

**ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОПЕРЕДНИКІВ ДИМЕТИЛСУЛЬФІДУ ЗАЛЕЖНО  
ВІД СПОСІБ ЗАТИРАННЯ І РЕЖИМІВ КИП'ЯТІННЯ СУСЛА З  
ХМЕЛЕМ**

**ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ДИМЕТИЛСУЛЬФИДА В  
ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБОВ ЗАТИРАНИЯ И РЕЖИМОВ  
КИПЯЧЕНИЕ СУСЛА С ХМЕЛЕМ**

**THE CONVERSION OF PRECURSORS OF DIMETHYL SULFIDE  
DEPENDING ON THE METHOD OF MASHING AND MODES OF WORT  
BOILING WITH HOPS**

**Б. В. Роздобудько, Б. І. Хіврич**

**Б. В. Роздобудько, Б. И. Хиврич**

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

**Анотація**

Було встановлено, що при використанні відварного способу затирання можна домогтися зменшення вмісту попередників диметилсульфіду (ДМС-П) в суслі приблизно на 20% порівняно з настійним способом затирання. Встановлено закономірності зміни вмісту ДМС-П залежно від тривалості кип'ятіння сусла з хмелем в діапазоні температур від 95 °С до 105 °С.

**Аннотация**

Было установлено, что при использовании отварочного способа затирання можно добиться уменьшения содержания предшественников диметилсульфида (ДМС-П) в сусле примерно на 20% по сравнению с настойным способом затирання. Установлены закономерности изменения содержания ДМС-П в зависимости от продолжительности кипячения сусла с хмелем в диапазоне температур от 95 °С до 105 °С

## Abstract

It was established that using the method of decoction can achieve a reduction in dimethyl sulfide precursor (DMS-P) in the wort at approximately 20% compared with the infusion process. The regularities of changes DMS-P on the duration of boiling at temperatures ranging from 95 °C to 105 °C.

**Ключові слова:** затирання, кип'ятіння сусла з хмелем, диметилсульфід, попередники диметилсульфіду.

**Ключевые слова:** затирание, кипячение сусла с хмелем, диметилсульфид, предшественники диметилсульфида.

**Keywords:** mashing, wort boiling with hops, dimethyl sulfide, dimethyl sulfide precursors.

В последние годы значительное внимание в мировой индустрии пивоварения уделяется углубленному изучению синтеза в пивном сусле и готовом пиве диметилсульфида (ДМС) и других нежелательных летучих соединений, которые негативно влияют на органолептические показатели пива [1].

Диметилсульфид относят к серосодержащим соединениям, которые являются неотъемлемой частью нормального аромата пива и могут в определенных количествах изменять вкусовой профиль напитка, придавая ему нежелательный вкус и аромат. Порог ощущения ДМС в пиве составляет от 30 до 45 мкг/дм<sup>3</sup>[2], а содержание в напитке может колебаться в пределах от 10 до 500 мкг/дм<sup>3</sup>. За классификацией Европейской пивоваренной конвенции ДМС имеет индекс вкусо-ароматических веществ 0732, который придает пиву аромат «вареной кукурузы». Диметилсульфид, как известно [3], образуется из основного предшественника (ДМС-П) – S-метилметионина (SMM), который содержится в зернопродуктах, солоде и на стадии производства пивного сусла под действием температуры превращается в ДМС. Отмечают [4], что недостаточное расщепление ДМС-П и удаления ДМС при солодоращении

очень трудно исправить на технологических стадиях производства пива, поэтому стремятся к тому, чтобы содержание ДМС-П в солоде составляло не более 4-5 мг/кг [5].

По данным литературы количество ДМС в пиве зависит от трех основных процессов (рис.1). Первый – наиболее важный, обусловлен степенью расщепления SMM, как основного предшественника в ДМС под действием тепла (термическая реакция); второй – вследствие восстановления ДМС с ДМСО под действием ферментов микроорганизмов (в том числе дрожжей); третий процесс, наименее значимый, происходит вследствие реакции Майера при расщеплении метионина за реакцию Штреккер. Образовавшийся при этом метиональ и метантиол также могут быть предшественниками в синтезе ДМС [1,4].

Под действием тепла, на стадии кипячения сусла с хмелем, SMM распадаются на ДМС и гомосерин. Интенсивный распад SMM происходит при температуре выше 60 °С. Часть образовавшегося ДМС окисляется до диметилсульфоксида (ДМСО). При сбраживании сусла под действием диметилсульфидредуктазы дрожжей ДМСО восстанавливается до ДМС. Скорость окисления увеличивается с повышением температуры брожения, а количество восстановленного ДМС зависит от расы дрожжей [3, 4].

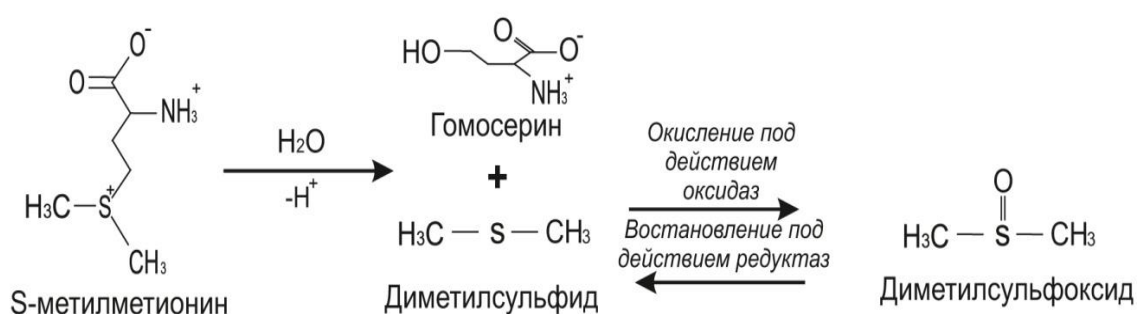


Рис.1. Схема образования ДМС в сусле и пиве

Предполагалось, что интенсивное преобразование ДМС-П и значительное удаление ДМС из сусла происходит на стадии кипячения сусла с хмелем. Но поскольку при кипячении требуется сохранить полезные белковые фракции, в то время как образование ДМС будет продолжаться при повышенной температуре в гидроциклонном аппарате, то современный принцип

организации кипячения сусла с хмелем не предусматривает основное удаление ДМС непосредственно в процессе кипячения. При кипячении удаляют ДМС лишь частично, а остальную часть удаляют при дальнейшей обработке сусла – на стадии стрипинга или, применяя технологические операции, которые позволяют снизить температуру сусла в гидроциклонном аппарате. Следует отметить, что зачастую ДМС выбирают в качестве контрольного соединения как наиболее типичного представителя летучих веществ (которых в пиве десятки), оказывающих негативное влияние на органолептические показатели качества напитка [2].

В литературных источниках достаточно изложены процессы преобразования ДМС-П в солоде в зависимости от режимов солодоращения, но в меньшей степени исследованы закономерности преобразования ДМС-П во время затирания зернопродуктов и кипячения сусла с хмелем [4,6].

Целью работы является исследование процессов преобразования ДМС-П в зависимости от способов затирания солода, режимов кипячения сусла с хмелем при различных значениях температуры и массовой доли сухих веществ, а также влияние этих факторов на содержание ДМС в готовом сусле.

Большое внимания уделяют процессам кипячения сусла с хмелем, где преобразования ДМС-П осуществляется наиболее эффективно. Однако при затирании зернопродуктов осуществляется значительная тепловая нагрузка, которая способствует деградации предшественников ДМС. Поэтому первым этапом исследования было определение влияния настоянного и одноотварочного способов затирания на степень превращения ДМС-П.

Пивное сусло готовили настоянным способом по традиционной технологии с выдержкой всех ферментативных пауз. При одноотварочном способе во время паузы 63 °С густую часть затора (в количестве примерно 1/3 от общего объема затора) отбирали и кипятили 20 мин при температуре 100 °С. Затем оба образца нагревали до температуры осахаривания. Полученные образцы сусла кипятили с хмелем в течение 1 ч при атмосферном давлении. Содержание ДМС-П определяли до и после кипячения на хроматографе фирмы

Perkin Elmer (США) по методике МЕВАК [7]. Изменение концентраций ДМС-П до и после кипячения приведены на рис.2.

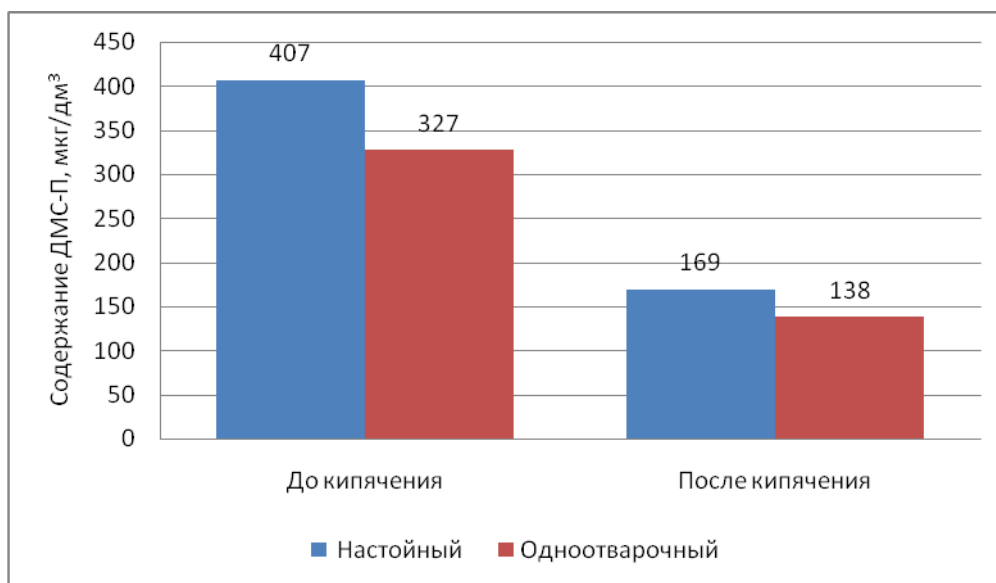


Рис.2. Изменение содержания ДМС-П в зависимости от способа затирования

Как видно из графика в сусле, полученном одноотварочным способом, содержание ДМС-П уменьшилось на 19,6 % по сравнению с настойным способом. Содержание ДМС-П в сусле, изготовленным настойным способом, после кипячения уменьшается на 58,4 %, а одноотварочным – на 57,7 %. Анализ содержания ДМС-П в образцах суслу полученных после кипячения показывает, что содержание ДМС-П в сусле изготовленным настойным способом, больше на 18,3 % в сравнении с содержанием ДМС-П в сусле изготовленным одноотварочным способом. Поэтому можно сделать выводы, что содержание предшественников ДМС в сусле после кипячение будет в значительной мере определяться его содержанием в сусле до кипячения. Отварочные способы позволят обеспечить меньшее содержание ДМС-П в сусле, которое очевидно будет также зависеть от температуры, продолжительности и количества отварки которую подвергают кипячению. Следует также отметить, что низкие содержания ДМС-П способствуют меньшему образованию ДМС на стадии осветления суслу в гидроциклонном аппарате.

Для определения влияния процессов кипячения суслу с хмелем на содержание ДМС-П в зависимости от массовой доли сухих веществ, проводили следующие исследования. Изготавливали три образца суслу при одинаковых

технологических условиях, но с разной массовой долей сухих веществ. Затираание осуществляли настойным способом, после чего затор фильтровали и кипятили сусло с хмелем в течение 1 часа. Динамика изменения содержания ДМС и ДМС-П в зависимости от массовой доли сухих веществ (СВ) сусла приведена в табл.1.

Таблица 1

Изменение содержания ДМС и ДМС-П в зависимости от массовой доли сухих веществ в сусле

Массовая доля СВ в сусле, %		Содержание ДМС-П, мкг/дм <sup>3</sup>		Содержание ДМС, мкг/дм <sup>3</sup>	
до кипячения	после кипячения	до кипячения	после кипячения	до кипячения	после кипячения
10,9	12,5	364	136	141	46
14,2	15,7	475	174	185	61
16,9	18,5	565	205	220	69

Анализ полученных данных таблицы позволяет сделать вывод, что в процессе кипячения сусла с разной массовой долей СВ в пределах от 16,9 % до 10,9 % в течение 1 часа, содержание ДМС-П уменьшается в среднем для трех образцов на 63,2 % и практически не зависит от массовой доли СВ в сусле. Содержание ДМС в сусле после его кипячения уменьшается в среднем для трех образцов на 64,5 % и также практически не зависит от массовой доли СВ в сусле. Таким образом, данные исследования подтверждают, что содержание ДМС зависит в основном от количества ДМС-П в сусле перед кипячением, а также зависит от системы кипячения, которая обеспечивает его удаление [4].

В современных условиях пивоварения в зависимости от технологии и типа варочного аппарата продолжительность кипячения составляет от 35 мин до 100 мин в диапазоне температур от 95 °С до 105 °С. Такие широкие диапазоны температуры и продолжительности кипячения сусла с хмелем в основном определяют систему кипячения [10]. Однако в литературе имеется недостаточно данных о том, как влияют разные значения температуры на

процесс деградации ДМС-П в зависимости от продолжительности кипячения суслу с хмелем.

Для определения степени превращения предшественников в ДМС проводили следующие исследования. В одинаковых условиях готовили пивоваренное сусло, которое впоследствии делили на три части. Кипячение трех образцов проводили в диапазоне следующих температур: 95 °С, 100 °С и 105 °С. Результаты исследований изменения содержания ДМС-П в сусле в зависимости от продолжительности и температуры кипячения приведены на рис. 3.

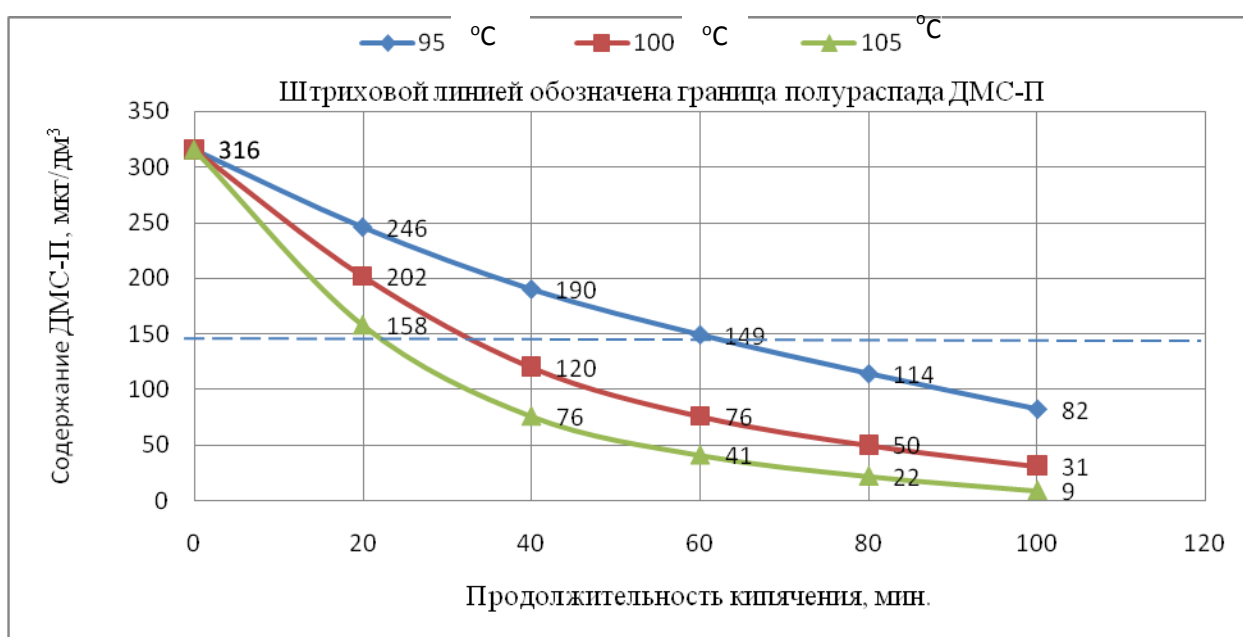


Рис.3. Динамика изменения содержания ДМС-П в сусле в зависимости от продолжительности и температуры кипячения

Как видно из приведенных данных исследования степень превращения ДМС-П имеет не линейную зависимость и существенно зависит от температуры и продолжительности кипячения суслу с хмелем. В пределах исследуемых температур период полураспада (уменьшение концентрации на 50 %) ДМС-П находится в пределах от 21 мин (при 105 °С) до 58 мин (при 95 °С) и имеет экспоненциальную зависимость.

Следует отметить, что наиболее эффективное преобразование ДМС-П происходит на первых стадиях кипячения и со временем скорость его

преобразования уменьшается. Поэтому, можно предположить, что эффективными системами кипячения сусла с хмелем можно считать те, которые обеспечивают процессы кипячения при низких значениях температур. Это обеспечит меньшее преобразования ДМС-П в сусле и значительное удаление ДМС.

Удаление неблагоприятных летучих веществ в процессе кипячения, а также уменьшение концентрации их предшественников на технологических стадиях производства сусла способствует улучшению вкуса. С повышением температуры и продолжительности кипячения сусла с хмелем принципиально возможно обеспечить почти полное удаление свободного ДМС из сусла, но технологически и экономически это не всегда целесообразно, поскольку привело бы к повышенной термической нагрузке на сусло и избыточным энергозатратам. Поэтому определение оптимальных способов уменьшения нежелательных летучих веществ на стадии кипячения сусла с хмелем являются важными и еще не вполне изученными процессами в пивоварении.

На основе проведенных экспериментальных исследований можно сделать выводы:

1. Во время приготовления сусла важное значение в процессах преобразования ДМС-П в ДМС имеет способ затирания зернопродуктов. При применении одноотварочного способа можно обеспечить уменьшение содержания ДМС-П в сусле примерно на 20 % по сравнению с настойным способом.

2. Установлено, что степень превращения ДМС-П и удаление ДМС после кипячения не зависит от массовой доли сухих веществ в сусле. Вместе с тем подтверждено, что концентрация ДМС в сусле после его кипячения зависит от количества ДМС-П в фильтрованном сусле до кипячения.

3. На основе установленных зависимостей изменения содержания ДМС-П от продолжительности кипячения в диапазоне температур от 95 °С до 105 °С установлено, что эффективными системами кипячения сусла с хмелем можно считать те, которые обеспечивают процессы кипячения при низких значениях

температур. Это обеспечит меньшее преобразования ДМС-П в сусле и значительное удаление ДМС до рекомендованных концентраций.

Список использованных источников литературы:

1. Weinzierl M. Ein neuartiges Kochsystem auf Basis der Dünnschicht-Verdampfung: diss. ... Dr. Ing. : Technische Universität München Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I und Getränketechnologie Freising-Weihenstephan / Weinzierl M. – München. – 2005. – 213 S.
2. Mezger R. Betrachtung moderner Würzekochsysteme bezüglich ihres Einflusses auf technologisch und physiologisch bedeutende Würzeinhaltsstoffe : diss. ... Dr. rer. nat. : Technische Universität München Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I und Getränketechnologie Freising-Weihenstephan / Mezger R. – München. – 2006. – 161 S.
3. Back W. Ausgewählte Kapitel der Brauereitechnologie / W. Back – Nürnberg : Hans Carl -Fachverlag , 2008. – 392 S. – ISBN 9-783-41800-8.
4. Кунце В. Технология солода и пива / В. Кунце ; пер. с нем. Г. В. Даркова, А. А. Куреленкова. – СПб. : Профессия, 2009. – 1064 с. – ISBN 978-5-93913-162-9.
5. Меледина Т. В. Качество пива: стабильность вкуса и аромата, коллоидная стойкость, дегустация // Т. В. Меледина, А. Т. Дедегкаев, Д. В. Афонин. – СПб. : ИД «Профессия», 2011. – 220 с. – ISBN 978-5-904757-16-8.
6. Нарцисс Л. Пивоварение. Т.-1. Технология солодоращения / Л.Нарцисс; перевод с нем. под общ. ред. Г. А. Ермолаевой и Е. Ф. Шаненко. – СПб. : Профессия, 2007. – 584 с. – ISBN 978-5-93913-118-2.
7. МЕВАК Brautechnische Analysemethoden / Heinz-M. Anger. – Freising : Weihenstephan, 2006. – 337 S.
8. Фараджаева Е. Д. Образование побочных продуктов брожения при высокоплотном пивоварении / Е. Д. Фараджаева, Н. А. Колнышенко // Пиво и напитки. – 2007. – № 2. – С. 25 – 27.
9. F. Roland Forciertes Austreiben von unerwünschten Aromastoffen aus der Bierwürze : diss. ... Dr. Ing. : Prozesswissenschaften der Technischen

Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades Doktor der Ingenieurwissenschaften / F. Roland. – Berlin. – 2013. – 156 S.

10. Федоренко Б. Н. Пивоваренная инженерия: технологическое оборудование отрасли / Б. Н. Федоренко. – СПб. : Профессия, 2009. – 900 с. – ISBN 978-5-93913-178-0.

**КАФЕДРА БІОТЕХНОЛОГІЇ ПРОДУКТІВ БРОДІННЯ І  
ВИНОРОБСТВА**

Rozdobudko B. Konverze předchůdce dimethylsulfidu v závislosti na způsoby mutování a režimy vaření sysla s chmelem / B. Rozdobudko, B. Hivrič // Modern Science – Moderní věda. – 2014. – №2. – S. 156 – 162.