

*В даній статті порушена проблема негативного впливу кисню на колоїдну стійкість пива. Запропоновано для захисту від окиснення використовувати антиоксиданти з рослинної сировини на етапах кип'ятіння сусла з хмелем і доброджування. Встановлено, що найефективніше сприяють стабілізації пива антиоксиданти з кори дуба і трави звіробою.*

*Ключові слова: сусло, хміль, окиснення, коагуляція білків, доброджування, показник знебарвлення індикатору 2,6-діхлорфеноліндофенола*

*В данной статье затронута проблема негативного влияния кислорода на коллоидную стойкость пива. Предложено для защиты от окисления использовать антиоксиданты из растительного сырья на этапах кипячения сусла с хмелем и дображивания. Установлено, что наиболее эффективно способствуют стабилизации пива антиоксиданты из коры дуба и травы зверобоя*

*Ключевые слова: сусло, хмель, окисление, коагуляция белков, дображивание, показатель обесцвечивания красителя 2,6-дихлорфенолинидофенола*

## АНТИОКСИДАНТЫ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ТЕХНОЛОГИИ СТАБИЛИЗАЦИИ ПИВА

**Л. А. Данилова**

Кандидат технических наук, доцент\*

E-mail: lyudmila-danilova-48@mail.ru

**А. Е. Мелетьев**

Доктор технических наук, профессор

Кафедра биотехнологии продуктов брожения и виноделия

Национальный университет пищевых технологий

ул. Владимирская 68, г. Киев-33, Украина, 01601

E-mail: lenavor@yandex.ru

**Т. А. Березка**

Старший преподаватель\*

E-mail: tberezka@mail.ru

**Т. В. Арутюнян**

Старший преподаватель\*

E-mail: tatyana.arutunyan@gmail.com

\*Кафедра технологии жиров и продуктов брожения

Национальный технический университет «Харьковский

политехнический институт»

ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

### 1. Введение

Значение кислорода в процессах пивоварения известно давно и по этому вопросу проделано очень много работы. Еще Пастер, изучая окисление сусла во время кипячения и охлаждения и действие кислорода на дрожжи, и стойкость пива, установил, что кислород химически связывается с некоторыми веществами сусла, эта реакция сопровождается повышением цветности и понижением аромата сусла. Теперь общепринято, что кислород во время всех стадий производства пива плохо действует на конечный вкус и стабильность продукта, особенно для легких сортов пива низового брожения. Причем роль кислорода на разных технологических этапах различна.

Кислород на этапе кипячения сусла с хмелем выполняет две различные функции. В процессах коагуляции белка, изомеризации альфа-кислот она положительна, а в процессах изменения цветности, деструкции изо-альфа-кислот – отрицательна. До 95% общей горечи пива обусловлено альфа-кислотами хмеля, которые при кипячении под воздействием кислорода воздуха превращаются в изомеры альфа-кислот, обладающие большей растворимостью и горечью, чем альфа-кислоты. Однако, на перегруппировке шестичленного коль-

ца альфа-кислот в пятичленное изо-альфа - кислот перестройка альфа-кислот не заканчивается. В дальнейшем под действием кислорода происходит деструкция изо-альфа-кислот, что уменьшает аналитическую величину горечи сусла и пива, а также ухудшает ее характер. Гловачек отмечал, что потери альфа - горькой кислоты возникают, прежде всего, из-за того, что трансформация ее не останавливается на образовании горьких на вкус составных частей, а идет дальше, вплоть до образования негорьких соединений. И наибольшие потери имеются в начале кипячения хмеля, причина которых до сих пор не выяснена [1].

До сих пор спорным остаётся вопрос о роли кислорода в процессе брожения. Большинство специалистов считают, что для интенсивного размножения и брожения кроме соответствующего химического состава сусла требуется обогащение его кислородом. Метод аэрации сусла стерильным воздухом широко распространён в промышленности. Он может привести к нежелательным процессам, связанным с окислением полифенолов и повышением окислительного-восстановительного потенциала.

Утверждение, что для нормального хода брожения молекулярно растворённый кислород не требуется, легло в основу технологической схемы ускоренного

производства пива, предложенной Веселовым И.Я. ещё в 1952 году [2].

Начиная с процесса дображивания отрицательная роль кислорода отмечается почти всеми исследователями, поэтому с момента перекачивания молодого пива следует до минимума снизить его окисление. Окисление отрицательно влияет на вкус пива. При окислении полифенолов, горьких веществ и некоторых альдегидов и высших спиртов образуются соединения неприятные на вкус и запах.

Во время фильтрации и розлива пива необходимо избегать даже кратковременного повышения температуры и контакта пива с воздухом, так как давно известно, отрицательное влияние кислорода на качество пива и его стойкость.

Для защиты от окислительных процессов к пиву добавляют восстанавливающие вещества – аскорбиновую кислоту, сульфиты, дитионит натрия. Однако аскорбиновая кислота и ее соли являются не антиоксидантами, а акцепторами кислорода. Аскорбиновая кислота в воде подвергается окислению кислородом воздуха, переходя в дегидроформу. Окислительно-восстановительный потенциал среды, в которой она растворена, понижается, что предохраняет от окисления другие вещества, присутствующие в среде и чувствительные к окислению. Таким образом, акцепторы кислорода удаляют молекулярный кислород из пива тем, что непосредственно с ним реагируют (аскорбиновая кислота) или катализируют окислительные реакции, ведущие к образованию безвредных продуктов (глюкозооксидаза).

Известно, что окисление органических веществ кислородом воздуха представляет собой цепной свободно-радикальный процесс с вырожденным разветвлением. Остановить или затормозить его можно путем введения антиоксидантов, реагирующих с образовавшимися свободными пероксидными радикалами или разрушающих пероксиды без образования свободных радикалов.

Литературных данных об использовании таких антиоксидантов для стабилизации пива очень мало. Так, в 1972 г Дадик опубликовал работу о стабилизации пива фенольными антиокислителями [3]. Однако, эти препараты в пивоварении не применяются, за исключением нордигидрогваятеровой кислоты. Возможно, это связано с токсичностью синтетических антиоксидантов, плохой растворимостью их в воде и отсутствием на рынке природных антиоксидантов.

## 2. Основная часть

В свое время Украинским научно-исследовательским институтом пищевой промышленности были разработаны антиоксиданты из шести видов растений – коры дуба, травы зверобоя, листьев мяты перечной, листьев мать и мачехи, травы чабреца и плодов рябины красной [4 - 7]. Они предназначены для использования в пищевой промышленности как вкусоароматическая добавка с антиокислительным действием. Активность этих антиоксидантов обусловлена фенольными соединениями соответствующих растений находящимися в синергетически активном сочетании с аминокислотами и другими органическими кислотами растений.

Изучение динамики окисления водного раствора  $\text{CO}_2$  – экстракта хмеля в ускоренных условиях в присутствии антиоксидантов из растительного сырья позволило установить, что наиболее эффективными из них являются антиоксиданты из коры дуба и листьев мяты перечной в количестве 20-30 мг сухих веществ на  $1 \text{ дм}^3$  сусла [8].

Для решения задачи защиты изо-альфа-кислот от окислительной деструкции изучали динамику накопления горьких веществ в охмеленном сусле в зависимости от времени введения антиоксидантов из коры дуба и листьев мяты перечной в кипящее с хмелем сусло. Результаты эксперимента приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, антиоксиданты необходимо вводить через 50 минут от начала кипения сусла с хмелем.

Весьма важным процессом при кипячении сусла является коагуляция белков. Высокое содержание белков в охмеленном сусле может быть причиной различного рода помутнений готового пива и понижение его стойкости. На коагуляцию белков в охмеленном сусле оказывает влияние, присутствующие в нем полифенольные вещества. Это коллоидные вещества с отрицательно заряженными частицами и с дегидратирующими свойствами. Поэтому они реагируют преимущественно с положительно заряженными азотистыми веществами, дегидратируют их поддерживая образование хлопьев, а следовательно осаждение.

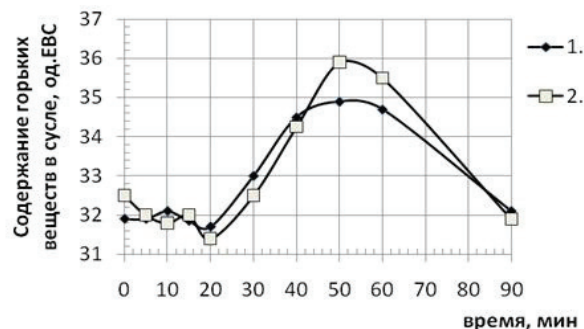


Рис. 1. Зависимость содержания горьких веществ в охмеленном сусле от времени внесения антиоксиданта из коры дуба (1) и листьев мяты перечной (2)

В пивном сусле содержатся полифенольные вещества солода и хмеля. Полифенольные вещества хмеля имеют большую химическую активность. Они осаждают белки, которые не коагулируют, недаром повышенная доза хмеля вызывает значительное выделение белков [9].

Активность антиоксидантов из растительного сырья обусловлена фенольными соединениями соответствующих растений. Эти соединения более реакционноспособны, чем фенольные соединения хмеля [10]. Добавка антиоксидантов из растительного сырья в пивное сусло при кипячении его с хмелем должна оказать положительное влияние на процесс коагуляции белков.

Антиоксиданты из различных видов растительного сырья очень отличаются по качественному и количественному составу фенольных соединений. Для выявления антиоксидантов, фенольные соединения

Таблица 2

которых наиболее эффективно осаждают белки пивного сусла в процессе его кипячения, был проведен ряд экспериментов. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Из анализа экспериментальных данных следует, что наиболее эффективно способствуют коагуляции белков сусла фенольные соединения антиоксиданта из коры дуба и травы мяты. Так количество общего азота скоагулированного белка (Акоаг) из 100 мл сусла с добавкой антиоксиданта из коры дуба составляет 12,6 мг из 100 мл сусла с добавкой антиоксиданта из мяты - 9,1 мг. Для сравнения – добавка водно-спиртового экстракта хмеля в кипящее сусло способствует коагуляции 8,4 мг общего азота белка.

Влияние фенольных соединений антиоксидантов из растительного сырья на коагуляцию белков в пивном сусле

Сусло	Общий азот в сусле		Общий азот скоагулированного белка		Общий азот грубых взвесей		Общий азот тонких взвесей	
	мг с 100 мл	% от А <sub>исх.</sub>	мг с 100 мл	% от А <sub>исх.</sub>	мг с 100 мл	% от А <sub>исх.</sub> / % от А <sub>коаг.</sub>	мг с 100 мл	% от А <sub>исх.</sub> / % от А <sub>коаг.</sub>
Сусло исходное (не кипяченое) (А <sub>исх.</sub> )	88,2	100	-	-	-	-	-	-
Сусло кипяченое: без добавок	80,5	91,2	7,7	8,8	3,0	3,4/38,6	4,7	5,4/61,4
С добавкой АО:								
из коры дуба	75,6	85,7	12,6	14,3	5,2	5,9/41	7,4	8,4/59
из травы зверобоя	82,6	93,6	5,6	6,4	4,9	5,6/87,5	0,7	0,8/12,5
из листьев мать-и-мачехи	82,6	93,6	5,6	6,4	4,6	5,2/81,3	1,0	1,2/18,7
из листьев мяты перечной	79,1	89,7	9,1	10,3	4,8	5,4/52,4	4,3	4,9/47,6
из травы чабреца	84,7	96,0	3,5	4,0	3,8	4,3/100	-	-/0,0
из плодов рябины обыкновенной	82,6	93,6	5,6	6,4	4,7	5,3/82,8	0,9	1,1/17,2
водно-спиртового экстракта из гранулированного хмеля «Нортерн Бревер»	79,8	90,4	8,4	9,6	4,7	5,3/55,2	3,7	4,3/44,8

Таким образом, фенольные соединения антиоксиданта из коры дуба в сравнении с фенольными соединениями хмеля более чем на 30% увеличивают количество скоагулированного белка, а антиоксиданта из мяты на 10%.

Для определения оптимального режима использование антиоксидантов во время кипячения, осветления и охлаждения сусла обеспечивающего получение пива более стойкого при хранении, были приготовлены 4 образца пива (1-контрольный, 2-добавлен антиоксидант из коры дуба, 3-добавлен антиоксидант из коры дуба через 50 минут от начала кипения сусла с хмелем; 4-добавлен антиоксидант из листьев мяты перечной через 50 минут от начала кипения сусла с хмелем).

Во всех образцах использовали 11%-ное сусло, хмель Перле, норма горечи горячего сусла 0,77 г/дал. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Физико-химические показатели качества пива с добавками антиоксидантов при разных режимах

Номер образца	Содержание действующего экстракта, %	Содержание алкоголя, %	Цветность, мл 0,1 н J <sub>2</sub> на 100 мл	pH	Кислотность, мл 0,1н NaOH на 100 мл
1	4,42	3,21	0,42	4,4	1,2
2	4,48	3,27	0,42	4,46	1,2
3	4,40	3,23	0,42	4,46	1,2
4	4,17	3,27	0,42	4,42	1,3

Определено, что лучшим является пиво, стабилизированное путем добавки антиоксиданта из коры дуба после кипячения сусла с хмелем перед подачей его в гидроциклонный аппарат (2 образец). Этот образец пива имеет более низкий таниновый показатель, более высокий показатель обесцвечивания индикатора, более низкое содержание антоцианогенов и оптимальную горечь пива при экономии хмеля 10%. Дегустационная оценка подтвердила сделанный вывод.

Все образцы пива были оставлены на хранение. По окончании срока хранения образцы пива были проанализированы по тем же показателям, что и свежеприготовленное пиво (табл. 3). Более стойкими к смене своих окислительно-восстановительных свойств оказался второй образец.

Исследования по влиянию добавок антиоксидантов из растительного сырья при введении в пиво показали, что наиболее эффективными являются антиоксиданты из коры дуба, травы зверобоя и порошкообразная кора дуба в количестве соответственно: 30 мг, 20 мг и 0,26 г на 1 дм<sup>3</sup> пива. Оптимальный технологический этап введения антиоксидантов для производства стабильного пива - этап дображивания.

Для подтверждения сделанных выводов был поставлен эксперимент в ходе которого выбранные антиоксиданты вводились на этапе дображивания. Готовое пиво фильтровали, пастеризовали и анализировали в процессе хранения в условиях ускоренной порчи. Исследование образцов пива по таким показателям как pH и ПОК проводили каждый день, а таким показателям как цвет, кислотность, содержание горьких веществ, содержание высоко-молекулярных соединений, полифенолов, антоцианогенов и танинового показателя – один раз в неделю. Изменение показателя обесцвечивания индикатора 2,6-дихлорфенолиндофенола в процессе хранения представлены на рис. 2.

Промежуток времени от начала хранения до момента роста ПОК хорошо характеризует стойкость образцов пива к воздействию кислорода. Как видно из представленного на рис. 2 наилучший эффект достигается при использовании антиоксиданта из травы зверобоя.

Срок хранения образца пива с добавкой антиоксиданта из травы зверобоя по сравнению с контрольным образцом увеличивается в 3 раза.

### 3. Выводы

Исследования показали, что для решения задачи защиты изо-альфа кислот от окислительной деструкции антиоксиданты из коры дуба и листьев мяты перечной необходимо вносить через 50 минут от начала кипения суслу с хмелем.

Таблица 3

Физико-химические показатели стойкости пива

Номер образца	Таниновый показатель	Показатель обесцвечивания красителя, 2,6-дихлорфенолиндофенола	гН <sub>2</sub>	Содержание полифенолов, мг/дм <sup>3</sup>	Содержание антоцианогенов, мг/дм <sup>3</sup>	Индекс полимеризации (ИП)	Величина горечи, ед. ЕВС
1	0,400	29,1	15,9	159,9	60,3	2,7	31,0
2	0,374	34,0	15,8	153,9	57,0	2,7	31,5
3	0,392	29,8	15,8	163,4	60,5	2,7	30,3
4	0,320	29,8	15,8	151,7	60,3	2,5	25,8

Наиболее эффективно способствуют коагуляции белков суслу фенольные соединения антиоксиданта из коры дуба и листьев мяты перечной.

Определено, что лучшим является пиво, стабилизированное путем добавки антиоксиданта из коры дуба после кипячения суслу с хмелем перед подачей его в гидроциклонный аппарат.

Исследования по влиянию добавок антиоксидантов из растительного сырья при стабилизации пива показали, что стойкость его повышается в 2-3 раза при введении антиоксидантов из коры дуба или из травы зверобоя в танк дображивания или в буферную емкость перед фильтрационным аппаратом в количестве 20-30 мг сухих веществ на 1 дм<sup>3</sup> пива.

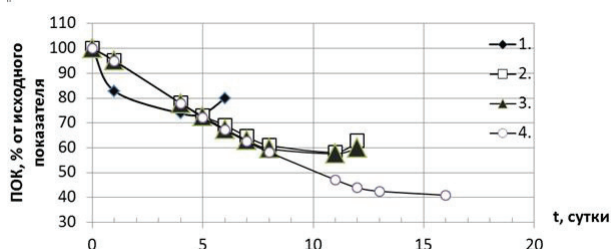


Рис. 2. Динамика показателя обесцвечивания красителя (ПОК) в процессе хранения пива (t): 1 - контроль; 2 - с добавкой порошкообразной коры дуба; 3 - с добавкой АО из коры дуба; 4 - с добавкой АО из травы зверобоя

### Литература

1. Гловачек, Ф. Пивоварение [Текст]: учеб. / Ф. Гловачек, А. Лхотский - М.: Пищевая промышленность, 1977. – 623 с.
2. Булгаков, Н. Биохимия солода и пива [Текст] / Н. Булгаков. - М.: Пищ. пром-ть, 1976. – 358 с.
3. Лернер, И.Г. Достижения в технологии солода и пива. Интенсификация производства и повышение качества. [Текст] / И.Г. Лернер, Д.Б. Лифшиц, Г. Басаржова и др.; - М.: Пищевая промышленность, 1980. – 350 с.
4. Данилова, Л.А. Природні антиоксиданти. [Текст] / Л.А. Данилова / Харчова та переробна промисловість.- 1997. - №3.- С.18-19.
5. ТУ У 18.483-98. Антиоксиданти з рослинної сировини та їх композиції «Вітанок 1», «Вітанок 2». Технічні умови [Текст]. - Затв. Комітетом харчової промисловості України 20.05.98: без обмеження терміну дії. - Введені в дію 10.01.2000р. – Київ, 1998. -23 с.
6. Спосіб одержання природного антиоксиданту [Текст]: Пат. 19546А.Україна, МКИ С11В5/00 / Данилова Л.А., Малишев О.В., Іцков Ф.Е., Немцева Т.Л. (Україна) - №94062330. Заявл.30.06.94: Опубл.25.12.97: Бюл. №6-5 с.
7. Спосіб одержання природного антиоксиданту [Текст]: Пат.19547А. Україна, МКИ С11В5/00/ / Данилова Л.А., Малишев О.В., Іцков Ф.Е., Немцева Т.Л. (Україна) -№94062331. Заявл.30.06.94:Опубл.25.12.97:Бюл.№6-5с.
8. Данилова, Л.А. Влияние антиоксидантов из растительного сырья на окисление компонентов хмелевых смол [Текст] / Л.А. Данилова, В.А. Домарецкий, Л.И. Рыбак, Т.Л. Немцева // Вестник НТУ «ХПИ».-2002.- №9, т.2.- С.21-24.
9. Ляшенко, Н.И. Биохимия хмеля и хмелепродуктов [Текст]/ Н.И. Ляшенко. Житомир: - «Полиссия», 2002.-388с.
10. Данилова, Л.А. Вплив антиоксидантів з рослинної сировини на процеси коагуляції білків у суслі [Текст] / Л.А. Данилова, В.А. Домарецький, Г.А. Амбарцумян // Харчова та переробна промисловість.-2002.-№12.- С.15-16.