких речовин

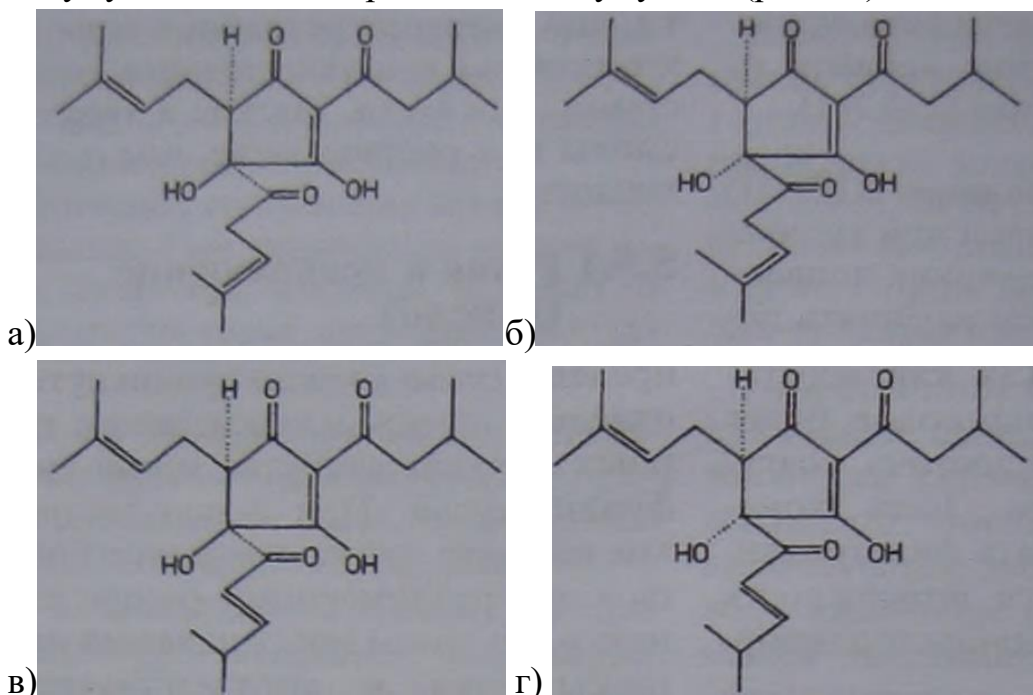
Гіркі речовини містяться в лупулінових залозах хмелевих шишок. Внесений хміль спочатку повинен бути рівномірно розподілений у суслі, оскільки воно має проникнути в окремі частини шишок або хмелевого порошку, щоб гіркі речовини могли перейти в сусло. При використанні хмелевого екстракту надається велике значення його рівномірному розподілу в суслі. Лише потім можуть розпочатися процеси розчинення та відповідні перетворення.

*$\alpha$ -кислота* розчиняється в залежності від величини рН та температури сусла, тобто при рН 5,9 вона має розчинність 480 мг/дм<sup>3</sup>, а при рН 5,0 та середній дозі внесеного хмелю вже досягає порогу розчинності, що дорівнює 40 мг/дм<sup>3</sup> при 25°C та 60 мг/дм<sup>3</sup> при 100°C. Окрім того,  $\beta$ -кислотам приписують при підвищених рН переважно молекулярнодисперсний, а при рН від 5,2 – колоїдний стан. Ці два процеси розчинення відбуваються одночасно, та при нормальному рН сусла в межах 5,4 ... 5,6 переважає колоїдне розчинення.

Таким чином,  $\alpha$ -кислоти при низьких рН, пов'язаних, наприклад, зі зменшенням рН у процесі бродіння, присутні в дуже малих кількостях близько

0,5 ... 2 мг/дм<sup>3</sup> або зовсім відсутні. Тому при кип'ятінні сусла вони мають бути перетворені у форму, стійку і до рН пива, тобто у ізоз'єднання  $\alpha$ -кислот та їх гомологів. Отже, вони і становлять, згідно з проаналізованими даними досліджень, найбільшу частину гірких речовин пива.

При кип'ятінні сусла  $\alpha$ -кислоти, тобто гумулон, когумулон і адгумулон, перетворюються на ізомери, які об'єднуються спільною назвою «ізогумулони». При цьому структура шестичленного циклу перетворюється на п'ятичлений. Кожен з гомологів  $\alpha$ -кислот утворює при цьому 4 ізомери: цис-, транс-ізогумулони та цис-, транс-алло-ізогумулони (рис.3.1).



**Рисунок 3.1 – Структурна формула гомологів  $\alpha$ -кислот**

а) – цис-ізогумулон; б) – транс-ізогумулон; в) – цис-алло-ізогумулон; г) – транс-алло-ізогумулон

Окремі *стереоізомери* – навіть із різних гомологів – за гіркотою не відрізняються або відрізняються лише незначно один від одного. Тільки алло-ізогумулони можуть мати злегка підвищену гіркоту. Основна частина продуктів ізомеризації — це транс-, цис-ізогумулони, алло-ізогумулони близько 5%, трішки спіро-ізогумулонів і щонайменше 10...15% абео-ізогумулонів.

*Абео-ізогумулони* є продуктами окислення, які містяться у хмелі в незначній кількості (0,5...1,15%), вони утворюються переважно при кип'ятінні сусла. Вони мають слабку гіркоту, але позитивно впливають на якість піни. Їх вміст можна підвищити шляхом аерації сусла. Оскільки вони не екстрагуються

ізооктаном, то їх можна віднести до тієї частини  $\alpha$ -кислот, які втрачаються при кип'ятінні сусла.

Продуктами окислення  $\alpha$ -кислот та ізо- $\alpha$ -кислот є гумулінони та гумулінові кислоти.

*Гумулінову кислоту* отримують з алло-ізогумулону при відщепленні бічних ізогексенолових ланцюжків. Ця сполука не надає гіркоти в смаку. Оскільки окислення  $\alpha$ -кислот призводить не тільки до утворення відповідних гумулінонів, а продовжує трансформувати, утворюючи дуже складні суміші структур, які відповідають структурам абео-ізогумулону. Вона відноситься до групи м'яких смол, що походять від  $\alpha$ -кислот та мають меншу гіркоту, ніж транс-ізо-гумулон, але дуже добре, розчинні у воді.

Проаналізувавши кип'ятіння сусла можна дослідити лише ізомеризацію  $\alpha$ -кислот. Оскільки різні стереоізомери гомологів гумулону практично не відрізняються за величиною гіркоти, а також аналогічні один одному при прояві інших позитивних властивостей, таких, як зниження поверхневого натягу та поліпшення пінистих властивостей пива.

Для аналізу гіркоти, що створюється ізогумулонами, має велике значення фактор чи, перебувають вони в пиві у вільному стані, чи у вигляді високомолекулярних речовин. Так, досліди з пивом показали, що у вільному стані знаходиться менше половини ізо- $\alpha$ -кислот, велика ж частина входить до складу речовин з молекулярною масою до 3500. У фракції з молекулярною масою понад 3500 міститься близько 11...17% ізо- $\alpha$ -кислот, тому при аналізі більш високомолекулярних фракцій з молекулярною масою понад 7000 Дальтон вони були виявлені лише в одному випадку. Це не виключає того, що при кип'ятінні сусла не відбувається утворення сполук гірких речовин з речовинами, що мають велику молекулярну масу, так само, як і втрат гірких речовин з білком, що коагулює.

*$\beta$ -Кислоти* слабо розчиняються у воді та суслі. В діапазоні показника рН 5...6, в розчин при температурі 25°C переходить 1,5 мг/дм<sup>3</sup> і при температурі 100°C – 9 мг/ дм<sup>3</sup>. Лише при рН близько 10 і вище розчиняється 100 мг/дм<sup>3</sup>, тому при кип'ятінні сусла сама  $\beta$ -кислота не відіграє ніякої ролі, вона залишається здебільшого в хмелевій дробині із коагульованим білком. У пиві присутні лише залишки  $\beta$ -кислот.

Продуктом окислення  $\beta$ -кислот є гулупон, який може міститися у хмелі, залежно від ступеню його старіння в кількості 0,1...1%. Під час кип'ятіння сусла можна знайти підвищення вмісту гулупону. В результаті окислення гулупона утворюється певна кількість сполук, які мають структуру

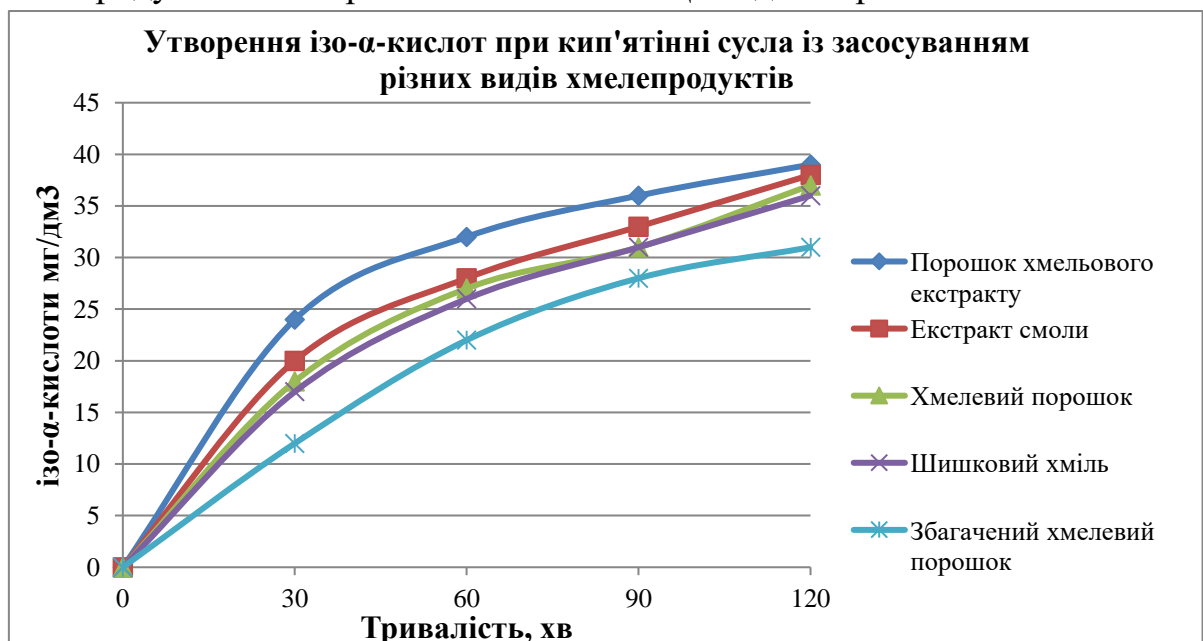
з 6-членним циклом. Рівень гіркоти цих продуктів окислення менша, ніж у гулупона, який добре дисоціює і надає значної гіркоти.

Інші продукти окислення  $\beta$ -кислот, відомі під загальною назвою «м'які  $\beta$ -смоли», такі, як лупдепи, лупдоли, лупокси і лупдокси, які розчиняються в суслі і переходять у готове пиво. Їх рівень гіркоти становить 33...50% гіркоти ізогумулона .

Інший продукт окислення гулупону і  $\beta$ -кислот – це гулупінова кислота, яка не має жодної гіркоти.

*М'які та тверді смоли* хмелю розчиняються при кип'ятінні сусла однаковою мірою. Певні сполуки, такі як гумулінони та продукти їх окислення, вже згадувалися вище, так само, як гулупон і речовини, що при цьому утворюються. Багато хто з них виявляє високий рівень «розчинності в пиві», частина з них визначається за допомогою ізookтану, а частина – тільки шляхом екстракції хлороформом. Їхня розчинність і стійкість у пиві пояснює також тим, що власне, хміль при нульовому вмісті  $\alpha$ -кислот, дає гіркі речовини, які можна виявити при визначенні показника «гіркота, од. ЕВС» і які забезпечують, хоч і значну, проте більш слабку гіркоту, ніж ізомери, отримані з  $\alpha$ -кислот.

*Фактори, що впливають на ступінь ізомеризації  $\alpha$ -кислот.* При кип'ятінні сусла класичним способом тривалість процесу та тип хмелепродуктів має вирішальне значення. Це видно із рис. 3.2.



**Рисунок 3.2 – Утворення ізо- $\alpha$ -кислоти при кип'ятінні сусла із застосуванням різних видів хмелепродуктів**

При внесенні  $\alpha$ -кислоти в кількості 80 мг/ дм<sup>3</sup>, відбувається найвищий приріст ізогумолону протягом першої половини кип'ятіння, але навіть у період з 90-ї по 120-ту хвилину ще виявлялося помітне збільшення вмісту ізогумолону. При кип'ятінні протягом 120 хвилин «ступінь ізомеризації» склав 47,2%, а через 90 хвилин – лише 42%. Пізнє внесення хмелю, наприклад, за 30 хв до кінця процесу кип'ятіння призводить до зниження виходу, що становить близько 24%.

Важливо враховувати, що при закінченні процесу кип'ятіння ізомеризація гірких речовин не зупиняється, а продовжується при температурі 90...95 °С. Саме в цей період проходить незначна «додаткова» ізомеризація гірких речовин хмелю, який був внесений в кінці кип'ятіння та мав значно менший час контакту з киплячим суслим. Оскільки, кип'ятіння сусли може відбуватися в конструктивно різних апаратах, тому було обрано порівняння виходу показників гірких речовин хмелю у апараті з подвійним дном та з виносним кип'ятильником. Отримані результати наведені в табл. 3.1.

**Таблиця 3.1 – Порівняння показників гірких речовин, отриманих при кип'ятінні сусли у апараті з подвійним дном та з виносним кип'ятильником**

Показники гірких речовин	Апарат з подвійним дном			Апарат з виносним кип'ятильником		
	Гаряче охмелене сусли	Початкове сусли	Пиво	Гаряче охмелене сусли	Початкове сусли	Пиво
Гіркота, од. ЕВС	47	54	35	42	52	34
$\alpha$ -Кислоти, мг/дм <sup>3</sup>	12	8	-	17	10	-
Ізо- $\alpha$ -Кислоти, мг/дм <sup>3</sup>	38	49	-	30	44	-

Окремі гомологи  $\alpha$ -кислоти, такі, як ко- і адгумолон, вміст яких найбільш значний, при кип'ятінні сусли залишаються однаковими, що виключає можливість прискореної ізомеризації когумолону.

Сучасні системи кип'ятіння сусла, наприклад, із застосування виносного кип'ятильника, з однієї сторони сприяє підвищенню ізомеризації завдяки дії підвищених температур за кожного циклу потрапляння до теплообмінника. Але, з іншої сторони, сусло залишається в котлі за нормальної температури кип'ятіння 100°C, а тривалість кип'ятіння скорочується до 60...70 хвилин, то гаряче охмелене сусло містить менше гірких речовин, ніж сусло після кип'ятіння за звичайних умов. Тому, щоб досягти приблизно таких показників, необхідно провести витримку у вірпулі.

Також, валивим є порівняння способів кип'ятіння сусла *під тиском* із класичним способом. При кип'ятінні сусла під тиском, що перевищує барометричний, за умови, що загальна тривалість обробки сусла становить 70 хвилин при температурі вище 100°C і 20 хвилин при 110°C, отримуємо результати, що наведені в табл. 3.2.

**Таблиця 3.2 – Порівняння різних способів кип'ятіння сусла**

Показники гірких речовин	Класичний спосіб кип'ятіння	Кип'ятіння під тиском, що перевищує барометричний
α-Кислоти, мг/дм <sup>3</sup>	13,1	5,9
Ізо-α-Кислоти, мг/дм <sup>3</sup>	55,0	56,2

При кип'ятінні сусла за *підвищених температур* слід враховувати, що гаряче сусло потрапляє у відповідні танки для гарячого сусла, попередньо пройшовши через кілька етапів, де відбувається поступове зниження тиску. Тому оцінити можна лише вміст гірких речовин у початковому суслі. Уявлення про те, що відбувається на окремих етапах процесу (140°C, 2,5 хв.) представлено у табл. 3.3.

**Таблиця 3.3 – Ізомеризація α-кислот на окремих етапах кип'ятіння сусла при підвищених температурах(140°C, 2,5 хв)**

Показники гірких речовин	На виході із апарату для витримки при підвищеній температурі	2-га стадія зниження тиску	Початкове сусло
α-кислоти, мг/дм <sup>3</sup>	14,6	8,2	7,1
Ізо-α-кислоти, мг/дм <sup>3</sup>	32,8	34,8	37,6

Відповідно до вищепереліченого, при використанні таких систем не виникає проблем для того, щоб отримати звичайний вихід гірких речовин. Навпаки, є можливість економії 10...20% гірких речовин, але це може негативно вплинути на смако-ароматичні властивості пива.

Кількість  $\alpha$ -кислот, що вносяться, може призвести до зменшення ефекту ізомеризації тільки при використанні дуже великої кількості. Так, збільшення дози внесення  $\alpha$ -кислот з 80 до 160 мг/дм<sup>3</sup> призводить до зниження виходу  $\alpha$ -кислот на 18%, та навпаки, при внесенні  $\alpha$ -кислоти в кількостях 65...100 мг/дм<sup>3</sup> не було відзначено суттєвих змін. Відмінність, що часто виявляється на практиці, наприклад, між суслем для «Пільзенського» та «Експортного» пива обумовлена іншими причинами. Тут, як правило, середня тривалість кип'ятіння хмелю коротша, ніж у лагерного або експортного пива, що навіть при підвищеній дозі внесення призводить до гіршого виходу ізогумулону.

Також, важливим є тривалість екстракції та розподіл гірких речовин у суслі, що відіграють важливу роль. Звичайно, минає певний час, доки, наприклад, хмелеві шишки розмокнуть у суслі і гіркі речовини зможуть екстрагуватися. Це видно із рис. 3.2 відносно плоскої кривої ізомеризації. Порошок розчиняється швидше, ніж хмелеві шишки, а у екстрактів, особливо екстрактів чистих смол, емульгування в суслі супроводжується деякими труднощами. Але якщо воно все-таки відбудеться, то вміст ізо- $\alpha$ -кислот зросте ще динамічніше, ніж у разі використання порошкового хмелю. Характерним є те, що у цих продуктів, що пройшли обробку, у період від 90-ї до 120-ї хвилини кип'ятіння відбувається значна ізомеризація.

Варто звернути увагу, що у більшості випадків «гаряче охмелене сусло» не є кінцевим продуктом в який додають дріжджі, так як між закінчення кип'ятіння та закінченням охолодження сусла, відбувається велика кількість біохімічних перетворень.

Термін та умови зберігання хмелю, тобто ступінь окислення гірких речовин, також суттєво впливає на утворення продуктів ізомеризації  $\alpha$ -кислот, результати досліджень наведені у табл. 3.4.

Таким чином, уже через 60...90 хв досягають максимального вмісту «ізогумулонів». Також, був виявлений прискорений приріст кількості гулупонів при використанні застарілого хмелю.

**Таблиця 3.4 — Зміна кількості основних фракцій гірких речовин хмелю під час кип'ятіння сусла з використанням хмелю різної свіжості**

Тривалість кип'ятіння, хв	30	60	90	120
<i>Свіжий хміль</i>				
Ізо- $\alpha$ -кислоти, мг/дм <sup>3</sup>	18,9	25,2	29,5	30,5
$\alpha$ -кислоти, мг/дм <sup>3</sup>	19,8	13,3	9,1	6,7
Гулупони, мг/дм <sup>3</sup>	1,2	1,3	1,4	1,3
Гумулінові кислоти, мг/дм <sup>3</sup>	0,3	0,3	0,4	0,5
<i>Старий хміль</i>				
Ізо- $\alpha$ -кислоти, мг/дм <sup>3</sup>	16,6	21,3	20,9	22,0
$\alpha$ -кислоти, мг/дм <sup>3</sup>	6,7	5,1	3,7	3,0
Гулупони, мг/дм <sup>3</sup>	5,8	6,5	6,8	6,4
Гумулінові кислоти, мг/дм <sup>3</sup>	0,9	0,9	0,8	1,0

Під час використання закритих систем кип'ятіння сусла, виникає питання на рахунок ефективності використання гірких речовин хмелю, де через люк варильного апарата є доступ кисню, який контактує з поверхнею киплячого сусла. Дослідження з примусовою аерацією в невеликій кількості показали підвищення, як гірких речовин по ЕВС, а також ізо- $\alpha$ -кислот за рахунок  $\alpha$ -кислот. Прогнозування того, що за рахунок отримання підвищеної кількості «ізогумолону», проходить більше окислення продуктів  $\beta$ -кислот, були перевірені в процесі проведення дослідів з використанням ВЕРХ. При цьому не було виявлено підвищення кількості продуктів окислення  $\beta$ -кислот (наприклад, гулупонів). Результати дослідження наведені у табл. 3.5.

**Таблиця 3.5 — Кип'ятіння сусла без аерації та з аерацією**

Спосіб кип'ятіння	Закритий(без аерації)		Відкритий(з аерацією)	
	Кінець кип'ятіння	Середина охолодження	Кінець кип'ятіння	Середина охолодження
<i>Визначення за ВЕРХ</i>				
Ізо- $\alpha$ -кислоти, мг/дм <sup>3</sup>	27,3	34,4	32,9	39,3
$\alpha$ -кислоти, мг/дм <sup>3</sup>	14,6	13,8	13,8	10,0

На ступінь ізомеризації впливає рН сусла, від величини якого залежить розчинність. Результати дослідження наведені у табл. 3.6.

Понижений рН сусла, як правило стає причиною того, що при виготовленні пива високої якості, отримують лише усереднений вихід гірких речовин.

**Таблиця 3.6 — Вплив рН сусла на ступінь ізомеризації**

<b>рН</b>	<b>4,75</b>	<b>5,03</b>	<b>5,28</b>	<b>5,52</b>	<b>5,85</b>
Ізо- $\alpha$ -кислоти, мг/дм <sup>3</sup>	28,9	33,1	34,0	36,5	39,5
$\alpha$ -кислоти, мг/дм <sup>3</sup>	3,4	4,0	4,3	4,6	6,7

Тому, для покращення ізомеризації були запропоновані добавки, щоб сприяти рівномірному розподілу, наприклад, екстракту смол у суслі. Так, знайшли своє застосування *кізельгур, кізельгель та бентоніт*. Також прогнозується, що застосовуючи ці добавки при виробництві «порошкоподібних хмелевих екстрактів» або «бентонітових гранул» призведе до збільшення поверхні контакту гірких речовин, що позитивно вплине на розчинення цих речовин в суслі, і таким чином прискорить процес ізомеризації.

Це можна проаналізувати з рис.3.2, де чітко видно економію по відношенню до «нормального» екстракту, яка складає близько 15%.

Склад сусла, також, впливає на ефективність використання гірких речовин і частково на їхні втрати.

Таким чином, можна зробити висновок, що при низьких рН чи підкисленні сусла, показники ізомеризації знижуються. Наявність захисних колоїдів таких як декстрини,  $\beta$ -глюкани та білок, здатні, без сумніву, стабілізувати гіркі речовини, які знаходяться в розчині. Окрім того, велика частина гірких речовин, зв'язується з речовинами, які мають молекулярну масу близько 7000. У суслі, отриманому із солоду з низьким ступенем розчинності або в результаті прискорених способів затирання, вміст  $\beta$ -глюканів і білкових речовин з вищою молекулярною масою, найвірогідніше, значно вище, ніж у сусла із добре розчинного солоду, яке виготовлене при інтенсивному затиранні. Але існує небезпека, що при кип'ятінні сусла виникає більша кількість втрат гірких речовин внаслідок сильнішої коагуляції білків. Так як в період денатурації, білок здатний адсорбувати із сусла  $\alpha$  кислоти, які

до цього моменту ще не були ізомеризовані. Також з білками осаджуються ізо- $\alpha$ -кислоти.

Втрати гірких речовин вище у сусла, яке виготовлене за допомогою інфузійного способу затирання, тому що в сусло потрапляє більше коагульованих білків.

Великий вплив створює помутніння фільтрованого сусла, оскільки гіркі речовини адсорбуються частинками мути, які виділяються із сусла при утворенні завислих частинок у процесі його кип'ятіння. Навіть у цьому випадку, умови виробництва мають певну кількість втрат, які можуть бути в межах від 2% до 14%.

На втрату гірких речовин має вплив також кількість дубильних речовин хмелю: чим вони менші, тим менше осаджується білка і тим менше в результаті цього відбуваються втрати гірких речовин.

На основі отриманих результатів досліджень було рекомендовано окреме внесення екстракту дубильних речовин (на початку кип'ятіння), також екстракту гірких речовин (на 20-30 хв пізніше), при цьому скорочення тривалості кип'ятіння практично не створює негативного впливу на вихід гірких речовин, а смак пива стає значно гармонійнішим.

Використання несолодженої сировини, завдяки більш низькому вмісту азоту і поліфенолів, що в результаті зменшує коагуляцію при кип'ятінні сусла, дозволяє зекономити 10...20 % гірких речовин. Такі ж результати були отримані і у випадку, коли одночасно з 30%-ю кукурудзяної крупки використовували 40% несолодженого ячменю (з ферментами).

### **3.2 Дослідження процесів перетворення поліфенольних речовин**

Поліфеноли, що знаходяться в хмелі добре розчинні в киплячому суслі, швидкість екстрагування при використанні шишкового хмелю нижча, ніж при використанні порошкоподібних або дубильновмістних екстрактів хмелю. Це спостерігається поведінкою антиціаногенів хмелю.

Поліфеноли хмелю поділяються на 3 групи: мономерні феноли, мономерні поліфеноли та полімерні поліфеноли.

До першої групи відносяться, наприклад, галлова кислота, прокатехінова кислота та каводубильна кислота, які зустрічаються або у вільному вигляді або у вигляді глікозидів і піддаються гідролізу в такому вигляді.

До дубильних речовин, які піддаються конденсації, належать флаваноли (кверцетин і камфорна олія) та їх глікозиди, катехін та епікатехін,

а також флавані (лейкоціанодин), що позначаються, як «антиціаногени» або проантоціанідини.

Вони можуть конденсуватися з утворенням димерів, тримерів або з'єднань з більш високою ступінню полімеризації. Мономерні з'єднання не володіють дубильними властивостями, але прості флаванолі утворюють за допомогою водневих зв'язків за низьких температур стабільні з'єднання з білками. Тут утворюється рівновага між вільними і зв'язаними з білками флаванолами. Димери і тримери володіють здатністю осаджувати білок.

У флаванолів хмелю в процесі кип'ятіння сусла знижується вміст епікатехіна та катехіна, а також димерів та тримерів. Відносно велика кількість комплексних поліфенолів (ті що перейшли із солода у сусло) залишаються в суслі, а інші 35...45% простих флаванолів, що містяться в охмеленому пивному суслі, потрапляють в сусло із хмелю.

Можна зробити висновок, що поліфеноли з більш низькою молекулярною масою, тобто з нижчим ступенем полімеризації, краще адсорбуються на білках, ніж полімери з великою молекулярною масою.

Уявлення про дію поліфенолів, що перейшли в сусло із солоду і хмелю, наведено в табл. 3.7.

**Таблиця 3.7 — Зміна вмісту поліфенолів солоду і хмелю після кип'ятіння сусла протягом 90 хвилин**

Показники	Солодове сусло, кип'ятіння без хмелю		Солодове сусло без поліфенолів солоду, кип'ятіння з хмелем		
	Перед кип'ятінням	Після кип'ятіння	Внесення хмелю	Перед кип'ятінням	Після кип'ятіння
Поліфеноли мг/л	239,6	236,5	96,2	10,0	64,1
Антоціаногени, мг/л	104,7	83,8	84,0	9,4	21,5
Індекс полімеризації	2,29	2,82	1,15	1,06	2,98
Колірність 100г поліфенолів E430*10	0,33	0,56	-	0,99	0,99
Коагульований азот білкових речовин, мг/100мл	5,3	2,8	-	5,3	2,3

Виявляється, що вміст поліфенолів солоду майже не змінюється, тоді як, вміст поліфенолів хмелю знижується на 33%. Антоціаногени активно реагують з білковими речовинами, тому антоціаногени солоду зменшуються на 20%, а антоціаногени хмелю – на 75%.

Колір поліфенолів хмелю значно темніший, ніж поліфенолів солоду. Це свідчить про те, що із сусла в осад разом з білками переходять менш полімеризовані поліфеноли, що володіють вищою дубильною властивістю.

Вплив хмелепродуктів, що містять поліфеноли з різним ступенем окислення полімеризації наведено в табл. 3.8.

**Таблиця 3.8 — Вплив поліфенолів хмелю з різним індексом полімеризації на склад сусла(кі-ть внесення  $\alpha$ -кислоти – 120 мг/дм<sup>3</sup>)**

Показники	Шишковий хміль		Екстракт	
	свіжий	окислений	не окислений	окислений
Індекс полімеризації поліфенолів	1,23	1,69	2,07	5,40
Поліфеноли мг/дм <sup>3</sup>				
у відповідності до розрахунків	206,5	202,0	183,3	183,3
по результатам досліджень	203,6	211,1	186,5	187,5
Різниця	-2,9	+9,1	+3,2	+4,2
Антоціаногени, мг/ дм <sup>3</sup>				
у відповідності до розрахунків	109,0	98,4	71,6	66,9
по результатам досліджень	76,5	75,9	60,9	58,4
Різниця	+32,5	-22,5	+10,7	+8,5
Індекс полімеризації поліфенолів сусла	2,66	2,78	3,06	3,21
Колірність 100мг поліфенолів E430*10	0,35	0,47	0,70	0,85
Зміна вмісту азотистих речовин	5,9	3,1	3,8	2,9

Тільки свіжий шишковий хміль забезпечує менший вміст поліфенолів при кип'ятінні сусла. Зниження вмісту антоціаногенів стає сильнішим, коли знижується їх ступінь полімеризації. Окислені полімеризовані антиціаногени залишаються в суслі. Індекс полімеризації зразків сусла, що були отримані з використанням окислених поліфенолів, збільшується. Колір поліфенолів, що

залишились в суслі після кип'ятіння, інтенсивніший. Вміст розчинного азоту зменшується в незначній кількості.

Встановлено, що ступінь окислення поліфенолів може характеризуватись, використовуючи величину індексу полімеризації.

Таким чином, в суслі залишаються речовини з меншою реакційною здатністю. Вони частково зв'язані з білком і в подальшому процесі виробництва пива, в результаті пониження рН під час процесу бродіння і охолодження при доброджуванні стають частково нерозчинними і випадають разом з ними в осад. Оскільки ця дегідратація продовжується після фільтрації, то стабільність пива погіршується.

За звичайних параметрів кип'ятіння сусла вважається характерним робота поліфенолів хмелю, так як вони в більшій мірі сприяють осадженню білків, ніж поліфеноли солоду. Такий висновок можна зробити аналізуючи отримані дані, що наведені в табл. 3.9, але осадження білків посилюють не тільки поліфеноли, але й гіркі речовини. Без додавання хмелю зменшення коагулюючого азоту білкових речовин співпадає зі зменшенням кількості загального азоту. Внесення хмелю не тільки посилює зменшення коагулюючої фракції, але й сприяє видаленню білкових речовин, які раніше при високій температурі не випадали в осад.

**Таблиця 3.9 — Зміна фракцій азотистих речовин при кип'ятінні сусла з хмелем та без хмелю**

<b>Показник, мг/дм<sup>3</sup></b>	<b>Загальний азот</b>	<b>Коагулюючий азот</b>
Кип'ятіння з хмелем	20	20
Кип'ятіння без хмелю	60	33

Поліфеноли сприяють осадженню білків сусла і при його охолодженні. Оскільки сусло завжди аналізується в холодному стані, то білково-дубильні зв'язки видаляються, наприклад, шляхом фільтрації або центрифугуванням, і тим самим збільшуються дані, що характеризують процес коагуляції при кип'ятіння сусла.

### **3.3 Дослідження процесів перетворення ароматичних речовин хмелю**

У хмелі поряд з відомими моно- та сесквітерпенами містяться також продукти їх окислення. Кількість останніх, зустрічаються в свіжому хмелі тільки в незначних кількостях, але зростає в 10...50 разів при зберіганні в залежності від упаковки, доступу кисню та температури. Вірогідно, що

жиророзчинні та леткі з парою терпенові вуглеводні лише при окисленні трансформуються в компоненти, які розчинні у суслі та пиві і дають інтенсивний аромат, оскільки їх присутність відчувається навіть в кількості від 5 мкг/дм<sup>3</sup>.

Терпенові та сесквітерпенові вуглеводні частково видаляються з парою при кип'ятінні сусла. Ті що залишились, при кип'ятінні сусла трансформуються у відповідні епоксиди та спирти, наприклад, каріофіли в каріфіленепоксид і каріофіленол або каріолан-1-ол, гумулен в гумуленепоксид та гумуленол або гумулол. Але в суслі з невеликою кількістю залишаються також і незамінні терпени, їх присутність можна виявити шляхом газохроматографічних досліджень. Основними представниками є: монотерпени, мірцен, альфа і бета пінен, а також в достатній кількості сесквітерпени бетакаріофілен і гумулен. Але вони не переходять в пиво, оскільки абсорбуються дріжджами, будучи жиророзчинними речовинами. Виявлені в суслі продукти окислення такі як гераніол, ліналоол, ундеканон, альфатерпінеол, навпаки як і згадані епоксиди потрапляють в незначних кількостях в готове пиво і приймають участь в утворенні його хмелевого аромату.

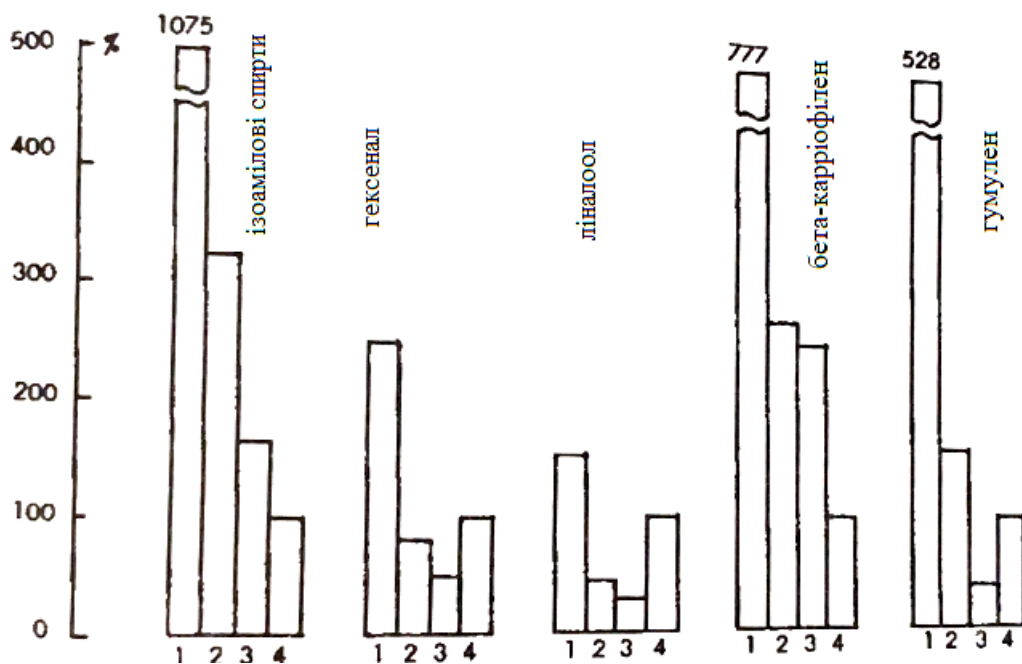
Дані результати досліджень дозволяють визначити вплив окремих сортів хмелю, наприклад, певних ароматичних сортів хмелю, на формування характеру пива. Але поряд з цим певну роль відіграє «ступінь старіння» хмелю. Виявляється, що в процесі зберігання хмелю або кип'ятіння сусла має відбутися в певній мірі окислення хмелевої олії, що сприяє її кращому розчиненню в суслі та пиві. Сорти хмелю, що багаті мірценом, наприклад, сорти Northern Brewer і Brewers Gold, додають пиву певного хмелевого аромату, але одночасно і грубу гіркоту. Практично доведена необхідність внесення таких сортів гіркового хмелю після початку кип'ятіння, щоб видалити з парою ці леткі речовини і відповідні продукти розщеплення гірких кислот хмелю. Цим можна покращити якість пива, для охмелення якого використовують виключно цей хміль.

Досліджено, що виявлення ступеню окислення позитивно впливає на зберігання компонентів хмелю, дозволяє вважати вдалим внесення хмелю уже в затор або у відфільтроване сусло, але в такому випадку потрібно використовувати свіжий або ароматичний хміль, що зберігався при оптимальних умовах. Окислений хміль або згадані раніше гіркі сорти хмелю в певних умовах призвели б до появи неприємного сирного аромату та грубої гіркоти у зв'язку з високим вмістом в них речовин, що розчинні у воді та суслі.

Розповсюджене внесення хмелю в декілька етапів, при чому остання порція, вноситься за 10...30 хв до кінця кип'ятіння суслу для збагачення аромату. Це може сприяти позитивному ефекту лише в тому випадку, коли вноситься буде як мінімум 30%, а краще 50% від загальної кількості, в перерахунку на альфа кислоту, у вигляді ароматичного хмелю. При використанні ароматичного хмелю для отримання пива з кращим ароматом прагнуть, щоб тривалість кип'ятіння хмелю було менше 50 хв, що сприяє збалансованішій гіркоти пива.

За класичною технологією кип'ятіння суслу, основною метою є перехід хмелевої олії або її похідних в сусло в розчинній формі та використання для створення аромату пива, то при кип'ятінні суслу під тиском виникає зовсім інша мета та проблеми.

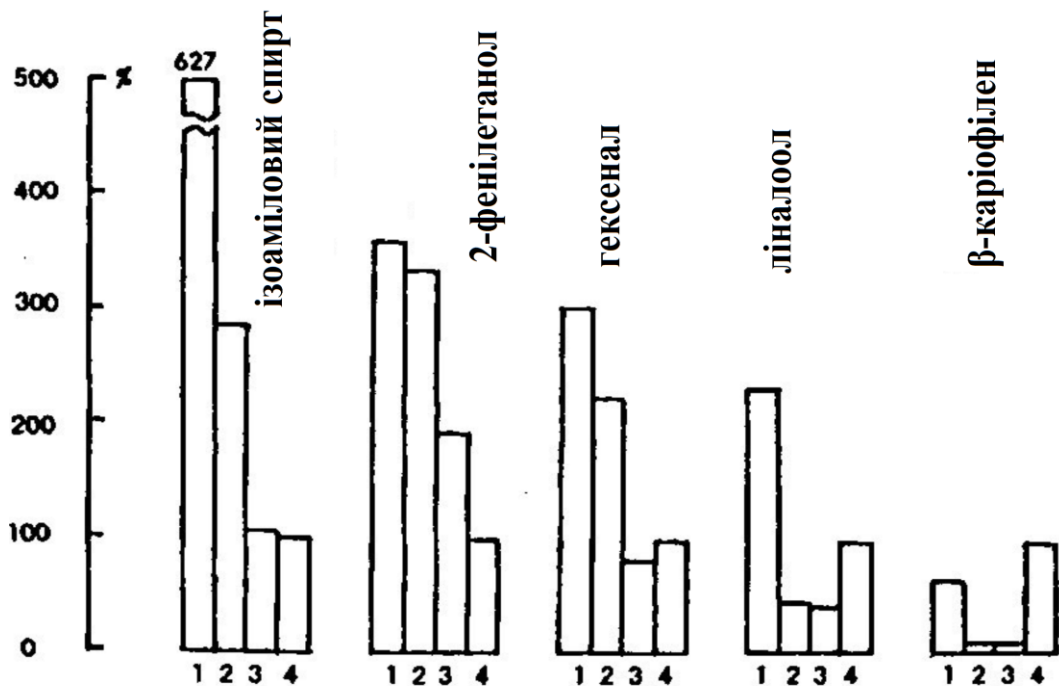
Під впливом підвищеного тиску та температури, а найперше внаслідок випаровування, що виникає при скиданні тиску, вміст незміненої хмелевої олії, а також продуктів її окислення в суслі значно вище, ніж за класичного способу кип'ятіння. Як видно із наведених на рис. 3.3 і 3.4 діаграм, в умовах для витримування при високих температурах у суслі присутня велика кількість гумулену,  $\beta$ -каріофілену і насамперед мірцену та ліналоолу.



**Рисунок 3.3 – Порівняння вмісту деяких летких з'єднань хмелю при кип'ятінні суслу під впливом підвищеного тиску та температури**

1 – після витримки при високій температурі; 2 – після скидання тиску; 3 – після розпилення; 4 – порівняння.

Однак зниженню вмісту ароматичних речовин сусла, що частково перейшли з солоду, а головним чином, утворених при кип'ятінні сусла, надається домінуюче значення, то при відповідному випарюванні разом з ними видаляються також хмельові масла. При гарному випаровуванні відбувається значне зниження їх вмісту до низького рівню, характерного для звичайного способу кип'ятіння. Тому величині поверхні випаровування та турбулентності, що там відбувається, приділяється велике значення. Можна було б шляхом відповідних покращень, наприклад, за допомогою прибору для розпилення або використовуючи менше заповнення резервуарів, в яких відбувається зниження тиску, призвести до того, що характер пива, отриманого в безперервних системах, стане схожим на характер пива, отриманого в системі класичної технології кип'ятіння.



**Рисунок 3.4 – Порівняння вмісту деяких летких з'єднань хмелю при кип'ятінні сусла під впливом підвищеного тиску та температури**

1 – після витримки при високій температурі; 2 – після скидання тиску; 3 – після розпилення; 4 – порівняння

*Жирні кислоти хмелю при кип'ятінні сусла і їх місцезнаходження. Серед летких речовин хмелю більш як 20% – це вільні жирні кислоти, концентрація яких збільшується у процесі зберігання хмелю. Відразу після внесення в сусло, можна встановити значне збільшення октанової, нонанової і деканової кислот. А під час кип'ятіння відбувається значне зменшення їх кількості в результаті*

адсорбції на утвореному осаді суспензій сусла. В сусло попадає помітна кількість пальмітинової, лінолевої і ліноленової жирних кислот, що містяться в хмелі. Вони компенсують втрати цих з'єднань, що утворились при кип'ятінні і утворення суспензій гарячого сусла. Вміст в суслі ліноленової кислоти залежить, перш за все, від дозування хмелю, оскільки в хмелі цієї кислоти майже втричі більше, ніж у фільтрованому суслі. При неповному видаленні суспензій гарячого сусла частина цих жирних кислот потрапляє на бродіння.

*Білки хмелю.* Лише 50% білків, що містяться в шишковому хмелі і порошку, являються солерозчинними, тоді як білкові речовини стандартного екстракту переходять повністю в сусло. В залежності від використаних хмелепродуктів і кількості дозування хмелю, в сусло вводяться білкові речовини в кількості 1,5...5мг/100мл. Зміни, що відбуваються з різними фракціями білка при кип'ятінні сусла, визначають співвідношення білка в неохмеленому «суслі до кип'ятіння» і «гарячому охмеленому суслі». Додаткове внесення білку з хмелем незначно змінює це співвідношення.

Оскільки додані разом з хмелем азотисті сполуки мають переважно низьку молекулярну масу (менше 2600), то вони разом з поліфенолами, мінеральними речовинами і не в останню чергу з тими ж гіркими речовинами, які не виявляються при визначенні «ізогумулонів», можуть впливати на характер і повноту смаку пива.

### **3.4 Висновки**

1. Важливе значення у формуванні смаку і аромату мають як гіркі ізо- $\alpha$ - та ізо- $\beta$ -кислоти, так і ароматичні речовини хмелю, що містяться в ефірній олії хмелю. При різних режимах охмелення ці речовини піддаються різним змінам.

2. Визначено, що терпенові спирти, такі як ліналоол, гераніол, нерол, цитронеллол або альфа-терпінеол поперемінно перетворюються один в одного, а складні ефіри терпенових спиртів можуть розщеплюватися, що залежать від характеристики дріжджового штаму, числа дріжджових клітин, температури пива, часу контакту та інших факторів.

3. Дані дослідження вказують на те, що вибір сорту хмелю суттєво впливатиме на ароматичний профіль готового пива, тому при охмеленні слід брати до уваги хімічний склад хмелепродуктів.

4. Деякі терпени, особливо секвітерпеновий гумулен, можуть піддаватися реакціям окислення та гідролізу, що призводить до широкого спектру ароматичних сполук, які спочатку не містяться в лупуліні хмелю.

5. Встановлено, що вміст поліфенолів солоду майже не змінюється, тоді як, вміст поліфенолів хмелю знижується на 33%. Антоціаногени активно реагують з білковими речовинами, тому антоціаногени солоду зменшуються на 20%, а антоціаногени хмелю – на 75%.

6. Під впливом підвищеного тиску та температури, а найперше внаслідок випаровування, що виникає при скиданні тиску, вміст незміненої хмелевої олії, а також продуктів її окислення в суслі значно вище, ніж за класичного способу кип'ятіння.

#### 4 ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

В технології охмелення сусла важливе значення має вид хмелепродукту і спосіб охмелення. Тому для встановлення оптимальної тривалості охмелення при класичному способі охмелення використовували залежність концентрації  $\alpha$ -кислот в пиві при екстрагуванні шишок хмелю сорту Каскад (рис.1.5), яка має нелінійну залежність.

Внаслідок отриманих результатів визначено такі параметри:

X – час екстрагування, хв.;

Нелінійна залежність, яка описує динаміку концентрації  $\alpha$ -кислот у пиві залежно від тривалості екстрагування під час охмелення описується таким рівнянням:

$$\bar{y}_x = ax^2 + bx + c ,$$

де  $\bar{y}_x$  – концентрація  $\alpha$ -кислот, г/гЛ;

x – час, хв.;

1. Для визначення параметрів рівняння регресії a, b, c складемо систему рівнянь:

$$\begin{cases} \sum y = a \sum x^2 + b \sum x + cn ; \\ \sum yx = a \sum x^3 + b \sum x^2 + c \sum x ; \\ \sum yx^2 = a \sum x^4 + b \sum x^3 + c \sum x^2 ; \end{cases}$$

2. Побудова матриці планування експерименту:

n	x	y	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	yx	yx <sup>2</sup>
1	0	0,047					
2	2	0,075	4	8	16	0,15	0,3
3	4	0,09	16	64	256	0,36	1,44
4	6	0,09	36	216	1296	0,54	3,24
5	8	0,09	64	512	4096	0,72	5,76
6	10	0,09	100	1000	10000	0,9	9
7	12	0,085	144	1728	20736	1,02	12,24
8	14	0,085	196	2744	38416	1,19	16,66
9	16	0,085	256	4096	65536	1,36	21,76
10	18	0,085	324	5832	104976	1,53	27,54
11	20	0,085	400	8000	160000	1,7	34
12	22	0,082	484	10648	234256	1,804	39,688
13	24	0,08	576	13824	331776	1,92	46,08
<b>Сумма</b>	<b>156</b>	<b>1,069</b>	<b>2600</b>	<b>48672</b>	<b>971360</b>	<b>13,194</b>	<b>217,708</b>

3. Підставимо отриманні значення в систему рівнянь:

$$\begin{cases} 1,069 = a * 2600 + b * 156 + c * 13 ; \\ 13,194 = a * 48672 + b * 2600 + c * 156 ; \\ 217,708 = a * 971360 + b * 48672 + c * 2600 ; \end{cases}$$

$$\begin{cases} 0,0822 = a * 200 + b * 12 + c ; (1) \\ 0,0846 = a * 312 + b * 16,67 + c ; (2) \\ 0,0837 = a * 373,6 + b * 18,72 + c ; (3) \end{cases}$$

$$\begin{cases} 0,0024 = a * 112 + b * 4,67 ; (4) \\ -0,0009 = a * 61,6 + b * 2,05 ; (5) \end{cases}$$

$$\begin{cases} 0,0005 = a * 23,98 + b ; (6) \\ -0,0004 = a * 30,049 + b ; (7) \end{cases}$$

$$0,0009 = a * (-6,07)$$

Звідси  $a = -0,00015$

$$0,0005 = -0,00015 * 23,98 + b$$

$$b = 0,0042$$

$$1,069 = -0,00015 * 2600 + 0,0042 * 156 + c * 13$$

$$c = 0,0628$$

Робимо перевірку обчислення коефіцієнтів регресії :

$$\bar{y} = a\bar{x}^2 + b\bar{x} + c ;$$

$$\text{де } \bar{y} = \frac{\sum y}{n} = \frac{1,069}{13} = 0,08 ;$$

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} = \frac{156}{13} = 12 ;$$

$$0,08 = -0,00015 * 200 + 0,0042 * 12 + 0,0628 = 0,08$$

4. Рівняння регресії має вигляд:

$$\bar{y}_x = -0,00015 * x^2 + 0,0042 * x + 0,0628$$

## 5. РОЗРАХУНОК СОЦІАЛЬНО-ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ

У роботі соціально-економічний ефект полягає у тому, що класичний спосіб сухого дозволяє передати характерний даному сорту хмелю смак та аромат. Відсутність термічного впливу на компоненти хмелю підвищує фізіологічну цінність пива. Гіркота, ефірна олія і поліфеноли, що містяться в хмелі, мають позитивний вплив на організм людини. Шишки хмелю є лікарською сировиною і використовуються у фармакології для виробництва лікарських засобів. Особливо цінною з лікувальної точки зору є ефірна олія:

- шишки хмелю мають заспокійливу дію, тому їх додають в різні трав'яні збори від безсоння;

- настій хмелю застосовується для збудження апетиту, поліпшення травлення, при підвищеній збудливості нервової системи, запальних захворюваннях сечовивідних шляхів, нирок, печінки, жовчного міхура;

- відвар з хмелю застосовується для полоскань при цинзі і втраті голосу;

- хміль - джерело антиоксидантів, є потужним засобом проти раку, адже містить антиканцерогенну речовину — ксантогумол. Ксантогумол також захищає клітини мозку від руйнувань і здатний зупинити наступ хвороби Альцгеймера. Антиоксидант ксантогумол, з'єднання, що зустрічається тільки в хмелі, тому хміль - більш ефективний засіб проти раку, ніж червоне вино, зелений чай або соєві продукти. Сорти України мають підвищений вміст ксантогумолу.

Під час охмелення витрати хмелю збільшуються у порівнянні з традиційним охмеленням. У той же час після закінчення процесу екстрагування відпрацьований хмелепродукт все ще містить деякі смако-ароматичні та гіркотні речовини, і його можна повторно використати при кип'ятінні.

Таким чином витрати на реалізацію охмелення пива можливо знизити за рахунок повторного використання хмелепродукту при традиційному охмеленні. Натомість запропонований спосіб охмелення дозволить значно розширити асортимент продукції.

## 6 ОХОРОНА ПРАЦІ

Закон України «Про охорону праці», прийнятий Верховною Радою України 14 жовтня 1992 року, був переглянутий і затверджений Президентом України в новій редакції 21 листопада 2002 року. Цей закон визначає основні положення щодо реалізації конституційного права працівників на охорону їх життя і здоров'я у процесі трудової діяльності, на належні, безпечні і здорові умови праці, регулює за участю відповідних органів державної влади, відносини між роботодавцем і працівником з питань безпеки, гігієни праці та виробничого середовища і встановлює єдиний порядок організації охорони праці в Україні. Він складається з преамбули та 9 розділів. [3].

В кожній хімічній лабораторії забезпечуються організаційні заходи щодо пожежної безпеки відповідно до вимог Правил пожежної безпеки в Україні, затверджених наказом Міністерства України з питань надзвичайних ситуацій від 19 жовтня 2004 року № 126, зареєстрованих в Міністерстві юстиції України 4 листопада 2004 року за № 1410/10009 (далі - НАПБ А.01.001-2004).

Збереження життя і здоров'я працівників є найважливішим напрямом державної політики у галузі охорони праці. Проблеми забезпечення безпеки людини набувають особливої гостроти у виробничому середовищі, в якому здійснюється трудова діяльність людини і відбувається формування різних небезпечних і шкідливих факторів. Сукупність факторів виробничого середовища і трудового процесу, що впливають на працездатність і здоров'я працівника, складає умови праці. Для сучасного виробництва характерні швидка зміна технологій, оновлення обладнання, впровадження нових процесів і матеріалів, які недостатньо вивчені з точки зору негативних наслідків їх застосування. Харчова промисловість не є винятком.

**Безпека виробничих процесів.** Харчова промисловість виконує сполучну роль між сільським господарством і споживачем. Її підприємства переробляють зерно, овочі, фрукти, м'ясо, молоко і поставляють готову продукцію на підприємства торгівлі і громадського харчування. Технологічні процеси харчових виробництв пов'язані з великими тепло — та волого виділеннями, часто супроводжуються значними рівнями шуму і вібрації. Окремі операції не виключають попадання в повітря виробничих приміщень пилу, парів і газів, що роблять шкідливий вплив на організм людини. Застосування легкозаймистих і горючих рідин і матеріалів істотно підвищує пожежо- і вибухонебезпечність харчових виробництв. Багато підприємств харчової промисловості оснащені висококомунікованим і автоматизованим обладнанням з програмним управлінням. У зв'язку з цим збільшується потенційна небезпека виникнення травмонебезпечних

ситуацій. На підприємствах харчової промисловості велика питома вага ручної праці, в тому числі і важкої фізичної, широко застосовується праця жінок.

Безпека виробничих процесів забезпечується, передусім, політикою підприємства, спрямованою на застосування технічно справного обладнання та устаткування. А також, допуск до роботи працівників, які пройшли навчання, інструктаж з питань охорони праці.

**Організація і управління охороною праці.** Організована система управління охороною праці на підприємстві регулює взаємовідносини між структурними підрозділами підприємства, стосунки роботодавця з найнятими робітниками.

Управління охороною праці — це чітка взаємодія усіх структур виробництва, спрямована на дотримання нормативних вимог по охороні праці і виконання посадових обов'язків по забезпеченню безпеки виробничих процесів.

Важливу роль в ефективності системи управління охороною праці відіграє підбір і розставляння кадрів. Необхідно створити службу охорони праці, призначити посадових осіб, які забезпечуватимуть вирішення конкретних питань охорони праці на підприємстві.

Для здійснення навчання та перевірки знань з питань охорони праці на підприємстві створюється постійно діюча комісія.

Особливу увагу необхідно приділити службі охорони праці підприємства проведенню вступного інструктажу з питань охорони праці. Начальникам цехів, керівникам структурних підрозділів забезпечити проведення всіх необхідних інструктажів, організувати навчання безпечним методам і прийомам виконання робіт, надання першої допомоги потерпілим.

Інструктаж з охорони праці та організація стажування переслідує мету надати працівникам необхідний обсяг знань, умінь і навичок по правильному і безпечному виконанню робіт на дорученій ділянці перед допуском до самостійної роботи.

Проведення інструктажів на робочих місцях, щоденний контроль начальниками цехів, відповідальними особами технічних служб, службою охорони праці по безпечному виконанню технологічних операцій, виконання інструкцій по охороні праці, застосування засобів індивідуального захисту дають позитивні результати по профілактиці виробничого травматизму.

**Методи профілактики травматизму та профзахворювань.** Проведення інструктажів на робочих місцях, щоденний контроль начальниками цехів, відповідальними особами технічних служб, службою охорони праці по безпечному виконанню технологічних операцій, виконання інструкцій по охороні праці,

застосування засобів індивідуального захисту дають позитивні результати по профілактиці виробничого травматизму.

Важливою вимогою в забезпеченні безпеки виробництва є проведення професійного відбору, де передбачається оцінка професійної придатності працівників до відповідних професій і спеціальностей. Обов'язкові попередній (при прийомі на роботу) і періодичні (впродовж трудової діяльності) медичні огляди проводяться для працівників, зайнятих на важких роботах, роботах з шкідливими або небезпечними умовами праці або роботах, що вимагають професійного відбору, і щорічно для осіб у віці до 21 року.

Періодичні медичні огляди працівників підприємства проводяться згідно зі списками, по професіях і виконуваних роботах.

На підприємстві потрібно дотримуватися графіків проходження медичних оглядів — це є одним із основних вимог профілактики виробничих захворювань і дотримання санітарних норм в харчовій промисловості.

Дотримання санітарних норм робочої зони на підприємстві є важливим чинником по профілактиці травматизму і профзахворювань. На підприємстві регулярно потрібно здійснювати контроль стану виробничої зони. Необхідно проводити інструментально-лабораторні дослідження умов праці на конкретних робочих місцях з визначенням шкідливих та небезпечних факторів виробничого середовища і трудового процесу.

#### Висновки

1. Лабораторія повинна бути оснащена засобами індивідуального захисту.
2. При проведенні досліджень важливо дотримуватися встановлених правил, оскільки необережне поводження з токсичними речовинами може призвести до серйозної шкоди людському організму.
3. У разі отримання травми або кровотечі необхідно вміти вчасно надати першу допомогу.

## 7 ЦИВІЛЬНИЙ ЗАХИСТ

Цивільна оборона — державна система органів управління, сил і засобів для організації та забезпечення захисту населення від наслідків надзвичайних ситуацій техногенного, екологічного, природного та воєнного характеру.

Система цивільного захисту суб'єкта господарювання будується на основі Закону України "Про Цивільну оборону України", "Положення про Цивільну оборону України" та інших нормативно-правових актів з метою захисту працівників, службовців та населення, яке проживає у відомчому житловому фонді або потрапляє в зону ураження об'єкта, від надзвичайних ситуацій техногенного, природного та соціально-політичного характеру, до складу якого входять органи управління, сили і засоби, створені для організації та забезпечення захисту. робітників, службовців і населення, запобігання та ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій, організовується за територіально-виробничим принципом. Підприємства харчової промисловості використовують небезпечні речовини – найбільш токсичні для людини [2].

Шкідливі речовини - це речовини або сполуки, які в певній кількості, що перевищує гранично допустимі значення концентрації (щільності зараження), шкідливо діють на людей, тварин і рослини, завдаючи їм ураження різного ступеня тяжкості.

Потенційними джерелами техногенної небезпеки є об'єкти, на яких використовуються небезпечні речовини - це хімічно небезпечні об'єкти (ХНО). Чим більший ступінь токсичності небезпечної речовини, тим більша небезпека.

Щоб зменшити ймовірність заподіяння шкоди людям такими небезпечними речовинами в технологічному процесі і в разі аварії, необхідно чітко визначити і знати фізико-хімічні та токсичні характеристики, їх вплив на людину, наслідки, що виникають, і захист проти них, тому розробляються аварійні карти на застосування небезпечних речовин, на кожну отруйну речовину окремо та прикріплюються в місцях застосування.

Вимоги нормативних документів до змісту аварійних карток. У місцях застосування отруйних речовин закріплюються аварійні карти небезпечних речовин. Кожна речовина має свій номер.

Екстрена карта складається з кількох частин:

- основні властивості та види небезпеки;
- засоби індивідуального захисту;
- необхідні дії;
- заходи першої допомоги.

«Основні властивості та види небезпеки» включає кілька підрозділів. Основні властивості. Тут дається короткий опис і вказуються основні фізико-хімічні властивості, а саме: що являє собою описувана речовина, взаємодія цієї речовини з іншими компонентами процесу, з водою, горючість і горіння.

Небезпека пожежі та вибуху. Здатність речовини спалахувати, загорятися при взаємодії з іншими сполуками, наслідки, до яких це призводить. Вплив на довкілля та небезпека для населення.

Небезпека для людини. Описано вплив небезпечних речовин на організм людини в цілому, на окремі органи, на самопочуття та наслідки, що виникають при отруєнні або пошкодженні.

У розділі «Засоби індивідуального захисту» перераховуються засоби безпеки, тобто засоби, що захищають від тієї чи іншої небезпечної речовини: протигази, захисні костюми тощо.

Необхідні дії загального характеру: описуються дії щодо безпеки працівників у разі загрози отруєння, аварії або несправності. Це список інструкцій, яких необхідно дотримуватися у разі виникнення небезпечної ситуації.

При викиді та розливі: описані дії при аварії на підприємстві. Цей пункт використовується для самодезінфекції приміщень, в яких стався нещасний випадок, для безпечної евакуації та надання допомоги працівникам.

При пожежі: описані дії при пожежі. Як саме можна гасити цю речовину, засоби та інструкція.

При пожежі: описує дії при пожежі отруйної речовини: правила безпеки під час нещасного випадку.

### АВАРІЙНА КАРТКА № 1

НЕБЕЗПЕЧНА РЕЧОВИНА		
	Найменування вантажу	Ступінь токсичності
013	Вуглекислий газ	4
ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ І ВИДИ НЕБЕЗПЕКИ		
Основні властивості	<p>Безкольоровий газ. Важче за повітря (крім гелію). Не розчиняється в воді.</p> <p>Перевозиться в стиснутому, скрапленому (під тиском) або рідкому (охолодженому) стані.</p> <p>При виході в атмосферу парить. Скупчується в низьких ділянках поверхні, підвалах, тунелях.</p>	

Пожежна і вибухова безпека	Не горючий. Ємності можуть вибухати при нагріванні.
Небезпека для людини	Не представляє небезпеки на відкритому повітрі. При великих концентраціях викликає кисневий голод. В приміщеннях викликає удушення. Зіткнення з рідиною викликає обмороження. Збудження, сонливість, розлад координації руху, сплутаність пам'яті
<b>ЗАСОБИ ІНДИВІДУАЛЬНОГО ЗАХИСТУ</b>	
Ізолюючий протигаз. Захисний костюм типу Тн.	
<b>НЕОБХІДНІ ДІЇ</b>	
Загальног о характеру	Вивести із небезпечної зони сторонніх. Триматися навітряної сторони. Обминати низькі місця. Ізолювати небезпечну зону і не допускати сторонніх. В зону аварії входити тільки в захисному костюмі і ізолюючом протигазі. Потерпілим надати першу долікарську допомогу.
При викиді і розливу	Не торкатися розлитої речовини. При наявності спеціалістів ліквідувати течію, або перекачати справну ємність. При інтенсивному витіканню дати газу повністю вийти. Ізолювати район, до тих пір поки газ не розсіється.
При пожежі	Вивести із зони пожежі, якщо це не викликає небезпеки. Не наближатися до ємностей, що горять. Охолоджувати ємності водою з максимальної відстані. Гасити любимими засобами.
При загоранні	Не горить.
<b>ЗАХОДИ ПЕРШОЇ ДОПОМОГИ</b>	
Долікарська	Вивести на свіже повітря.
Лікарська	Підшкірно – ефедрин 5%-ий р-н 1 мл, коордіамін, кофеїн 10%-ий р-н 2-1 мл. При гнобленні дихання – штучна вентиляція легенів.

## АВАРІЙНА КАРТКА № 2

НЕБЕЗПЕЧНА РЕЧОВИНА		
№	Найменування вантажу	Ступінь токсичності
789	Кислота соляна	2

ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ І ВИДИ НЕБЕЗПЕКИ	
Основні властивості	Безкольорова рідина. Легко випаровує і димить на повітрі. Добре розчиняється в воді. Викликає іржу більшості металів.
Пожежна і вибухова безпека	Не горюча. При взаємодії з металами виділяє легко займисті гази.
Небезпека для людини	Небезпечна при вдиху, проковтуванні, попаданні на шкіру і слизисті. Діє в горлі, важке дихання, чутливість удушень, сухий кашель, клекоче дихання. Опіки губ, шкіри підборіддя, слизової ротової порожнини, стравоходу, шлунку. Різкі болі за грудиною, в області шлунку, болісна блювотина з кров'ю, охриплість голосу. Можливі спазми і набряк гортані. Роздратування слизових очей і носа.
ЗАСОБИ ІНДИВІДУАЛЬНОГО ЗАХИСТУ	
Ізолюючий протигаз. Захисний костюм типу Кк. Захисні окуляри, гумові чоботи рукавички. Респіратор типу РПГ-67В. Фільтруючий протигаз марки В.	
НЕОБХІДНІ ДІЇ	
Загальнохарактеру	Вивести сторонніх. Триматися з навітряної сторони. Уникати низьких місць. Ізолювати небезпечну зону в радіусі 50 м і не допускати сторонніх. В зону аварії входити в повному захисному костюмі. Потерпілим надати першу долікарняну допомогу.
При викиді і розливі	Не торкатися пролітої речовини. Ліквідувати течію при наявності спеціалістів, якщо це не являє собою небезпеку, або перекачати в справну ємність. При інтенсивній течії огородити місце розливу земляним валом і перекачати рідину в справну ємність. Для осадження парів використовувати вапняний розчин. Викликати на місце аварії газорятівну службу району (міста). Оповістити органи виконавчої влади і цивільну оборону району (міста обласного підпорядкування). У разі зараження води повідомити СЕС. Місце розливу нейтралізувати каустичною содою, содовим порошком, вапняком, вапном або іншим луговою сумішкою. Малі розливи промити великою кількістю води або вапняним молоком з великої відстані. Провести повну нейтралізацію транспортних засобів.
При пожежі	Надіти повний захисний костюм. Убрати з зони пожежі, якщо це не являє собою небезпеку. Гасити вогонь з максимальної відстані великою кількістю води.
При загоранні	Не горить.

ЗАХОДИ ПЕРШОЇ ДОПОМОГИ	
Долікарська	Свіже повітря, чистий одяг. Зняти речовину з шкіри великою кількістю води, 2%-им розчином соди. При попаданні в очі промити струменем води, 2%-им розчином питної соди. Термінова госпіталізація!
Лікарська	При попаданні внутрішньо-п/ш папеверін 2%-ий – 2 мл; платифілін 0,2%-ий – 1 мл; атропін 0,1% - ий - 1 мл, димедрол 1%-ий–1 мл, після промивання шлунку через зонд водою. В/в - 5%-ий розчин глюкози з новокаїном 2%-м –50 мл, сода 4%-а – 500 мл. При пониженні АТ – в/в полиглюкін 500 мл, преднізолон 60-120 мг. При вдиху – інгаляції масляні з 0,5%-им розчином новокаїну, 5%-им ефедрином – 1 мл, димедролом 1%-им – 1 мл. ПРОТИПОКАЗАНО ВИКЛИКАТИ БЛЮВОТУ ШТУЧНО!

### АВАРІЙНА КАРТКА № 3

НЕБЕЗПЕЧНА РЕЧОВИНА		
№	Найменування вантажу	Ступінь токсичності
789	Кислота оцтова	3
ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ І ВИДИ НЕБЕЗПЕКИ		
Основні властивості	Безкольорова, легко летуча, помірно кипляча рідина з різким запахом. Важче води, розчиняється в воді. Пари важче за повітря. Скупчується в низьких місцях, тунелях, підвалах.	
Пожежна і вибухова небезпека	Легко займається від іскор, полум'я і при нагріванні. Розлита рідина виділяє легко займисті пари. Пари з повітрям створюють вибухонебезпечні суміші. Ємності при нагріванні можуть вибухати. В пустих ємностях створюються вибухонебезпечні суміші. Небезпека вибуху парів на повітрі і в приміщенні.	
Небезпека для людини	Небезпечна при вдиху, проковтуванні, попаданні на шкіру і слизисті. Діє в горлі, важке дихання, чутливість удушню, сухий кашель, роздратування слизистих оболонок очей, носа, задишка. Опіки губ, шкіри підборіддя, слизистої ротової порожнини, стравоходу, шлунку. Різкі болі за грудиною, болісна блювотина з кров'ю, охриплість голосу, можливий набряк гортані.	
ЗАСОБИ ІНДИВІДУАЛЬНОГО ЗАХИСТУ		
Ізолюючий протигаз. Захисний костюм типу Кк. Захисні окуляри, гумові чоботи рукавички. Фільтруючий протигаз марки БКФ.		

НЕОБХІДНІ ДІЇ	
Загальног о характеру	Вивести сторонніх. Триматися з навітряної сторони. Уникати низьких місць. Ізолювати небезпечну зону в радіусі 200 м і не допускати сторонніх. В зону аварії входити в повному захисному костюмі. Дотримувати заходи пожежної безпеки. Не палити. Потерпілим надати першу долікарняну допомогу.
При викиді і розливу	Не торкатися пролитої речовини. Видалити джерела іскор, вогню, тепла. Видалити горючі речовини з небезпечної зони. Ліквідувати течію при наявності спеціалістів, якщо це не являє собою небезпеку, або перекачати в справну ємність. При інтенсивній течії огородити місце розливу земляним валом. Розливу речовину нейтралізувати каустичною содою, вапном або іншими лужними сполуками. Для осадження парів використовувати вапняний розчин. Викликати пожежну і газорятувальну служби району (міста). Оповістити органи виконавчої влади і цивільну оборону району (міста). Не допускати попадання речовини в підвали, тунелі. Малі розливи засипати содою, вапном. Вивести пошкоджені упаковки в безпечне місце з дотриманням заходів безпеки. Провести нейтралізацію.
При пожежі	Надіти повний захисний костюм. Ізолювати небезпечну зону в радіусі 800 м. Убрати з зони пожежі, якщо це не являє собою небезпеку. Не наближатися до ємностей, що горять. Охолоджувати ємності водою з максимальної відстані. Гасити вогонь з максимальної відстані тонко розпиленою водою, повітряною механічною піною. Не пересувати вантаж або транспортний засіб, якщо вантаж який підвергнувся нагріванню.
При загоранні	Використовувати розпилену воду, піни, пісок. Користуватися вогнегасниками марки ОП, ОУ.
ЗАХОДИ ПЕРШОЇ ДОПОМОГИ	
Долікарс ька	Свіже повітря, чистий одяг. Зняти речовину з шкіри великою кількістю води, 2%-им розчином соди. При попаданні в очі промити струменем води, 2%-им роз-чином питної соди. Термінова госпіталізація!
Лікарська	При попаданні внутрішньо-п/ш папеверін 2%-ий – 2 мл; платифілін 0,2%-ий – 1 мл; атропін 0,1% - ий - 1 мл, димедрол 1%-ий–1 мл, після промивання шлунку через зонд водою. В/в - 5%-ий розчин глюкози з новокаїном 2%-м –50 мл, сода 4%-а – 500 мл. При пониженні АТ – в/в полиглюкін 500 мл, преднізолон 60-120 мг. При вдиху – інгаляції масляні з 0,5%-им розчином новокаїну, 5%-им ефедрином – 1 мл, димедролом 1%-им – 1 мл. <b>ПРОТИПОКАЗАНО ВИКЛИКАТИ БЛЮВОТУ ШТУЧНО!</b>

Заходи першої допомоги:

- *долікарська*: термінова допомога, яка необхідна потерпілому під час аварії. Цей пункт слугує для надання необхідної швидкої допомоги співпрацівникам, що значно зменшує наслідки або ймовірність смерті для постраждалого;

- *лікарська*: допомога потерпілому в лікарні, яка надається фахівцями, для збереження життя та здоров'я постраждалого.

На пивоварному виробництві, зокрема, у бродильному відділенні використовують такі небезпечні речовини: вуглекислий газ, аміак, кислота соляна, кислота оцтова, спирт етиловий.

Таким чином, маючи на підприємстві аварійні картки на небезпечні речовини потрібно ознайомити з ними виробничий персонал підприємства та прикріпити їх в місцях використання описаних речовин. Тоді у випадку техногенної аварії працівник самостійно зможе зменшити небезпеку виробничого персоналу і населення, а також зменшити ступінь забруднення навколишнього середовища та прийняти заходи щодо ліквідації наслідків небезпеки.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що у світі щороку виробляють біля 170 тис. тон хмелю переважно для потреб пивоваріння. Основними країнами, де вирощують хміль і найбільше виробляють хмелепродуктів є США – 40%, Німеччина – 35%, Китай – 6%, Чехія 6%, Польща – 3%. Україна виробляє біля 650 тон хмелю на рік.

2. Визначено, що в процесі кип'ятіння суслу хміль додають з метою розчинення та ізомеризація гірких речовин хмелю, що надають суслу, а пізніше пиву гіркий смак, розчинення поліфенолів хмелю, що сприяють коагуляції білка та екстрагування ефірних олій, що в свою чергу призводить до збагачення різних типів пива, своєрідними хмелевими ароматами.

3. Дані дослідження вказують на те, що вибір сорту хмелю суттєво впливатиме на ароматичний профіль готового пива, тому при охмеленні слід брати до уваги хімічний склад хмелепродуктів.

4. Обґрунтовано, що під впливом підвищеного тиску та температури, а найперше внаслідок випаровування, що виникає при скиданні тиску, вміст незміненої хмелевої олії, а також продуктів її окислення в суслі значно вище, ніж за класичного способу кип'ятіння.

5. На основі аналізу властивостей, і застосуванню в різних сортах пива понад 30 найпоширеніших сортів хмелю встановлено, що складний хімічний склад хмелевої олії і недостатнє знання закономірностей змін компонентів олії хмелю, під час процесів пивоваріння є причиною того, що встановлені імперичні критерії використання сорту хмелю в технології охмелення є приблизною оцінкою, а основним критерієм лишається органолептична оцінка пива.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Асортимент хмелю Hopsteiner: веб-сайт. URL: <https://www.hopsteiner.com/uk>. (дата звернення: 10.01.2020).
2. Васійчук В.О., Гончарук В.Є., Качан С.І. Основи цивільного захисту: навч. посібник. Львів: Видавництво Національного університету "Львівська політехніка", 2010. 417 с.
3. Гандзюк М.П., Желібо Є.П., Халімовський М.О. Основи охорони праці: підручник. Київ: Каравела, 2011. 384 с.
4. Кунце В. Г. Технология солода и пива; пер. с нем. Санкт Петербург: Профессия, 2009. 1100 с.
5. Методичні рекомендації до виконання магістерської роботи для студентів спец. 8.05170106 «Технології продуктів бродіння і виноробства» денної та заочної форм навчання / уклад. А.М. Куц, П.Л. Шиян, А. Є. Мелетьєв. Київ: НУХТ, 2015. 43 с.
6. Роздобудько Б. В. Технологія пива зі збалансованою кількістю сірковмісних речовин: дис. канд. техн. наук: 05.18.05 «Технологія цукристих речовин та продуктів бродіння», НУХТ. Київ, 2015. 133 с.
7. Сорти українського хмелю. «ТОВ «Хміль України»: веб сайт. <https://hop.net.ua/uk>. Дата звернення (10.01.2020)
8. Хіврич Б. І., Пшенична А. О., Руденко О. О, Дегустаційна оцінка сортів пива одержаних за технологією холодного охмелення. *"Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті"*: тези доповідей 85 ювілейної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів, 11-12 квітня 2019 р. Київ: НУХТ, 2019. Ч. 1. С. 283.
9. Aberl A., Coelhan M. Determination of volatile compounds in different hop varieties by headspace-trap GC/MS – in comparison with conventional hop essential oil analysis // Journal of agricultural and food chemistry. 2012. V. 60. № 11. P. 2785–2792.

10. Callemien D., Collin S. Use of RP-HPLC-ESI(-)-MS/MS to Differentiate Various Proanthocyanidin Isomers in Lager Beer Extracts // Journal of the American Society of Brewing Chemists. 2018. V. 66. № 2. P. 109–115.
11. Characterisation of novel single-variety oxygenated sesquiterpenoid hop oil fractions via headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry/olfactometry: J. Agric. Food Chem. / Van Opstaele F., Praet T., Aerts G., De Cooman L. 2013. 61. P. 10555–10564.
12. Characterisation of novel varietal floral hop aromas by headspace solid phase microextraction and gas chromatography.mass spectrometry/olfactometry: J. Agr. Food Chem. / Van Opstaele F., De Causmaecker B., Aerts G., De Cooman L. 2012. 60(50). P. 12270–12281.
13. Chemical-analytical and sensory characterisation of kettle hoppy aroma of beer Praet, Tatiana; De Vos, Dirk (Supervisor); De Cooman, Luc (Supervisor) ; Van Opstaele, 2016.
14. Daenen L. (2008). Glycoside hydrolase activity of Saccharomyces and Brettanomyces yeasts. Flavour potential on hop and sour cherry glycosides. PhD dissertation, KU Leuven, Leuven, Belgium.
15. Deinzer M. and Yang X. (1994). Hop aroma: character impact compounds found in beer, methods of formation of individual components. In: EBC Monograph 22, EBC Symposium on hops, Zoeterwoude, The Netherlands, Fachverlag Hans Carl, Nurnberg, Germany, pp 181–195.
16. Forster A., Gahr A, On the Fate of Certain Hop Substances during Dry Hopping, July / August 2013 (Vol. 66)
17. Hahn C. D., Lafontaine S. R., Pereira C. B., Shellhammer T. H. Evaluation of Nonvolatile Chemistry Affecting Sensory Bitterness Intensity of Highly Hopped Beers // Journal of agricultural and food chemistry. 2018. V. 66. № 13. P. 3505–3513.
18. Havig V. Maximizing hop aroma and flavor through process variables. Tech. Q. Master Brew. Assoc. Am. 2010. (47) P. 1–6.

19. Kishimoto T. (2008). Hop-derived odorants contributing to the aroma characteristics of beer. PhD dissertation, Kyoto University, Kyoto, Japan.
20. Kolpin K.M. and Shelhammer T.H. The human bitterness detection threshold of iso-alpha-acids in lager beer. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 2009. 67(4). C. 200–205
21. Lermusieau G. and Collin S. (2002). Hop aroma extraction and analysis. In: *Molecular Methods of Plant Analysis*. Jackson, JF, Kinskens, HF and Inman, Springer Verlag, Analysis of Taste and Aroma, Berlin, Germany, pp 69–88.
22. McLaughlin I. R., Lederer C., Shellhammer T. H. Bitterness-Modifying Properties of Hop Polyphenols Extracted from Spent Hop Material // *Journal of the American Society of Brewing Chemists*. 2018. V. 66. № 3. P. 174–183.
23. Opstaele F. Van, Rouck G. de, Clippeleer J. de, Aerts G. et al. Analytical and sensory assessment of hoppy aroma and bitterness of conventionally hopped and advanced hopped Pilsner beers // *Cere-visia*. 2011. V. 36. № 2. P. 47–59.
24. Opstaele F. Van: Hoppy aroma of beer: Characterisation of sensory differentiated hop aromas and technological evaluation in brewing practice; PhD thesis, KAHO Sint-Lieven, Gent, 2011.
25. Opstaele F. Van; De Causmacker B.; Aerts G. and De Cooman L.: Characterisation of Novel Varietal Floral Hop Aromas by Headspace Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography – Mass Spectrometry/Olfactometry; *J. Agric. Food Chem.* 60 (2012), P. 12270-12281.
26. Peacock V.E. The value of linalool in modeling hop aroma in beer. *Tech. Q. Master Brew. Assoc. Am.* 2010. 47(4) P. 29–32.
27. Peppard T.L. (1981). Volatile organosulphur compounds in hops and hop oils. A review. *J. Inst. Brew.* 87: 376–385.
28. Podeszwa T., Harasym J. New methods hopping dry-hopping and their impact on sensory properties of beer // *Acta Innovations*. 2016. № 21. P. 79–86.
29. Praet T., van Opstaele F., Jaskula-Goiris B., Aerts G., Cooman L. de. Biotransformations of hop-derived aroma compounds by *Saccharomyces cerevisiae* upon fermentation // *Cerevisia*. 2012. V. 36. № 4. P. 125–132.

31. Quifer-Rada P., Vallverdú-Queralt A., Martínez-Huélamo M., Chiva-Blanch G. et al. A comprehensive characterisation of beer polyphenols by high resolution mass spectrometry (LC-ESI-LTQ-Orbitrap-MS) // *Food chemistry*. 2015. V. 169. P. 336–343.
32. Seaton J.C. and Moir M. (1987). Sulphur compounds and their impact on beer flavour. In: *EBC Monograph 13, EBC Symposium on hops*, Freising, Germany, Fachverlag Hans Carl, Nurnberg, Germany, pp 130–144.
33. Steinhaus M. and Schieberle P. (2007). Transfer of the potent hop odorants linalool, geraniol and 4-methyl-4-sulfanyl-2-pentanone from hops into beer. In: *Proceedings of the 31st European Brewery Convention Congress*, Venice, Italy, Fachverlag Hans Carl, Nurnberg, Germany, pp 1004–1011.
34. Steenackers B., De Cooman L. and De Vos D. Chemical transformations of characteristic hop secondary metabolites in relation to beer properties and the brewing process: a review. *Food Chem.* 2015. 172. P. 742–756.
35. Takoi K. Biotransformation of monoterpene alcohols by lager yeast and their contribution to the citrus flavor of beer: paper 40 at ASBC Annual Meeting, Sanibel. Florida. 2011.
36. Taniguchi Y., Matsukura Y., Ozaki H., Nishimura K. et al. Identification and Quantification of the Oxidation Products Derived from  $\alpha$ -Acids and  $\beta$ -Acids During Storage of Hops (*Humulus lupulus* L.) // *Journal of agricultural and food chemistry*. 2013. V. 61. № 12. P. 3121–3130.
37. The contribution of geraniol metabolism to the citrus flavour of beer: synergy of geraniol and citronellol under coexistence with excess linalool. / Takoi K., Itoga Y., Koie K., Kosugi T., Shimase M., Katayama Y., Nakayama Y. And Watari J. *J. Inst. Brew.* 2010. 116(3). P. 251–260.
38. Wolfe P., Qian M. C., Shellhammer T. H. The Effect of Pellet Processing and Exposure Time on Dry Hop Aroma Extraction. // *Flavor Chemistry of Wine and Other Alcoholic Beverages*. Washington, DC: American Chemical Society, 2012. P. 203–215.

39. Wolfe P., Shellhammer T.: A Study of Factors Affecting the Extraction of Flavor When Dry Hopping Beer, 2012.

## **ДОДАТКИ**

## ДОДАТОК А

Затверджено на засіданні кафедри  
біотехнології продуктів  
бродиння і виноробства НУХТ  
Протокол № 1 від «31» серпня 2022 р.  
Зав. кафедри \_\_\_\_\_ А. М. Куц

### РОБОЧА ПРОГРАМА кваліфікаційної роботи

на тему:

#### **«Обґрунтування і вибір раціональної технології охмелення пивного сусла»**

#### ЗМІСТ

#### ВСТУП

1. ХМІЛЬ - НЕЗАМІННА СИРОВИНА ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПИВА  
(АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)
  - 1.1 Ботаніка та морфологія хмелю
  - 1.2 Вирощування, збирання, сушіння та зберігання хмелю
  - 1.3 Хімічний склад і властивості найважливіших для пивоваріння компонентів хмелю
  - 1.4 Порівняльна характеристика властивостей іноземних і вітчизняних сортів хмелю
  - 1.5 Характеристика хмелепродуктів і їх використання у пивоварінні
  - 1.6 Вплив способів і режимів охмелення на смак і аромат пива
  - 1.7 Висновки
2. ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИКА ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ
  - 2.1 Матеріали досліджень
  - 2.2 Методика досліджень
  - 2.3 Методи досліджень
    - 2.3.1 Визначення вмісту ізогумулону в хмелі
    - 2.3.2 Визначення вмісту поліфенольних речовин за методом ЕВС
    - 2.3.3 Визначення вмісту ізогумулону в суслі та пиві
    - 2.3.4 Визначення вмісту ефірної олії
    - 2.3.5 Метод кількісного визначення компонентів гірких речовин

- 2.3.6 Метод визначання кондуктометричного показника гіркоти
- 2.3.7 Визначання вмісту поліфенолів
- 2.3.8 Хроматографічні методи дослідження летких компонентів ефірної олії хмелю
- 2.3.9 Методи визначення органолептичних показників пива
- 2.3.10 Підготовка зразків для досліджень
- 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ОСНОВНИХ ФАКТОРІВ НА ПРОЦЕС СУХОГО ОХМЕЛЕННЯ (ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА)
- 3.1 Дослідження ресурсного потенціалу виробництва хмелю і хмелепродуктів у світі
- 3.2 Дослідження впливу гірких і основних ароматичних речовин хмелю на його властивості і призначення в пивоварінні
- 3.3 Дослідження впливу вмісту важливих для пивоваріння компонентів в хмелі на тип пива і технологію його охмелення
- 3.4 Висновки
- 4. ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ
- 5. РОЗРАХУНОК СОЦІАЛЬНО-ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ
- 6. ОХОРОНА ПРАЦІ
- 7. ЦИВІЛЬНИЙ ЗАХИСТ
- ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ
- СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ
- ДОДАТКИ

Здобувач \_\_\_\_\_ А.Г. Максян

Керівник, доцент \_\_\_\_\_ Р.М. Мукоїд

ДОДАТОК Б

# CERTIFICATE

is awarded to

**Maksian Alona**

for being an active participant in  
V International Scientific and Practical Conference

**“SCIENCE AND TECHNOLOGY: PROBLEMS,  
PROSPECTS AND INNOVATIONS”**

***24 Hours of Participation***

***(0,8 ECTS credits)***



**OSAKA**

16-18 February 2023

[sci-conf.com.ua](http://sci-conf.com.ua)



## СПОСОБИ ОХМЕЛЕННЯ ПИВА

**Альона Максян**

Магістрант

Олександр Руденко

Аспірант

**Роман Мукоїд**

к.т.н., доцент

Національний університет харчових технологій

м Київ, Україна

[Mukoid\\_Roman@ukr.net](mailto:Mukoid_Roman@ukr.net)

**Вступ.** Хміль – один з основних і незамінних видів сировини для виробництва пива. Завдяки наявності специфічних речовин яких немає жодна інша рослинна, він надає пиву приємного гіркого смаку і хмелевого аромат, поліпшує піноутворення та піностійкість напою і підвищує його біологічну стійкість.

**Ключові слова:** Хміль, пиво, сушло, охмелення.

**Матеріали та методи.** Проведено аналітичний пошук літератури для вивчення відомих та новітніх методів охмелення пивного сусла та пива. В дослідженні застосовували загальноприйняті у пивоварній галузі фізико-хімічні та органолептичні методи контролю.

**Результати та обговорення.**

Термін традиційне охмелення включає додавання хмелю до сушловарильного апарату і вірпула. При ранньому охмелеленні на початку кип'ятіння, через 10...15 хв, задають 30...35 % хмелю, 40...45 %, у середині кип'ятіння, але не пізніше як за 40хв до кінця кип'ятіння (в сучасних умовах кип'ятять 65...90 хв а інколи до 2-х годин), щоб забезпечити основну частину  $\alpha$ -кислот, які, повинні за цей час ізомеризуватися, а остаток хмелю за 10...15

хвилин до кінця кип'ятіння. Спосіб «пізнього» охмелення заключається у наступному, більшу частину хмелю (75...80 %) задають на стадії кип'ятіння сусла з хмелем, а меншу частину (15...25 %) ароматного сорту хмелю задають не під час кип'ятіння сусла з хмелем, а у вірпул. Аромат пива пізнього охмелення зазвичай характеризується квітковим або цитрусовим букетом. Традиційно для надання такої смако-ароматичної характеристики використовують класичні сорти хмелю. Також пивовари вибирають менш традиційні сорти (наприклад, Каскад) для надання аромату «пізнього охмелення» [1]

Проте додавання ароматичного хмелю на початку кип'ятіння також застосовується в деяких випадках, оскільки ця практика охмелення надає набагато більш вишукану «пряну/трав'янисту» ноту готовому пиву.

При одноразовому додаванні ізомеризується максимальна кількість гірких речовин хмелю. Унікальні сполуки хмелю, які не зустрічаються в жодній рослині надають пиву характерного гіркового смаку й аромату, приймають участь в освітленні та утворенні піни, а також підвищують біологічну і колоїдну стійкість при зберіганні пива [9]. У разі засипку в кілька порцій, остання порція задається за 5-10 хвилин до кінця кип'ятіння або під час перекачування сусла в вірпул з метою збереження частини ароматичних хмельових олій, втрачаємих під час кип'ятіння [2].

Тому для створення сортів пива з яскравим ароматом доцільно замість внесення ароматичного хмелю в кінці кип'ятіння застосовувати прийом холодного охмелення, що дозволяє найбільш повно екстрагувати хмелеві олії без ризику їх втрат. Таким чином, створення нових сортів пива з застосуванням технології холодного охмелення є актуальним завданням. Пиво, приготоване за цією технологією, відрізняється насиченим ароматом хмелю.

Останнім часом набуває популярності серед виробників проведення процесу холодного охмелення для покращення органолептичних, фізико-хімічних показників готового пива та розширення асортименту продукції.

Холодне охмелення в світовій практиці пивоваріння в даний час є дуже популярним способом охмелення пива, який у порівнянні із традиційним кип'ятінням сусла з хмелем, дозволяє внести у напій значно більшу кількість ароматичних речовин хмелю, особливо ефірної олії. В той же час це єдиний відомий технологічний прийом за допомогою якого можна приготувати пиво сенсорний профіль якого найбільше наближений до ароматичного профілю обраного сорту хмелю.

Аромат пива — це поєднання смаку, аромату та присмаків. Сухе охмелення надає аромат, але може також вплинути на смак і присмаки. Основна мета режиму сухого охмелення — екстрагувати з хмелю смакові та ароматичні сполуки, та зробити це з мінімальним впливом на колоїдну та окислювальну стійкість пива. Сухе охмелення безпосередньо переносить леткі олії хмелю в пиво. Аромат «сухого охмелення» дуже схожий з ароматом самого хмелю.

Технологічні процеси сухого охмелення з фізико-хімічної точки зору є складними процесами на які впливає багато факторів, а саме спосіб екстракції, тип хмелепродукту, час контакту з пивом, доза внесеного хмелю, присутність дріжджів, концентрація спирту, присутність кисню та інші [3].

Способи виробництва пива за технологією холодного охмелення можна розділити на статичні та динамічні. Основними відмінностями між ними є швидкість екстрагування та можливість регулювання смако-ароматичного профілю пива. Принцип застосування статичного методу для холодного охмелення полягає у внесенні хмелепродуктів в бродильний апарат, де відбувається поступова екстракція ароматичних компонентів. Зазвичай хміль задається на стадії головного бродіння або дозрівання, рідше в готове пиво (в кеги).

Регулювати час контакту хмелепродукту з пивом при статичному методі дуже складно, і тривале перебування хмелю в пиві може призвести до виникнення «трав'янистого» присмаку пива.

При динамічному способі створюється рух рідини внаслідок перекачування насосом або перемішування пива, це сприяє інтенсивному екстрагуванню ароматичних сполук ефірної олії хмелю. Ефективність динамічних методів холодного охмелення залежать від ряду факторів, таких як швидкість потоку пива, характеристика потоку, рушійна сила, час контакту, а також складу самого пива та хмелепродукту [4].

**Висновок.** Враховуючи всі особливості процесу охмелення пивного сусла, можна рекомендувати сухе охмелення пивного сусла в пивоварній промисловості.

### **Література**

1. Сорти українського хмелю. «ТОВ «Хміль України»: веб сайт. <https://hop.net.ua/uk>. Дата звернення (10.01.2020).
2. Луцкий В.П. Исследование изомеризации ксантогумола в изоксантогумол / В.И. Луцкий, Б.Н. Баженов, А.Н. Чеснокова //Химия растительного сырья. - 2011. -№3. - С. 75-78.
3. Хоконова М. Б. Применение хмеля в пивоваренном производстве // Символ науки. 2015. №7-1.
4. Opstaele F. Van; De Causmacker B.; Aerts G. and De Cooman L.: Characterisation of Novel Varietal Floral Hop Aromas by Headspace Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography – Mass Spectrometry/Olfactometry; J. Agric. Food Chem. 60 (2012), P. 12270-12281