

УДК 663:44

## FACTORS AFFECTING THE SYNTHESIS OF SULPHUR DIOXIDE IN BEER

B.I. Hivrich, B.V. Rozdobudko

National University of Food Technologies

<b>Key words:</b> Beer Fermentation Sulfur dioxide Yeasts	<b>ABSTRACT</b> The influence of different yeast, and basic technological factors on the content of sulfur dioxide in beer. Established that yeast actively synthesizing sulfur dioxide in the first 3–5 days of fermentation. At the stage of fermentation, the content of sulfur dioxide may be virtually no variable or decrease. Increased concentrations of wort leads to higher content of sulfur dioxide in beer, with the greatest synthesis of sulfur dioxide occurs within solids concentration of 10 % to 12 %, while increasing the concentration of solids in the original wort decreases the intensity of synthesis. Dry yeast synthesize smaller amount of sulfur dioxide. By increasing the concentration of yeast cells in the wort of 15 million/ml to 25 million/ml and increase the degree of aeration of wort oxygen in the range of 4 to 12 mg/l leads to a decrease in the synthesis of sulfur dioxide in beer.
<b>Article history:</b> Received 1.03.2014 Received in revised form 25.03.2014 Accepted 2.04.2014	
<b>Corresponding author:</b> boris_rozdobudko@ukr.net	

## ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА СИНТЕЗ ДІОКСИДУ СІРКИ В ПИВІ

Б.І. Хіврич, Б.В. Роздобудько

Національний університет харчових технологій

Проведено дослідження впливу різних рас дріжджів, а також основних технологічних факторів на вміст діоксиду сірки в пиві. Встановлено, що дріжджі активно синтезують діоксид сірки в перші 3–5 днів зброджування сусла. На стадії доброджування пива вміст діоксиду сірки може залишатися практично без змін або зменшуватися. Збільшення масової частки сухих речовин початкового сусла призводить до підвищення вмісту діоксиду сірки в пиві, при чому найбільше синтезується діоксиду сірки в межах масової частки сухих речовин від 10 % до 12 %, а при збільшенні масової частки сухих речовин в початковому суслі інтенсивність синтезу зменшується. Сухі дріжджі при зброджуванні сусла синтезують меншу кількість діоксиду сірки в порівнянні з рідкими дріжджами.

**Ключові слова:** пиво, бродіння, діоксид сірки, дріжджі.

**Вступ.** На смак і аромат пива впливає великий спектр сполук: вищі спирти, ефіри, альдегіди, сірковмісні речовини та ін. Вони також є невід'ємною частиною пива, а якщо їх вміст перевищує поріг відчуття, то вони надають напою небажаний смак і аромат.

© Б. В. Роздобудько, Б. І. Хіврич, 2014

Діоксид сірки ( $\text{SO}_2$ ) за класифікацією смаків і ароматів пива, прийнятих Європейською пивоварною конвенцією (англ. скорочено EBC) має індекс 0710, який характеризує запах «запалюючого сірника» [1]. За міжнародною класифікацією харчових добавок  $\text{SO}_2$  відносять до групи консервантів з порядковим номером E220. Зазвичай вміст його в пиві становить менше  $10 \text{ мг/дм}^3$ . Поріг відчуття в пиві у вільному стані становить біля  $7 \text{ мг/дм}^3$ , а в зв'язаному —  $25 \text{ мг/дм}^3$ [1,2].

Необхідність контролювання і регулювання вмісту  $\text{SO}_2$  в пиві пов'язана, з одного боку з тим, що невелика його кількість позитивно впливає на органолептичні показники пива, надає йому відчуття свіжості, пригнічує небажані ферментативні процеси, що можуть відбуватися під час зберігання пива [2]. Завдяки антиоксидантним властивостям  $\text{SO}_2$  стабілізує напій, зв'язуючи розчинений кисень і деякі карбонільні сполуки, в тому числі альдегіди Штрекера, які впливають на смакову стабільність під час зберігання пива. З іншого боку,  $\text{SO}_2$  при вмісті значно більшому порогу відчуття негативно впливає на органолептичні показники напою.

Основна кількість  $\text{SO}_2$  в пиві, як відомо [3], утворюється під час головного бродіння внаслідок асиміляції дріжджовою клітиною сульфатів, які в основному надходять в сусло з водою ( $150\text{--}200 \text{ мг/дм}^3$ ). Встановлено [4], що збільшення вмісту іонів сульфату в суслі, за рахунок внесення солей сірчаної кислоти, які містять аніони  $\text{SO}_4^{2-}$ , в тому числі  $\text{MgSO}_4$ , не має значного впливу на підвищення вмісту  $\text{SO}_2$ . Проте доведено, що вагомий вплив має кількісний склад таких амінокислот як метіонін, цистеїн, трионін та сирін в суслі [4]. Особливістю біосинтезу  $\text{SO}_2$  в пиві є те, що він має загальний шлях утворення з іншою важливою сірковмісною сполукою сірководнем ( $\text{H}_2\text{S}$ ), який має дуже низький поріг відчуття —  $4 \text{ мкг/дм}^3$ , і неприємний аромат, характерний запаху «тухлих яєць» [2,3]. Обґрунтовано [5], що різні режими затирання по різному впливають на амінокислотний склад сусла і тим самим на кількість  $\text{SO}_2$  в пиві. Найбільш сприятливим до накопичення цієї сполуки виявився режим, коли пропускають цитолітичну і протеолітичну паузи, а затирання починають з  $62 \text{ }^\circ\text{C}$ . Очевидно, це пояснюється глибиною ферментативних процесів і меншою кількістю накопичення в суслі сірковмісних амінокислот, що змушує дріжджову клітину під час бродіння використовувати внутрішні механізми асиміляції сульфатів із сусла для накопичення необхідної кількості відповідних амінокислот.

Відомо, що на вміст  $\text{SO}_2$  в пиві істотно впливає не лише якісний і кількісний склад амінокислот, а й такі технологічні фактори як ступінь аерації, концентрація початкового сусла, фізіолого-біохімічні властивості раси дріжджів, кількість їх внесення в сусло перед бродінням та ін. [2,3,6]. Проте в науковій літературі цим питанням приділено не достатньо уваги, саме тому важливим є дослідження впливу різних рас дріжджів, а також основних технологічних факторів на вміст  $\text{SO}_2$  в пиві.

Мета дослідження. Встановлення основних факторів, що впливають на синтез діоксиду сірки в пиві.

Матеріали та методи досліджень. Сусло зброджували з використанням рас дріжджів: Rh, 124, 163, Saflager W 34/70. Вміст  $\text{SO}_2$  визначали дистиляційним методом, а концентрацію дріжджів за допомогою камери Горяєва. Вміст кисню визначали на приладі Digox 6.

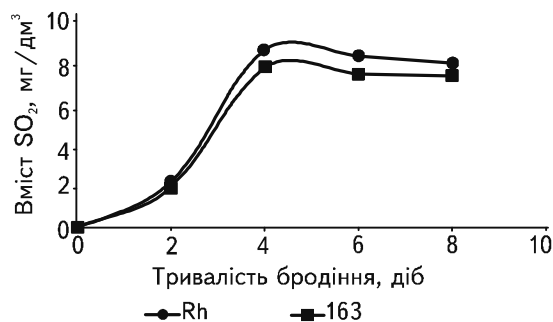


Рис. 1. Графік зміни вмісту  $\text{SO}_2$  залежно від тривалості бродіння і раси дріжджів

Результати досліджень. Першим етапом експериментальної роботи було проведення досліджень по визначенню динаміки зміни вмісту  $\text{SO}_2$  під час зброджування сусла двома расами дріжджів: Rh і 163. Ці раси рекомендовані для використання в пивоварінні і характеризуються як глибокозброджуючі з високим ступенем редукції діацетила та накопиченням вищих спиртів. Два зразки сусла з масовою часткою CP біля 12 % готували в однакових умовах і зброджували при температурі від 12 °C до 13 °C протягом 8 діб. Вміст  $\text{SO}_2$  дистильційним методом [7]. Динаміку зміни вмісту  $\text{SO}_2$  залежно від тривалості бродіння і раси дріжджів наведено на рис.1.

Результати дослідження показали, що дріжджі активно синтезують  $\text{SO}_2$  в перші 3–5 діб зброджування сусла, тобто в період від стадії «забілу» до стадії «високих завитків». На першій стадії бродіння («забіл») синтез  $\text{SO}_2$  очевидно, пригнічується внаслідок високої концентрації метіоніну. На другій стадії активно ростуть і розмножуються дріжджі («низькі завитки») і зниження вмісту метіоніну в суслі ініціює кількість утворення  $\text{SO}_2$ . На третій стадії («високі завитки»), де ріст дріжджів сповільнюється, продовжується незначне накопичення  $\text{SO}_2$  внаслідок зменшення активності сульфідредуктази дріжджової клітини. Досліджувані раси дріжджів синтезують  $\text{SO}_2$  в межах від 7,8 мг/дм<sup>3</sup> до 8,4 мг/дм<sup>3</sup>. Подальша динаміка зміни вмісту  $\text{SO}_2$  на стадії доброджування, залишатися практично без зміни, або може зменшуватися на 10–15 % внаслідок видалення  $\text{SO}_2$  з діоксидом вуглецю і утворення сполук з леткими карбонілами.

В зв'язку з тим, що фізико-хімічні показники сусла, в тому числі кількісний склад амінокислот, в певній мірі залежать від масової частки CP в ньому, тому наступним етапом було проведення досліджень по визначенню вмісту  $\text{SO}_2$  в пиві залежно від масової частки CP початкового сусла при зброджуванні його різними расами дріжджів (Rh, 124, 163, Saflager W 34/70). Сусло, отримане за високогустинною технологією, розводили водою до різної масової частки CP і зброджували дріжджами з розрахунку 15–16 млн. клітин на 1 мл сусла протягом 8 діб при температурі 12–13 °C.

Вміст  $\text{SO}_2$  залежно від масової частки CP в початковому суслі і раси дріжджів наведено в табл.1.

**Таблиця 1. Вмісту  $\text{SO}_2$  залежно від масової частки CP в початковому суслі і раси дріжджів**

Масова частка CP, %	Вміст $\text{SO}_2$ , мг/дм <sup>3</sup>			
	Раса Rh	Раса 124	Раса 163	Раса W 34/70
8	2,0	2,2	2,3	0,6
10	3,9	2,7	3,0	0,7
12	8,1	8,2	7,8	1,1
14	12,5	9,8	11,0	2,3
16	18,1	16,5	17,0	4,4

Як видно з таблиці, зі збільшенням масової частки CP в початковому суслі підвищується вміст  $\text{SO}_2$  в пиві. Слід відмітити, що найбільше синтезується  $\text{SO}_2$  в межах масової частки CP від 10 до 12 %. При масовій частці CP 12–16 %, інтенсивність синтезу зменшується. Слід відзначити, що сухі дріжджі раси W 34/70 синтезують приблизно в чотири рази менше  $\text{SO}_2$  в порівнянні з іншими расами.

Оскільки в літературних джерелах існують розбіжності по інтенсивності синтезу  $\text{SO}_2$ , залежно від кількості внесених дріжджів [8,9], було доцільним дослідити вплив різної кількості внесених дріжджів на вміст  $\text{SO}_2$  в пиві для різних рас дріжджів. Для цього сусло з масовою часткою CP 12 % (середня концентрація сусла) зброджували при температурі 12–13 °C протягом 8 діб. Зміну вмісту  $\text{SO}_2$  залежно від кількості внесених дріжджових клітин в початкове сусло для різних рас дріжджів наведено на рис.2.

Як видно з графіка, всі раси дріжджів при збільшенні кількості клітин в суслі від 10 млн/см<sup>3</sup> до 25 млн/см<sup>3</sup> синтезують меншу кількість  $\text{SO}_2$ . Найбільше зменшується синтез

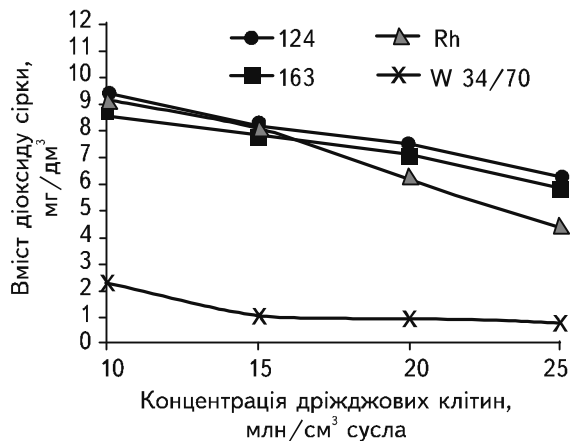


Рис. 2. Графік зміни вмісту  $\text{SO}_2$  залежно від концентрації дріжджових клітин в початковому суслі і раси дріжджів

$\text{SO}_2$  з використанням раси Rh. Раса дріжджів Saflager W 34/70 зменшує синтез  $\text{SO}_2$  при концентрації дріжджів від 10 млн/см<sup>3</sup> до 15 млн/см<sup>3</sup>, а при збільшенні кількості внесених дріжджів (від 15 млн/см<sup>3</sup> до 25 млн/см<sup>3</sup>) синтез знаходиться практично на незмінному рівні. Тому, при виборі кількості внесених дріжджів в сусло необхідно враховувати фізіолого-біохімічні особливості кожної раси дріжджів окремо.

Відомо, що на збільшення вмісту  $\text{SO}_2$  в пиві впливають всі фактори, які можуть негативно впливати на життєздатність і розмноження дріжджів [10]. Як свідчать дані літератури [10], для нормальної життєдіяльності дріжджовим клітинам в середньому необхідно 8 мг/дм<sup>3</sup> розчиненого кисню, що містяться в середньому початковому суслі. Відомо також,

що зі збільшенням CP в початковому суслі дріжджова клітина потребує більшу кількість кисню. Якщо кисню буде недостатньо або навпаки забагато, то це може призвести до зміни в синтезі кількості побічних продуктів бродіння. Тому наступним етапом було визначення впливу ступеня аерації на вміст розчинного  $\text{SO}_2$  в пиві. Для цього середньої концентрації сусла, виготовлене в однакових умовах, аерували до різного ступеня насичення киснем (4, 8 і 12 мг/дм<sup>3</sup>) і зброджували расою Rh при температурі від 12 °C до 13 °C протягом 8 діб. Зміну вмісту  $\text{SO}_2$  залежно від ступеня аерації початкового сусла наведено на рис. 3.

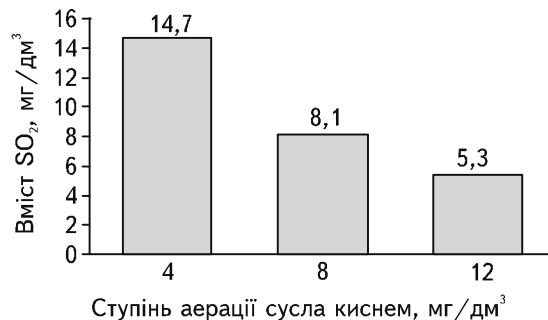


Рис. 3. Діаграма зміни вмісту  $\text{SO}_2$  залежно від ступеня аерації початкового сусла

Як видно з рисунка ступінь аерації початкового сусла киснем суттєво впливає на вміст  $\text{SO}_2$  в пиві після головного бродіння. Зі збільшенням ступеня аерації кількість  $\text{SO}_2$  зменшується, що підтверджує дані літератури [9] про те, що більшість факторів, які пригнічують активність дріжджів сприяють збільшенню вмісту  $\text{SO}_2$  в пиві. Очевидним також залишається факт, що ступінь аерації сусла, так само вагомо впливає на вміст  $\text{SO}_2$  в пиві як і масова частка CP в початковому суслі.

**Висновки.** Отже, на основі проведених експериментальних досліджень встановлено, що:

1. Дріжджі активно синтезують  $\text{SO}_2$  в перші 3–5 діб бродіння сусла. На стадії доброджування вміст  $\text{SO}_2$  може залишатися практично не змінним або зменшуватися на 10–15 % внаслідок видалення його з діоксидом вуглецю і утворення сполук з леткими карбонілами.

2. Збільшення масової частки CP початкового сусла призводить до підвищення вмісту  $\text{SO}_2$  в пиві, при чому найбільше синтезується  $\text{SO}_2$  в межах масової частки CP від 10 % до 12 %, а при подальшому збільшенні масової частки CP інтенсивність синтезу  $\text{SO}_2$  зменшується. При використанні сухих дріжджів синтезується значно менше  $\text{SO}_2$  по відношенню до рідких дріжджів.

3. При збільшенні концентрації дріжджових клітин в суслі від 15 млн/мл до 25 млн/мл інтенсивність синтезу  $\text{SO}_2$  зменшується.

4. Зі збільшенням ступеня аерації сусла від 4 мг/дм<sup>3</sup> до 12 мг/дм<sup>3</sup> кількість SO<sub>2</sub> в пиві зменшується.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Бэмфорд Ч. Новое в пивоварении / Ч. Бэмфорд ; пер. с англ. И.С. Горожанкиной, Е.С. Боровиковой. — СПб.: Профессия, 2007. — 520 с. ISBN 978–5–93913–157–5.
2. Меледина, Т.В. Качество пива: стабильность вкуса и аромата, коллоидная стойкость, дегустация // Т.В. Меледина, А.Т. Дедегкаев, Д.В. Афонин. — СПб. : ИД «Профессия», 2011. — 220 с. — ISBN 978–5–904757–16–8.
3. Annemüller, G. Gdrung und Reifung des Bieres / G. Annemüller, Hans-J. Manger. — Berlin : VLB–Fachbьcher, 2013. — 872 S. — ISBN 978–3–921690–73–4.
4. Duan W. A Parallel Analysis of H<sub>2</sub>S and S<sub>0</sub>2 Formation by Brewing Yeast in Response to Sulfur-containing Amino Acids and Ammonium Ions / W. Duan, .-A. Roddick, V- Higgins / J. of the American Society of Brewing Chemists. — 2004. — № 62(1). — P. 35 — 41.
5. Вишняков И.Г. Повышение стабильности светлого пива путем регулирования серосодержащих компонентов : автореф. дисс. на соискание учен. степени канд. техн. наук : спец. 05.18.07 «Биотехнология пищевых продуктов» / Вишняков Игорь Григорьевич ; Санкт–Петербургский гос. ун-т низкотемпературных и пищевых технологий. — СПб, 2009. — 15 с.
6. Back, W. Ausgewdhlte Kapitel der Brauereitechnologie / W. Back — Nьrnberg : Hans Carl –Fachverlag , 2008. — 392 S. — ISBN 9–783–41800–8.
7. Ермолаева Г.А. Справочник работника лаборатории пивоваренного предприятия / Г. А. Ермолаева. — СПб. : Профессия, 2004. — 536 с. — ISBN 5–93913–055–0.
8. Nakatani K. Kinetic analysis of ester formation during beer fermentation / K. Nakatani, N. Fukui, K. Nagami, M. Nishigaki // Journal of the American Society of Brewing Chemists. — 1991. — №4. — S. 152–157.
9. Nordlцv H. Formation of sulfur dioxide during beer fermentation / H. Nordlцv. — Proceedings of the Congress — European Brewery Convention. — 1985. — P. 291–298.
10. 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.

## ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СИНТЕЗ ДИОКСИДА СЕРЫ В ПИВЕ

**Б.И. Хиврич, Б.В. Роздобудько**

*Национальный университет пищевых технологий*

*Проведено исследование влияния различных рас дрожжей, а также основных технологических факторов на содержание диоксида серы в пиве.*

*Установлено, что дрожжи активно синтезируют диоксид серы в первые 3–5 суток сбраживания сусла. На стадии дображивания пива, содержание диоксида серы может оставаться практически без изменений, или уменьшаться. Увеличение массовой доли сухих веществ начального сусла приводит к повышению содержания диоксида серы в пиве, причем наибольшее количество диоксида серы синтезируется в рамках массовой доли сухих веществ от 10 % до 12 %, а при подальшом увеличении массовой доли сухих веществ в начальном сусле интенсивность синтеза уменьшается. Сухие дрожжи при сбраживании сусла синтезируют меньшее количество диоксида серы по сравнению с жидкими дрожжами. При увеличении концентрации дрожжевых клеток в сусле от 15 млн/мл до 25 млн/мл, а также при увеличении степени аэрации сусла кислородом от 4 мг/дм<sup>3</sup> до 12 мг/дм<sup>3</sup> уменьшается синтез диоксида серы в пиве.*

**Ключевые слова:** пиво, брожения, диоксид серы, дрожжи.