

Речовини, які визначають смакову стабільність пива
Вещества, определяющие вкусовую стабильность пива
Substances identified taste stability of beer

Хіврич Б.І., Роздобудько Б.В.

Хиврич Б.И., Роздобудько Б.В.

Hivrich B.I., Rozdobudko B.V.

Анотація

Речовини, які характеризують процес старіння пива, відносять до різних класів сполук - альдегіди, кетони, гетероциклічні сполуки. Більшість з них визначаються терміном «off-flavour» як небажані компоненти пива. У результаті проведеного аналізу літературних джерел виділено ряд основних механізмів, що визначають синтез речовин старіння пива, які утворюються в реакціях окислення амінокислот, спиртів, ненасичених жирних кислот, а також хімічних сполук виникають у ході реакції Майяра.

Анотация

Вещества, которые характеризуют процесс старения пива, относят к различным классам соединений – альдегиды, кетоны, гетероциклические соединения. Большинство из них определяются термином «off-flavour» как нежелательные компоненты пива. В результате проведенного анализа литературных источников выделено ряд основных механизмов, определяющих синтез веществ старения пива, которые образуются в реакциях окисления аминокислот, спиртов, ненасыщенных жирных кислот, а также химических соединений возникающих в ходе реакции Майяра.

Annotation

Substances that characterize the process of aging beer, referred to different classes of compounds - aldehydes, ketones, heterocyclic compounds. Most of them are defined by the term "OFF-flavour» as undesirable components of beer. The analysis of literary sources is allocated a number of fundamental mechanisms

underlying the synthesis of substances aging beer, which are formed in the oxidation of amino acids, alcohols, unsaturated fatty acids, as well as chemical compounds encountered in the Maillard reaction.

Ключові слова: смак, аромат, пиво, диметилсульфід, смакова стабільність.

Ключевые слова: вкус, аромат, пиво, диметилсульфид, вкусовая стабильность.

Keywords: taste, aroma, beer, dimethyl sulfide, flavor stability.

В пивоварении на протяжении многих лет используют технологические приемы, которые повышают коллоидную и биологическую стойкость пива. Понятие вкусовой стабильности применяют не так давно, и технологические режимы, позволяющие повысить ее, еще не вполне изучены. Под вкусовой стабильностью понимают неизменность органолептических свойств пива на протяжении его срока годности. Пиво с низкой вкусовой стабильностью уже через несколько дней после розлива может изменить свои первоначальные органолептические характеристики, при этом физико-химические показатели, предусмотренные стандартом качества, будут практически неизменны.

В состарившемся пиве теряются первоначальные органолептические характеристики, пропадает ощущение свежести и мягкой горечи. Образование окисленного вкуса (вкуса старения) происходит в несколько этапов. Сначала появляются привкусы картона, резины, а также эфирные и фруктовые ароматы. Затем усиливается грубая горечь и картонный привкус, переходящий в аромат хлебной корочки. В очень состарившемся пиве проявляется ярко выраженный медовый аромат и привкус хереса [1]. Вещества, характеризующие состарившееся пиво, относятся к различным химическим классам, в основном –

это альдегиды и соединения, имеющие в своем составе серу (тиолы, меркаптаны) [2]. В терминологии вкусов и ароматов пива, утвержденной международной пивоваренной конвенции ЕВС, многие из них объединяются под общим термином «off-flavour», как нежелательные компоненты вкуса и аромата [3]. В табл.1 наведено характеристики наиболее важных веществ, определяющих вкусовую стабильность пива.

Таблица 1

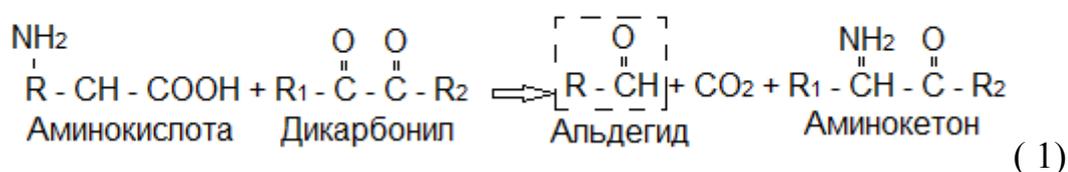
Содержание веществ определяющих вкусовую стабильность пива и факторы, влияющие на их содержание [4].

Ароматические соединения	Предельные концентрации в пиве, мкг/дм ³		Вкусовое ощущение	Факторы, влияющие на их образование
	свежем	состаренном		
2-Метилбутаналь	15	20	Солода, хлеба, сула, фруктов	Режимы солодоращения, затиранья и кипячения сула с хмелем. Термическая нагрузка на солод, суло и пиво. Концентрация кислорода в сусле и готовом пиве, раса дрожжей, режимы брожения сула.
3-Метилбутаналь	15	20		
2-Фенилэтаналь	20	40		
Бензальдегид	1	2	Орехов, миндаля, марципанов	
Транс-2-ноненаль	0,05	0,1	Бумаги, картона	Режимы химической фазы сушки солода. Температура и рН затора, липазная активность ферментов.
2-Фурфурол	20	150	Хлебного тона, зерна	Термическая нагрузка при сушке солода, кипячении сула с хмелем.
5-Метилфурфурол	2	10		
3-Метил-2-бутен-1-тиол	0,004	0,015	Желез скунса, засвеченного пива	Условия хранения продукции, вид тары.
Ацетальдегид	15000	-	Кожуры зеленого яблока	Раса дрожжей, концентрация кислорода, контаминация пива микроорганизмами

Данные таблицы показывают, что концентрации веществ в состаренном пиве могут возрасти в несколько раз. Ацетальдегид не относится к веществам характеризующим вкусовую стабильность пива, однако определения концентрации ацетальдегида можно использовать как косвенный метод,

позволяющий исключить анализ высших альдегидов, так как скор от содержания кислорода в пиве и температуры его хранения[1]. На количество веществ, определяющих вкусовую стабильность пива, наибольшее влияние оказывают режимы солодоращения, термическая нагрузка на сусло и пиво, концентрация кислорода в сусле и готовом пиве, а также раса дрожжей.

Образование альдегидов старения. Вещества, характеризующие окисленное пиво, относят к 8-му классу вкусов и ароматов терминологии ЕВС [5]. Это, предельные алифатические альдегиды – 2-метилбутаналь и 3-метилбутаналь, непредельный алифатический альдегид – транс-2-ноненаль, а также ароматические альдегиды – бензальдегид и 2-фенилэтаналь [4]. Все они, за исключением транс-2-ноненала, образуются в результате трансаминирования аминокислот (АК) по Штрекеру (реакция 1), с образованием α-аминокетонов и диоксида углерода(CO₂):



В данном уравнении участвуют также промежуточные продукты реакции Майяра, а именно α-дикарбонильные соединения (например, диацетил) [6]. Непосредственными предшественниками летучих альдегидов являются АК сусла и пива, а также высшие спирты (ВС).

Влияние аминокислот. Часть АК, происходящих из солода, расщепляется во время кипячения сусла с хмелем в результате реакции Майяра и Штрекера с образованием меланоидинов и альдегидов старения. Оставшиеся АК участвуют в образовании ВС на стадии брожения, за исключением пролина, который не метаболизируется дрожжами [1]. Некоторые АК являются непосредственными предшественниками летучих альдегидов (табл.2).

Таблица 2

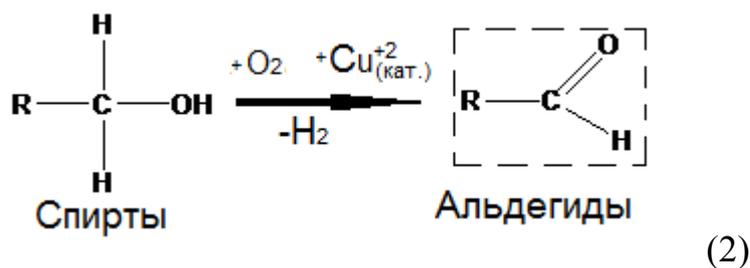
Альдегиды старения пива, образовавшиеся, из
соответствующих аминокислот [7].

Аминокислота	Альдегид	Содержание аминокислот, мг/дм ³ :	
		в сусле	в пиве
Изолейцин	2-метилбутаналь	20-150	5-40
Лейцин	3-метилбутаналь	60-310	3-60
Фенилаланин	2-фенилэтаналь, бензальдегид	50-220	5-99

Концентрации АК, наведенных в табл.2, могут значительно колебаться. Основными причинами этого являются: различия в качественных показателях солода, режимах приготовления заторов и кипячения сусла с хмелем, количество используемых несоложенных материалов, а также в значительной степени штаммовых особенностей дрожжей. Изменение концентрации АК в процессе старения пива протекает неодинаково. В пиве с высоким содержанием кислорода, прежде всего, окисляются фенилаланин, лейцин и изолейцин [6], которые являются предшественниками альдегидов окисленного пива. Активаторами этого процесса являются ионы меди и железа. Исходя из того, что АК играют важную роль в сохранении стабильности вкуса, процесс старения будет определяться качеством и составом используемого сырья, технологией приготовления заторов, штаммовыми особенностями дрожжей, режимами брожения и содержанием кислорода в пиве [8].

Влияние высших спиртов. Высшие спирты (ВС) во время брожения в основном образуются в результате превращений АК. При старении пива АК могут восстанавливаться, а спирты вновь окисляться до альдегидов [3]. Окисление ВС происходит при участии меланоидинов в соответствии реакции Фентона, во время фотоокислительных реакциях и при окислении в присутствии полифенолов [9]. В результате этих процессов происходит перенос атома водорода из гидроксильной группы спирта в карбонильную группу меланоидинов, и из спирта образуется соответствующий альдегид. Даная реакция ингибируется изогумолоном и полифенолами. Окисление ВС

(реакция 2) может происходить в присутствии катализаторов, в качестве которых выступают ионы металлов (в частности меди), при наличии восстановителя, которым может служить, например, цистеин:



Таким образом, образование альдегидов из высших спиртов в первую очередь зависит от наличия активного кислорода в пиве.

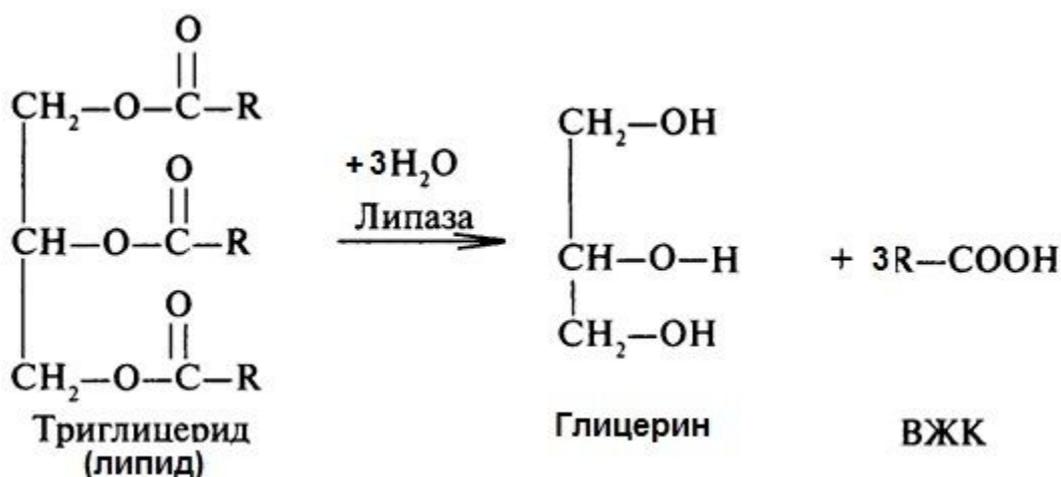
Образование транс-2-ноненаль. Основным механизмом образования его в пиве является ферментативное и неферментативное окисление липидов и ненасыщенных свободных жирных кислот (НЖК), которые далее превращаются в гидропероксиды жирных кислот – предшественники (прекурсоры) транс-2-ноненаль (рис.1).



Рис.1. Схема синтеза транс-2-ноненаль.

Ферментативный процесс окисление жирных кислот, при участии липазы и липоксигеназ (LOX-1 и LOX-2), может протекать по двум направлениям реакций преобразования. Первое направление (реакция 3) связано с распадом триглицеридов липидов на свободные НЖК и глицерин под действием липазы:

(3)



Далее при участии липоксигеназы и кислорода окисляются НЖК и преобразуются в гидропероксиды (9- или 13-линолгидроксипероксиды) жирных кислот. Второе - связано с образованием липидгидропероксидов из липидов под действием липоксигеназы 2 (LOX-2), которая в солоде, в отличие от ячменя, присутствует в активной форме. Впоследствии липидгидропероксиды розщепляются липазой до гидропероксидов жирных кислот – предшественников транс-2-ноненаля.

Неферментативной процесс связан с авто- и фотоокислениями НЖК. Автоокисление НЖК протекает по радикальному механизму. При этом, пероксид отщепляет атом водорода от молекулы жирной кислоты. Возникший радикал, в свою очередь, реагирует с активным кислородом, в результате чего образуется радикал пероксида, который в дальнейшем отщепляет атом водорода у следующей молекулы НЖК и трансформируется в гидроксопероксид – предшественник транс-2-ноненаля. Фотоокисление НЖК связано с образованием гидропероксидов или непосредственно альдегидов под действием света. Прекурсором в данной реакции выступает витамин В₂ (рибофлавин) [10].

Образование гетероциклических альдегидов. Образование этих соединений является следствием процессов радикального окисления и конденсации химических веществ [11]. Появление гетероциклических альдегидов в пиве является результатом протекания реакции Майяра между

АК и редуцирующими сахарами, а также карамелизации сахаров. При этом, из гексозы образуется 5-окиметилфурфурол, а из пентозы – 2-фурфурол [6]. Эти реакции происходят во время сушки солода и кипячении сусла с хмелем. При тепловой нагрузке синтез их возрастает, соответственно увеличивается показатель тиобарбитурового числа и цветность сусла.

Образование тиолов. Одним с наиболее важных серосодержащих веществ определяющих вкусовую стабильность пива считают 3-метил-2-бутен-1-тиола (МБТ), который имеет очень низкий порог ощущения 4 нг/дм^3 и обладает неприятным запахом, напоминающий запах секрета желез скунса. Основной механизм образования этого компонента заключается в том, что под действием света происходит отщепление боковой цепочки изо- α -кислот хмеля и образовавшийся при этом радикал – диметилаллил в результате реакции с сульфгидрильной группой образует МБТ [12]. В современной технологии пивоварения известны хмелевые экстракты, которые не содержат свободных радикалов изо- α -кислот.

Регулирования синтеза веществ определяющих процесс старения пива. На основании проведенного анализа механизмов образования веществ, определяющих вкусовую стабильность пива, можно выделить основные технологические стадии, определяющие необходимое количество их в пиве:

- с повышением термической нагрузки и расщепления аминокислот по Штрекеру, возрастают концентрации альдегидов старения, следовательно, необходимо снижать тепловую нагрузку не только в производстве солода, но и при получении сусла, перебивания его в вирпуле, а также во время пастеризации пива. Так содержание 3-метилбутанала в зависимости от режима пастеризации может возрасти в 7 раз [14];
- Повышенные температуры затираания приводят к уменьшению концентрации аминокислот, которые являются предшественниками альдегидов [13];

- не зависимо от механизмов образования транс-2-ноненаля, необходимо регулировать синтез жирных кислот в солоде и сусле, используя зернопродукты с менее активной липоксигеназой (например, солода с озимых сортов ячменя), а также, исключить попадание кислорода в пиво на различных стадиях технологического процесса, который приводит к окислению предшественников альдегидов старения;
- важную роль в образовании веществ старения определяют барьерные свойства упаковки, потому что кислород, попавший в пиво во время хранения также ускоряет этот процесс.

Выводы. Таким образом, регулировать концентрации нежелательных веществ определяющих старение пива можно на различных стадиях технологического процесса: начиная с подбора состава зернопродуктов и заканчивая выбором тары для розлива пива. Но при этом следует понимать, что старение пива это естественный процесс, и от него нельзя избавиться, его можно только замедлить с помощью сбалансированного химического склада сырья и подбора рациональных технологических режимов производства пива.

Литература.

1. 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.
2. Lustig, S. Das Verhalten fluechtiger Aromastoffe bei der Lagerung von Flaschenbier und deren technologische Beeinflussung beim Brauerooyess. Freising-weihenstephan. Technische Universitaet München, Fakultaet fuer Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft, Dissertation, 1994.
3. Trssl R. Bildung von aldehyden durch lipidoxidation und deren bedeutung als «off-flavour» - komponenten in bier/ R. Trssl, G. Bahri, R. Silwar // Proceeding EBC Congress. – Berlin. – 1979. – P. 27-41.

4. Индикаторы вкусовой стабильности пива (часть 1) / А.Т. Дедегкаев, Д.В. Афонин, Т.В. Меледина, В.В. Соболев // Мир пива. – 2011. – №2. – С. 81 – 86.
5. Хиврич Б.И. Спектр веществ, формирующих вкус и аромат пива (часть 1) / Б.И. Хиврич, Б.В. Роздобудько // Напитки. Технологии и инновации. – 2012. – №9. – С. 59-61.
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.
7. Значение аминокислот в пивоварении и новые методы их определения / Х. Чижова, П. Хофта [и др.] // Пиво и жизнь. – 2005. – №2. – С. 22-24.
8. Соболев В.В. Влияние режимов затираания на содержание лейцина, изолейцина и фенилаланина в солодовом сусле / В.В. Соболев, И.Г. Вишняков // Известия СПбГУНиПТ. – 2008. – №4. – С. 13-15.
9. Шавел Я. Аминокислоты и высшие спирты в неферментативном окислении пива / Я. Шавел, Д. Сдвигалова // Пиво и напитки. – 2000. – №5. – С. 24-27.
10. Меледина Т.В. Индикаторы вкусовой стабильности пива / Т.В. Меледина, И.Г. Вишняков, В.В. Соболев // Индустрия напитков. – 2008. – №3. – С. 36-37.
11. The impact of physiological condition of pitching yeast on beer flavor stability: an industrial approach / L. Guido, P. Rodrigues, J.Rodrigues [et al.] // Food Chemistry. – 2004. – №33. – P. 1-5.
12. Occurrence of Polyfunctionfl Thiols in Fresh Beers / C. Vermeulen, I. Lejeune, T. Tran, S. Collin // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2006. November. – P. 5061-5068.
13. Дедегкаев А.Т. Факторы, определяющие содержание некоторых гетероциклических соединений в пиве / А.Т. Дедегкаев, Баташов Б.Э, В.В.

Соболев // Процессы и аппараты пищевых производств. – 2010. – №2. – С. 103-112.

14. Яноушек Я. Влияние туннельной пастеризации на сенсорную стабильность пива. Влияние температуры пастеризации / Я. Яноушек, Г. Басаржова // Пиво и жизнь. – 2002. – №4. – С. 7-11.

**КАФЕДРА БІОТЕХНОЛОГІЇ ПРОДУКТІВ БРОДІННЯ І
ВИНОРОБСТВА.**

Хиврич Б. И. Вещества, определяющие вкусовую стабильность пива / Б. И. Хиврич, Б. В. Роздобудько // Напитки. Технологии и инновации. – 2013. – № 9. – С. 62 – 64.