

TECHNOLOGICAL AND TECHNICAL ASPECTS OF DIMETHYL SULFIDE FORMATION IN BEER

B. Rozdobudko, B. Hivrich

National University of Food Technologies

Key words:

*Beer malt wort boiling
With hops dimethyl
Sulfide thiobarbituric
Umber sulfur compounds*

Article history:

Received 11.12.2013
Received in revised form
23.12.2013
Accepted 06.01.2014

Corresponding author:

B. Rozdobudko
E-mail:
npnuht@ukr.net

ABSTRACT

In this paper, a study of literature to the point of basic properties and mechanisms of formation and accumulation of dimethyl sulfide in malt and beer with its main predecessors, as well as establishing technological conditions that influence its content in beer has been conducted. The sequence of biochemical processes of synthesis of the major precursors of dimethyl sulfide in beer, namely S-methylmethionine and dimethyl sulfoxide and methionine in the stages making malt is shown. The process conditions of intensive degradation of predecessors into free dimethyl sulfide have been given and ways to reduce their amount in beer have been determined.

ТЕХНОЛОГІЧНІ І ТЕХНІЧНІ АСПЕКТИ УТВОРЕННЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФІДУ В ПИВІ

Б.В. Роздобудько, Б.І. Хіврич

Національний університет харчових технологій

У статті проведено дослідження даних літератури з питань основних властивостей, механізмів утворення і накопичення диметилсульфіду в солоді й пиві з його попередників. Визначено послідовність біохімічних процесів синтезу основних попередників диметилсульфіду в пиві — S-метилметіоніну і диметилсульфоксиду з метіоніну на стадіях солодорушення ячменю й сушіння свіжопросоложеного солоду. Встановлено технологічні режими інтенсивної деградації попередників у вільний диметилсульфід і способи зменшення його в пиві.

Ключові слова: *пиво, солод, кип'ятіння суслу з хмелем, диметилсульфід, тіо-барбітурове число, сірковмісні сполуки.*

Важливу роль у формуванні смаку й аромату багатьох продуктів бродильних виробництв відіграють сірковмісні сполуки. Особливо це важливо для таких напоїв, як пиво і вино [1]. Це пов'язано з тим, що в сировині, яку використовують для їх виробництва, міститься велика кількість попередників сірковмісних сполук, а технологічні процеси сприяють утворенню і накопиченню легких речовин до концентрацій, які можуть перевищувати поріг відчуття й надавати неприємний смак та аромат готовому продукту.

Що стосується пива, то деякі сірковмісні сполуки є невід'ємною частиною аромату, а інші, навіть при малих концентраціях, надають небажаний смак та аромат напою і тому вважаються небажаними компонентами — «off-flavour» [2]. Сірковмісні сполуки пива відносять до різних класів хімічних речовин: тіоли (меркаптани) — сірчисті аналоги спиртів, які мають загальну формулу R-SH; органічні сульфіді (тіоефіри) — сірковмісні аналоги ефірів, які мають загальну формулу R'-S-R тощо.

Вважають [1—4], що диметилсульфід (ДМС) є однією з найважливіших смакоароматичних сірковмісних сполук пива. Вперше ДМС був описаний як компонент пива в 1963 р. німецькими вченими Г. Гансеном і Б. Ларсеном [5]. Наявність ДМС у великих концентраціях є негативним для більшості сортів пива низового бродіння.

Метою роботи є дослідження даних літератури з питань основних властивостей, механізмів утворення і накопичення диметилсульфіду в солоді й пиві з основних його попередників, а також встановлення технологічних режимів, які впливають на його вміст в готовому продукті.

Диметилсульфід або метилтіометан — органічна сполука із загальною формулою C₂H₆S, найпростіший представник класу тіоефірів. Це летка речовина з температурою кипіння 37,34 °С. За хімічними властивостями ДМС — типовий представник диалкілсульфідів. Легко вступає в реакції з Cl₂ та H₂O₂, окисляється в диметилсульфоксид (ДМСО) [6].

За класифікацією ЕВС (Європейська пивоварна конвенція) ДМС має індекс смакоароматичних речовин 0732, які обумовлюють смак «варених овочів» у пиві. Вперше таку назву смаку запропонував у 1995 р. Американський фахівець в галузі пивоваріння В.Хардвік [7]. Поріг його відчуття в пиві становить 30—45 мкг/дм³, а концентрація в напої може коливатися в межах від 10 до 500 мкг/дм³, а в деяких сортах пива і більше. Ця речовина в пивоварінні контролюється в солоді, суслі і готовому пиві. У деяких зарубіжних публікаціях необхідність зменшення вмісту ДМС в пиві розглядається не лише з погляду його негативного впливу на сенсорні показники напою, але й з точки зору можливого негативного впливу на організм людини [8, 9].

Основними шляхами утворення ДМС в пиві вважають хімічну і біохімічну деградацію його попередників — S-метилметіонінну (SMM) і ДМСО, які синтезуються з метіоніну в результаті біохімічних процесів солодоращення ячменю і надходять в пиво переважно із солоду [3, 4].

Кількість ДМС в пиві залежить від трьох основних процесів, які відбуваються у виробництві солоду і пива. Перший обумовлений ступенем розщеплення SMM (вітамін U) у ДМС під дією тепла (термічна реакція); другий відбувається внаслідок відновлення ДМС із ДМСО під дією ферментів мікроорганізмів; третій процес, найменш значущий, відбувається внаслідок реакції Майєра при розщепленні метіоніну за реакцією Штрекера. Утворені при цьому метіональ і метантіол передують синтезу ДМС [1, 4].

Механізм біохімічного синтезу SMM із метіоніну полягає в тому, що при пророщуванні ячменю під дією метилтрансфераз (рис. 1) відбувається метилювання карбоксильних груп пектину. Частина карбоксильних груп у залишках галактуронової кислоти, що утворює молекули пектина, мети-

льована. Джерелом метильних груп, які під впливом метилтрансферази переносяться на галактуронову кислоту, є S-аденозилметіонін [10, 11]. Під дією тепла, переважно під час сушки солоду і кип'ятіння сусла з хмелем, SMM розпадаються на ДМС і гомосерин. Інтенсивний розпад SMM відбувається при температурі вище 60°C. Частина утвореного ДМС окислюється до ДМСО. Під час зброджування сусла під дією диметилсульфідредуктази дріжджів ДМСО відновлюється до ДМС. Швидкість окислення збільшується з підвищенням температури, а кількість відновленого ДМС залежить від раси дріжджів [3, 4].

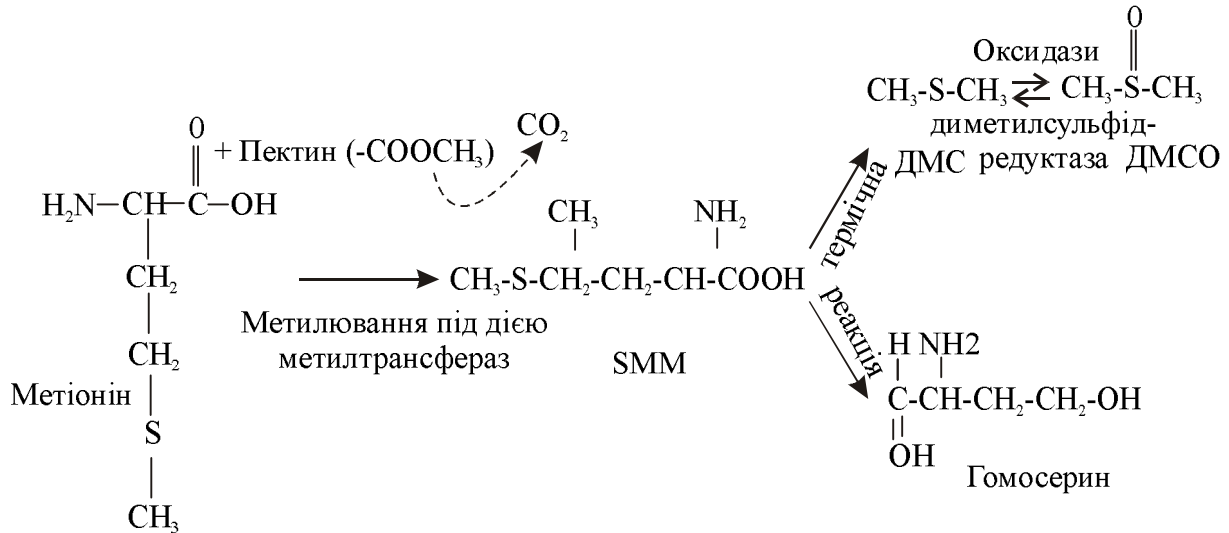


Рис. 1. Схема утворення ДМС в солоді і пиві [1, 11]

Вміст метіоніну в пивоварному ячмені одного й того ж сорту залежно від ґрунтово-кліматичних умов вирощування може коливатися в межах від 2 до 4,5 мг/кг СР [4].

S-метилметіонін у невеликій кількості вже наявний у ячмені, а його концентрація залежить від сорту, ґрунтово-кліматичних умов вирощування і терміну зберігання зерна. Жарке, сухе літо з коротким вегетаційним періодом вирощування ячменю сприяє утворенню в солоді більшої кількості SMM, ніж вологе і холодне літо з тривалим періодом між посівом і збором урожаю. Солод з озимих сортів містить приблизно в 1,5 раза більшу кількість ДМС-П, ніж із ярих [3].

S-метилметіонін починає синтезуватися вже на стадії замочування зерна, а його вміст набуває максимального значення в кінці пророщування. При холодному пророщуванні утворюється менша кількість SMM. У процесі сушіння під дією термічної реакції SMM переходить в ДМС, частина якого випаровується, а кількість SMM зменшується. У незначній кількості ДМС починає утворюватися вже на стадії замочування і під час пророщування знаходиться практично на незмінному рівні. В процесі сушіння його кількість збільшується, тому що накопичення відбувається інтенсивніше, ніж випаровування. Сумарна кількість ДМС і його попередника — SMM під час сушіння зменшується. Ступінь утворення і видалення ДМС залежить від температури сушіння: чим вища температура відсушки, тим більше утвориться ДМС. Ще більша кількість ДМС буде видалятися із солоду, а кількість SMM в солоді зменшуватиметься. Для ефективного перетворення SMM у ДМС більш прийнятним режимом відсушки вважають сушіння протягом 3 годин при темпе-

ратурі 90 °С, а не 5,5 годин при температурі 84 °С. Сухий солод з паростками містить у середньому на 1,1 мг/кг більше SMM, ніж товарний солод [3].

Вміст ДМС-П у товарному солоді розглядають у взаємозв'язку з тіобарбітуровим числом (ТБЧ), яке при високій температурі сушки збільшується; в цьому випадку необхідно не переходити певну межу і не змінити стабільність смаку в готовому пиві. ТБЧ — це комплексний показник, який характеризує кількість барвних і смакових компонентів, що утворюються в солоді і суслі під час реакції Майєра. Для світлого солоду ТБЧ не повинен перевищувати 13 [4]. Цей показник у стандарті України на солод світлий пивоварний не регламентується.

Недостатнє розщеплення SMM і видалення ДМС при солододороженні практично неможливо виправити при кип'ятінні сусла з хмелем у сусловарильному апараті, тому необхідно прагнути до того, щоб вміст SMM становив не більше 5 мг/кг солоду [4]. Інші автори [2] вважають, що для досягнення низьких значень ДМС у світлому пиві концентрацією СР до 12% кількість ДМС-П в солоді має бути не більше 4 мг/кг.

У технологічному процесі одержання пива істотний вплив на накопичення ДМС у готовому продукті мають процеси затирання, тривалість перебування сусла у вірпулі, процеси бродіння, фізіолого-біохімічні особливості раси дріжджів, але найбільший вплив на перетворення попередників ДМС і видалення вільного ДМС відіграють процеси кип'ятіння сусла з хмелем [12].

У процесі приготування сусла на стадії його кип'ятіння з хмелем відбувається найінтенсивніше термічне розщеплення SMM у вільний ДМС, період напіврозпаду якого залежить від температури й тривалості кип'ятіння. З підвищенням температури і збільшенням тривалості кип'ятіння показник зменшується. Більша частина вільного ДМС випаровується вже через 30 хв після початку кип'ятіння (рис. 2). Період напіврозпаду збільшується при вищих значеннях рН, через що значення рН сусла до заданої величини встановлюють лише перед закінченням кип'ятіння [3, 4].

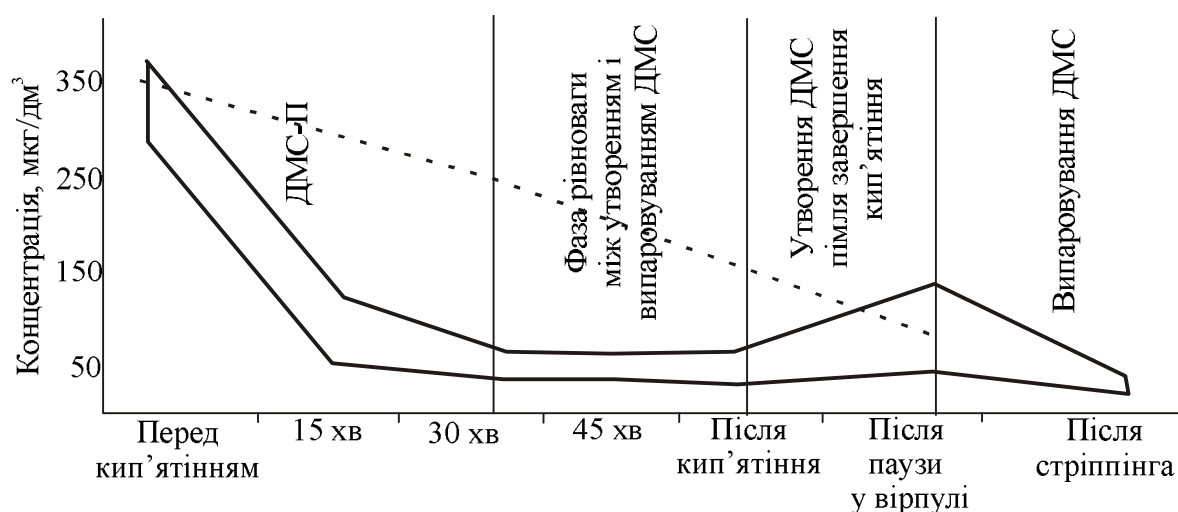


Рис. 2. Зміна мінімальної і максимальної кількості ДМС в суслі при його кип'ятінні й освітленні у вірпулі (штриховою лінією позначено вміст у суслі попередників ДМС) [3].

Встановлено, що різні способи і конструктивні особливості апаратів по-різному впливають на процеси видалення вільного ДМС. Так, порівняльна оцінка різних систем кип'ятіння сусла з хмелем (динамічної варки під низьким надлишковим тиском системи Стромболі, системи двофазного кип'ятіння Джет-Стар, а також традиційного кип'ятіння при атмосферному тиску і системи з вакуумним випарюванням сусла) показала, що тип системи істотно впливає на процес перетворення й видалення ДМС із сусла. Найефективнішою є система з вакуумним випарюванням сусла, яка забезпечує вміст ДМС в суслі 10—20 мкг/дм³. Найменш ефективною є система традиційного кип'ятіння при атмосферному тиску [3, 12].

Подальше регулювання розщеплення SMM і накопичення ДМС можливо здійснити на стадії відокремлення білкового осаду у вірпулі. В сучасних умовах пивоваріння цю проблему вирішують застосуванням проміжних охолоджувачів або стріпінгу (з нім. *stripping* — відгонка з сусла легких фракцій) [3, 13]. У першому випадку сусло охолоджують перед вірпулом у пластинчатому теплообміннику до температури 85 °С. У другому випадку після паузи у вірпулі застосовують тонкоплівчаті випарники, внутрішні кип'ятильники, парові або вакуумні стріпінг-колони. Під час стріпінгу видаляються не лише утворений ДМС, але й більша частина альдегідів Штрекера, які впливають на смакову стабільність пива. При цьому продукти реакції Майяра (наприклад, фурфураль) лишаються в суслі в більш низьких концентраціях, що забезпечує кращу смакову стабільність пива [4].

Під час бродіння ДМС продовжує видалятися з утвореними газами. Із збільшенням температури бродіння ефект вимивання ДМС збільшується, але уповільнюється шпунтованим тиском. Дріжджі також утворюють невелику кількість ДМС унаслідок наявного в них ферменту метіонінсульфоксид-редуктази, який каталізує перетворення ДМСО в ДМС. Відомі штами дріжджів, в яких відсутній ген, що контролює утворення ДМС, тому вони його не синтезують [14].

Таким чином, ДМС у готовому пиві в основному визначається його вмістом у початковому суслі. Менша тривалість кип'ятіння і низьке термічне навантаження дають кращу смакову стабільність пива. Встановлено, що в процесі зберігання пива ДМС не утворюється.

Одним із ефективних способів зменшення кількості ДМС в пиві є заміна світлого солоду несолодженими зернопродуктами і мальтозним сиропом. Встановлено [12], що заміна солоду мальтозним сиропом у кількості до 30 % призводить до зменшення ДМС в пиві на 20—40 %, залежно від системи кип'ятіння сусла з хмелем. Більш висока концентрація в суслі сиропу призводить до зменшення бродильної активності дріжджів унаслідок браку в суслі азотних речовин.

Висновки

1. Кількість ДМС в пиві залежить переважно від кількості в солоді основних його попередників — SMM і ДМСО, які утворюються з метіоніну в процесах солодоращення ячменю.

2. У технологічному процесі одержання пива найбільше впливають на накопичення ДМС у готовому продукті режими кип'ятіння сусла з хмелем і відокремлення білкового осаду, а із ДМСО — раса дріжджів і режими зброджування сусла.

3. Регулювання концентрації ДМС залежить від величини тіобарбітурового числа, яке впливає на формування смакового профілю пива.

4. Ефективним способом регулювання кількості ДМС в пиві є використання в рецептурі заміників солоду (мальтозний сироп і несолоджені зерно продукти), які не містять попередників ДМС або містять їх у незначних кількостях.

Література

1. *Landaud S.* Formation of volatile sulfur compounds and metabolism of methionine and other sulfur compounds in fermented food / S. Landaud, S. Helinck, P. Bonnarme // *Applied Microbiology and Biotechnology.* — 2008. — № 77. — S. 1191–1205.

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. *Кунце В.* Технология солода и пива / В. Кунце, Х. Мангер; перевод с 9-го немецкого издания 2007. — Г. Даркова, А. Куреленков. — СПб.: Профессия, 2009. — 1064 с.

4. *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.

5. *Larsen B.* Gaschromatographische Untersuchungen über die Geschmacksstabilität von Bier / B. Ahrenst-Larsen, H. Hansen // *Brauwissenschaft.* — 1963. — №16 (10). — S.393–397.

6. *Вікіпедія* — вільна енциклопедія [Електронний ресурс]. — Режим доступу: uk.wikipedia.org/wiki/Диметилсульфід.

7. *Hardwick W.* Handbook of Brewing / W. Hardwick. — New York: Ins. Marcel Dekker, 1995. — 715 p.

8. *Вишняков И. Г.* Безопасность пива и пути снижения содержания ДМС / И. Г. Вишняков, О. Б. Иванченко // *Пиво и напитки.* — 2007. — № 6. — С. 25 – 27.

9. *Attenuation of DNA polymerase β -dependent base excision repair and increased DMS-induced mutagenicity in aged mice / D. Cobelof, J. Raffoul, S. Yanamadala, C. Ganir [and others.] // *Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis.* — 2002. — № 1—2. — P. 135 – 145.*

10. *Кретович В.Л.* Биохимия растений. 2-е изд., перераб. и доп / В.Л. Кретович/ — М.: Высшая школа, 1986. — 503 с.

11. *Mikulikova R.* Studium vybraných tzpů sirných látek v pivu a pivovarských surovinách: diz. RNDr / Mikulikova R. — Brno, 2010. — 111 p.

12. *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; Гос. ун-т низкотемпературных и пищевых технологий. — СПб, 2009. — 15 с.

13. *Производство, розлив и упаковка напитков. Немецко-русский специализированный словарь = Getränketechnologie, Abfüll- und Verpackungstechnik. Deutsch-Russisches Fachwörterbuch: [E. Lengwenat]. — Nürnberg: Carl, Hans, Fachverlag, 2006. — 360 s. — ISBN — 978-3-418-00809-7.*

14. *Hansen J. Inactivation of MXR1 Abolishes Formation of Dimethyl Sulfide from Dimethyl Sulfoxide in Saccharomyces cerevisiae / J. Hansen // Appl. Environ Microbiol. — September 1999. — № 65 (9). — P. 3915—3919.*

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФИДА В ПИВЕ

Б.В. Роздобудько, Б.И. Хиврич

Национальный университет пищевых технологий

В статье проведено исследование данных литературы по вопросам основных свойств, механизмов образования и накопления диметилсульфида в солоде и пиве из его предшественников. Определена последовательность биохимических процессов синтеза основных предшественников диметилсульфида в пиве — S-метилметионин и диметилсульфоксида с метионина на стадиях солодоращения ячменя и сушки свежепросошего солода. Установлены технологические режимы интенсивной дегградации предшественников в свободный диметилсульфид и способы уменьшения его в пиве.

Ключевые слова: *пиво, солод, кипячение суслу с хмелем, диметилсульфид, тиобарбитуровое число, серосодержащие соединения.*