

С.І. ВОРОНЦОВА

А.Є. МЕЛЕТЬЄВ, доктор технічних наук

П.О. ТРОЦЕНКО, В.Є. НОСЕНКО, кандидати фізико-математичних наук

Національний університет харчових технологій

Г.М. ГАЛАК

АТ "Оболонь"

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ АЛЬФА-КИСЛОТ У ХМЕЛІ МЕТОДОМ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Наведено результати експериментальних досліджень з розроблення швидкісного й безреагентного оптичного методу визначення вмісту альфа-кислот у хмелі вимірюванням інфрачервоного спектра (ІЧС). Новий метод сприяє оптимізації нормування та економії хмелю в пивоварінні.

Приведены результаты экспериментальных исследований по разработке скоростного и безреагентного оптического метода определения альфа-кислот в хмеле путём измерения инфракрасного спектра (ИКС). Новый метод способствует оптимизации нормирования и экономии хмеля в пивоварении.

Хміль — один з основних видів сировини, причому незамінний, для пивоваріння. Завдяки наявності специфічних речовин, яких не має жодна інша рослина, хміль надає пиву приємного гірко-го смаку і хмелевого аромату, сприяє видаленню нестійких фракцій білкових речовин і підвищенню стійкості пива, поліпшує піноутворення та піностійкість напою, формуючи понад 60 % його органолептичних властивостей. Хміль є також і найдорожчою сировиною для виробництва пива: витрати його становлять 1 % від зернової сировини, а вартість — до 50 %.

Специфічність властивостей хмелю зумовлена вмістом трьох основних груп речовин: гірких, поліфенольних речовин та ефірної олії. Найважливішими, зокрема і піноутворювальними, для пивоварного виробництва є гіркі речовини. Нині відомо близько ста сполук, що належать до гірких речовин хмелю, причому понад 20 з них не виявлено в інших рослинах [1].

Гіркі речовини складаються з гірких хмелевих кислот і хмелевих смол. Найбільший кількісний

вплив для технології пива мають α -кислоти (АК), які в процесі кип'ятіння сусла перетворюються в ізо- α -кислоти — основний носій гіркоти пива. При охмеленні сусла норму внесення хмелю розраховують за вмістом АК — вирішальним фактором пивоварної якості хмелю.

Для контролю якості пресованого хмелю та хмелевих препаратів використовують різні методи аналізу. Але з розвитком сучасної техніки вони мають удосконалюватися з метою їх спрощення, підвищення оперативності та точності, завдяки чому хміль буде раціональніше дозуватися для охмелення сусла. Поряд з економією це дасть можливість отримувати пиво стабільнішої якості.

Вміст АК найчастіше визначають стандартним кондуктометричним методом [2], а також спектрофотометричним і поляриметричним методами [3]. Кондуктометричний метод ґрунтується на вимірюванні сили електричного струму, що проходить через екстракт гірких речовин у процесі титрування його оцтовокислим свинцем. Спектрофотометричний метод базується на залежності поглинання світла розчином ізо-АК, яке визначають при певній

© С.І. Воронцова, А.Є. Мелетьєв, П.О. Троценко, В.Є. Носенко, Г.М. Галак, 2004

довжині хвилі світлового променя. Розчин АК отримують екстрагуванням ізookтаном із сусла. Дослідженнями гексанових розчинів АК встановлено також пропорційну залежність між концентрацією АК та кутом повороту площини поляризації світла, що використовується в поляриметричному методі. Щоб визначити якісний склад гірких речовин, а отже, і точніше виміряти саме АК, застосовують вибіркові властивості рідинної хроматографії.

Проте названі методи аналізу складні, потребують дорогих приладів та хімічних реактивів, характеризуються тривалістю визначень, а також тим, що в процесі аналізу відбуваються зміни хімічних речовин, зокрема АК. Тому недоліки існуючих методів спонукають дослідників до пошуку нових, сучасних об'єктивних методів аналізу.

Останнім часом значного поширення для визначення якісного та кількісного складів харчових і сільськогосподарських продуктів набуває метод ІЧС у ближній області спектра [4]. Такий метод аналізу здійснюється за допомогою ІЧ-аналізатора. При цьому не змінюється хімічний склад хмелю, суттєво прискорюється аналіз — вимірювання проходить лише за кілька хвилин. Це неdestructивний, експресний, екологічно безпечний метод. Отже, вміст АК у хмелі можна визначити без змінення його агрегатного стану і показників якості.

Нині існує велика кількість ІЧ-аналізаторів, серед яких є складні дослідницькі прилади та простіші — для масових аналізів. До останнього класу належить ІЧ-аналізатор "Інфрапід-61", за допомогою якого можна аналізувати як тверді, так і рідкі та пасто-подібні продукти. Зокрема, зазначений прилад застосовують для аналізу компонентів і властивостей м'яса і м'ясних продуктів (вологи, жиру, білка, а також таких показників харчової цінності, як холестерин та калорійність) [5]. Крім того, ІЧ аналізатор швидко і з великою точністю визначає вологість різноманітних харчових продуктів, що використовуються як наповнювачі для ковбасних виробів: крохмалю, ячного порошку, цукру, пшеничного борошна і соєвого шроту.

Поставлене нами завдання вирішується вимірюванням спектрів дифузного відбивання подрібненого певним чином гранульованого хмелю. Світловий потік, дифузно відбитий від об'єкта, потрапляє на дифракційну решітку, а далі — на фотоприймач, після чого отриманий сигнал обробляється та аналізується за допомогою електронної системи.

Завдяки слабкій абсорбції в ближній ІЧ-області та використанню дифузного відбивання від дослідної проби стає можливим прямий аналіз продукту, що практично виключає складну пробопідготовку і дає змогу проводити вимірювання в широкому діапазоні концентрацій. Слід зазначити, що надійність системи реєстрації досить висока і забезпечує високий рівень повторюваності та точність результату.

Досліди показали, що основною вимогою до підготовки зразків є однаковий ступінь їх подрібнення, що

легко досягається завдяки використанню одного і того ж пристрою для подрібнення і спеціальних сит. Принцип вимірювання має порівняльний характер, тому потребує калібрування за допомогою стандартних методів. Після вимірювання калібрувальної серії зразків з відомою відсотковою часткою певного компонента в кожній пробі автоматично розраховується лінійна регресія, на основі якої прилад видає константи, а також статистичні параметри, що характеризують результати калібрування. Одним настроюванням прилад забезпечує надійні результати тривалий час. Тривалість аналізу становить близько 2 хв і включає зняття спектра еталона, який є в приладі (зразка порівняння), зняття спектра зразка, що аналізується, та оброблення отриманих оптичних даних.

Зразки подрібнювали механічним способом з використанням лабораторної дробарки. Для ситового аналізу подрібнений хміль розсіювали на фракції з частинками певного розміру. В ситовому аналізі подрібненого гранульованого хмелю сорту "Тетнангер" було застосовано п'ять стандартних капронових і металевих пробивних сит з круглими отворами, які розділяли зразок на шість фракцій (таблиця).

Результати ситового аналізу

Проба	Номер сита	Вид сита	Розмір отворів, мм	Маса фракції (сходу), г	Схід на даному ситі, % (мас.)
1	—	Металеві	2	7,844	15,688
2	—	пробивні	1	12,790	25,580
3	25	Капронові	$0,294 \pm 0,031$	15,942	31,884
4	35		$0,219 \pm 0,022$	4,765	9,530
5	43		$0,165 \pm 0,018$	4,696	9,392
6	Днище	—	—	3,963	7,926

Розмелений зразок хмелю поділили на чотири частини: одну частину використовували для ІЧ-вимірювань, дві — для лабораторного аналізу, а четверту відклали в добре закупорену посудину для пізніших перевірок вимірювань. У процесі лабораторного аналізу кондуктометричним методом для кожної проби проводили два паралельних вимірювання.

Після введення в прилад параметрів вимірювання (кількість каналів, математична трансформація, довжина хвилі вимірювання, формат друкування) досліджуваній зразок завантажували в тримач проби і вимірювали оптичні дані, які прилад автоматично записує в пам'ять і за відповідною командою розраховує значення коефіцієнта екстинції. Після вимірювання калібрувальної серії проб задавали відсоткове значення цього компонента в кожній пробі, визначене лабораторним методом.

Експериментально отриману залежність коефіцієнта відбивання подрібненого гранульованого хмелю сорту "Тетнангер" з вмістом АК = 8,0 % від розміру отворів сита в інтервалі довжин хвиль $\lambda = 1,33...2,37$ мкм показав на рис. 1.

Як видно з рис. 1, із збільшенням отворів сита коефіцієнт відбивання зменшується, але характер самих спектрів відбивання не змінюється. До того ж, інтенсивності спектральних ліній подрібненого хмелю, просіяного крізь металеві пробивні сита з круглими отворами розмірами 1 та 2 мм, майже однакові. Ймовірно, це відбувається тому, що при незначному подрібненні гранули хмелю ще залишаються в спресованому стані. Отже, як впливає з таблиці, раціональніше користуватися ситом № 25 з розмірами отворів $(0,294 \pm 0,031)$ мм, оскільки саме крізь це сито проходить максимальна кількість подрібненого хмелю, а його структура (дисперсний склад) візуально відповідає рівномірному розподілу всіх складових частинок хмелю, тобто у цій фракції є як залишки пелюстків, так і зернятка лупуліну.

Щоб визначити оптимальну довжину хвилі світлового променя, використовували гранульований хмель сортів "Клон 18", "Люблінер", "Тетнангер", "Традиційний" і "Норден Бревер" з вмістом АК 3,2; 4,6; 8,0; 10,0 та 16,0 % відповідно. Зразки готували визначеним раніше способом і розміщували у спеціальній кюветі. Для контрольного вимірювання вмісту АК у зразках хмелю використовували стандартний кондуктометричний метод.

З рис. 2 видно, що вміст АК за дифузним відбиванням ІЧ-випромінювання можна аналізувати на таких довжинах хвиль, як 2,27 і 2,35 мкм. Із збільшенням вмісту АК коефіцієнт відбивання на цих довжинах хвиль зменшується, тобто спостерігається обернена пропорційність. Безпосередньо використовувати для аналізу коефіцієнт відбивання незручно, оскільки випадкові помилки його в разі зміння умов дослідів можуть знизити точність аналізу.

Вимірювати спектри та будувати градувальну криву можна різними способами. За одним способом вимірюємо коефіцієнт відбивання R на заданих довжинах хвиль і залежно від вмісту АК наносимо на графік (рис. 3).

Отримані криві мають поліноміальний характер з достовірністю апроксимації $R^2 = 0,9997$ та $0,9975$ відповідно.

Замість відбивання можна використовувати також оптичну густину, яку можна виміряти безпосередньо на ІЧ-аналізаторі або розрахувати як $\lg(1/P)$. Перерахуємо коефіцієнт відбивання на зазначених довжинах хвиль у величини $\lg(1/P)$ і відкладемо на графіку (рис. 4). Отримаємо градувальні криві для проведення аналізу. Графік для оптичної густини зручніший, ніж для відбивання, оскільки у разі справедливості закону Бугера—Ламберта—Бера залежність оптичної густини від вмісту АК лінійна. Отже, можна побудувати градувальний графік для тієї ж кількості експериментальних точок, але з більшою точністю.

Зробивши описану операцію із зразком хмелю з невідомим вмістом АК, за графіком можна визначити його.

Висновок. Таким чином, у результаті експериментальних досліджень спектрів відбивання хмелю в ближній ІЧ-області в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 1,33 \dots 2,37$ мкм встановлено, що для аналітичних цілей при визначенні вмісту АК в хмелі слід вибирати довжини хвиль 2,27 та 2,35 мкм.

Пропонований метод дає змогу досягти суттєвого результату — визначити вміст АК хмелю всього за 2 хв без використання хімічних реактивів. При цьому фізико-хімічні показники продукту не змінюються.

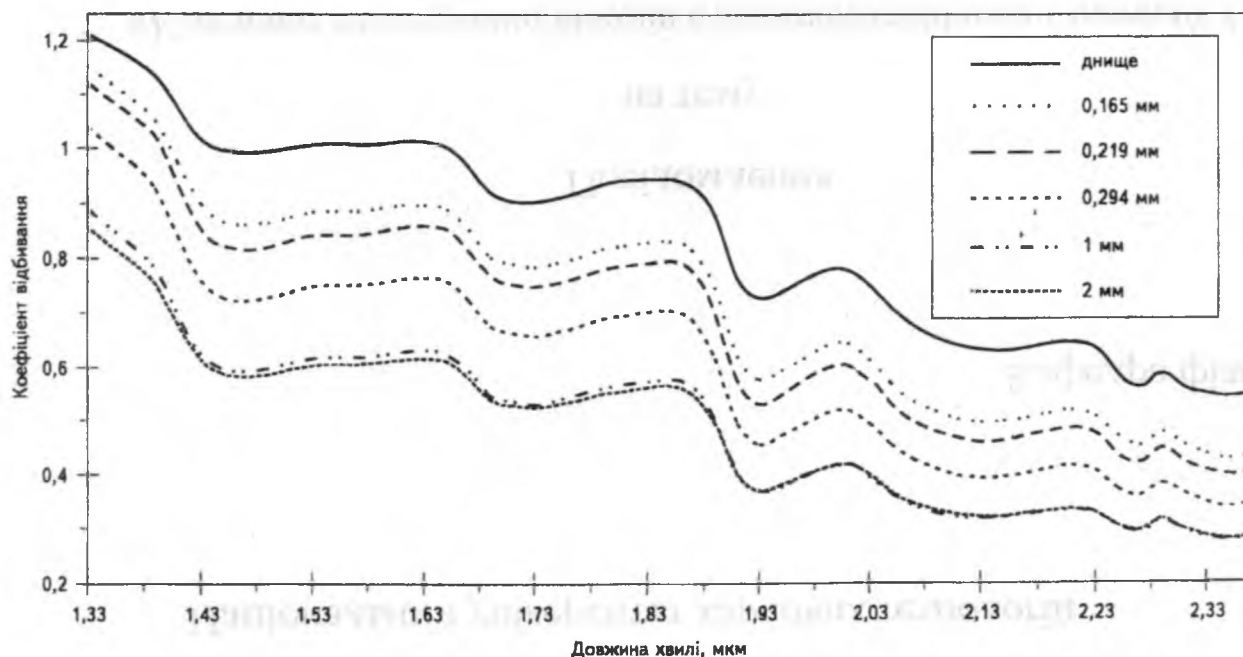


Рис. 1. Інфрачервоні спектри відбивання хмелю "Тетнангер" залежно від розмірів диспергувальних частинок

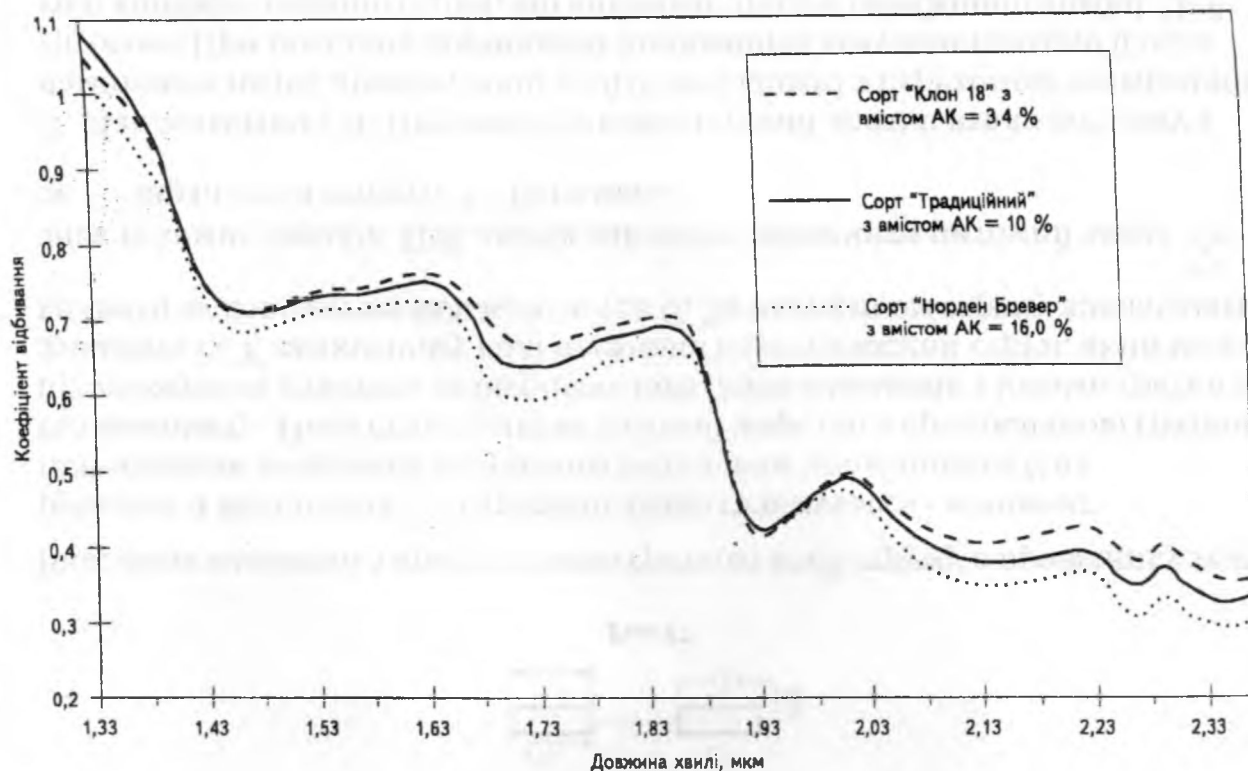


Рис. 2. Інфрачервоні спектри відбивання хмелю різних сортів залежно від вмісту АК

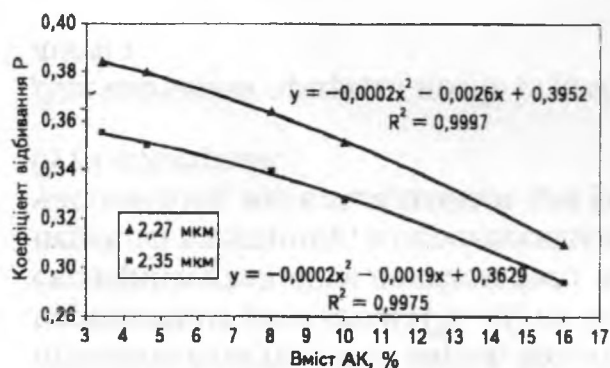


Рис. 3. Залежність коефіцієнта відбивання від вмісту АК у хмелі при $\lambda = 2,27$ та $2,35$ мкм

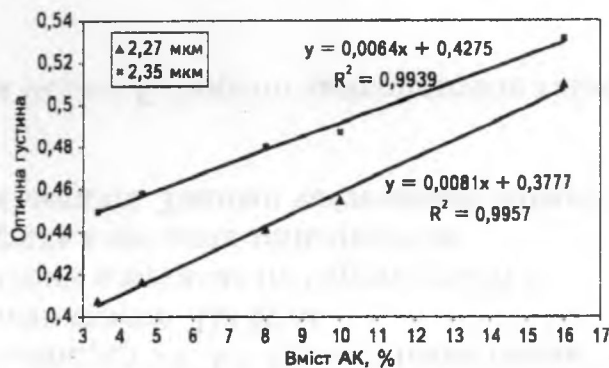


Рис. 4. Залежність оптичної густини від вмісту АК у хмелі при $\lambda = 2,27$ та $2,35$ мкм

ЛІТЕРАТУРА

1. Домарецький В.А. Технологія солоду та пива: Підруч. — К.: Урожай, 1999. — 544 с.
2. Инструкция по теххимическому контролю пивоваренного производства / Под ред. А.И. Ковалевской. — М.: Пищ. пром-сть, 1967. — 236 с.
3. Химико-технологический контроль производства солода и пива / П.М. Мальцев, Е.И. Великая, М.В. Заирная, П.В. Колотуша. — М.: Пищ. пром-сть, 1976. — 448 с.
4. Матеріали науково-практичного семінару "Інструментальні аналітичні методи в харчовій промисловості та сільсько-му господарстві", Київ, 20 листопада 2002 р.
5. Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Плеханова Л.О. ИК-анализаторы — перспективные приборы для анализа качества сырья и готовой продукции пищевой промышленности // Пищ. пром-сть (Москва). — 1999. — № 10. — С. 30, 31.

Одержана редколлегією 11.03.04 р.