

П.А. НЕКРАСОВ, д.т.н., профессор, НТУ «ХПИ»;
Л.А. ДАНИЛОВА, к.т.н., профессор, НТУ «ХПИ»;
Т.А. БЕРЕЗКА, ст. преподаватель, НТУ «ХПИ»;
Д.И. ИВАНЕНКО, студент, НТУ «ХПИ»

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СО₂-ЭКСТРАКТА ХМЕЛЯ В ПИВОВАРЕНИИ

В статье дан анализ современного состояния производства и применения хмеля и продуктов его переработки в пивоварении. Показаны преимущества и недостатки СО₂-экстракта хмеля по сравнению с другими продуктами переработки хмеля. Проанализированы процессы, происходящие при кипячении суслу с хмелем и поставлены задачи на исследование. В условиях Харьковского пивоваренного завода «Сан ИнБев Украина» проведены исследования, направленные на выявление фенольных веществ растительных антиоксидантов, способствующих коагуляции белков и защите от окисления горьких веществ при кипячении суслу с СО₂-экстрактом хмеля. В результате определена технология использования СО₂-экстракта хмеля совместно с антиоксидантом из коры дуба. Использование СО₂-экстракта хмеля вместе с антиоксидантом из коры дуба дает возможность получить менее окисленное пиво с длительным сроком хранения и экономить хмель в количестве 8–10%. Кроме этого, антиоксидант не только стабилизирует качество пива, но и увеличивает его физиологическую ценность. Это может быть основой для создания нового сорта пива с повышенной физиологической ценностью.

Ключевые слова: СО₂-экстракт хмеля, растительные антиоксиданты, экономия хмеля, пиво с длительным сроком хранения.

Введение.

Хмель является наиболее специфическим и незаменимым видом сырья в производстве пива. Разнообразные по своей природе и химическому строению вещества, входящие в состав отдельных частей шишки хмеля, придают пиву характерные специфические вкус и аромат, участвуют в осветлении и образовании пены и, обладая антибиотическими свойствами, повышают стойкость пива при его хранении. Состав хмеля оказывает решающее влияние на качество производимого из него пива.

Важнейшими компонентами хмеля для производства пива являются горькие вещества, эфирные масла и полифенольные вещества.

© П.А. Некрасов, Л.А. Данилова, Т.А. Березка, Д.И. Иваненко 2015

В последние два десятилетия в нашей стране и в большинстве стран мира значительное распространение получили натуральные продукты переработки хмеля. Это производство гранулированного хмеля, этанольных и углекислотных экстрактов. Применение в пивоварении продуктов переработки хмеля связано с их преимуществом по сравнению с шишковым хмелем. Как известно, в зависимости от способов задачи шишкового хмеля в сушварочный котел и минералогического состава воды, используется только от 25 до 40 % горьких и других ценных веществ для пивоварения. Кроме того, при хранении такого хмеля в течение года на пивоваренных заводах теряется около 30-50 % α - и β -кислот и приблизительно 90% эфирных масел, что значительно снижает ценность хмеля для приготовления пива [1].

Основные направления производства и использования хмеля пивоварении.

Анализ современного состояния производства и применения хмеля показал, что только на пивоваренных заводах с малой производительностью применяется классическая технология получения пива, при которой традиционно используется шишковый прессованный хмель для охмеления пивного сусла. В то же время все крупные пивзаводы Украины перешли на использование различных типов гранул, этанольных и углекислотных экстрактов хмеля, благодаря которым улучшаются условия работы, а также снижаются потери горьких веществ и эфирных масел в процессе их хранения и повышается эффективность использования α - и β -кислот и эфирных масел в процессе пивоварения. При применении хмелевых препаратов в пивоварении повышается до 40-60 % эффективность использования горьких веществ, полифенолов и эфирных масел. Кроме того, для хранения продуктов переработки не нужно иметь складские помещения с регулируемым температурным режимом $0+2^{\circ}\text{C}$, как это предусмотрено при хранении шишкового прессованного хмеля. Наибольшее применение в пивоварении получили натуральные (классические) хмелепродукты – гранулы, этанольные и углекислотные экстракты хмеля.

CO_2 -экстракты хмеля по сравнению с прессованным хмелем и другими хмелепродуктами имеют то преимущество, что они почти неограниченно стойки при хранении. Необходимая площадь для их хране-

ния составляет 1/25 помещений для хранения хмеля. То же самое касается транспортных средств. Однако для производства высококачественного пива необходимы горькие вещества, эфирные масла и полифенольные вещества хмеля в определенном соотношении, а CO₂-экстракт не содержит полифенольных веществ. Обычно CO₂-экстракт используют совместно с гранулированным хмелем в количестве не более 50% [1].

Вводят хмелепродукты в сусло в процессе его кипячения. Цель кипячения сусла с хмелем состоит в испарении избыточной воды для получения нужной концентрации сусла, в инактивации ферментов, в стерилизации сусла, максимальной коагуляции белков в виде взвесей горячего сусла («бруха») и в растворении в сусле ценных компонентов хмеля, прежде всего горьких веществ [2, 3].

Таким образом, важной задачей кипячения сусла с хмелем является его ароматизация и придание суслу горького вкуса. До 95 % общей горечи обусловлено α -кислотами хмеля, которые при кипячении под воздействием кислорода превращаются в изомеры α -кислот, обладающие большей растворимостью, чем α -кислоты. Наряду с изомеризацией часть изо- α -кислот окисляется. Слишком длительное кипячение сусла с хмелем приводит к разложению горьких изо- α -кислот и образованию гумулиновых негорьких кислот, портящих вкус пива.

Таким образом, роль кислорода на первом этапе экстрагирования и превращения α -кислот в изо- α -кислоты положительна. В дальнейшем под действием кислорода происходит деструкция изо- α -кислот, что уменьшает аналитическую величину горечи сусла и пива, а также ухудшает ее характер [4].

Для защиты от окисления применяют антиоксиданты. В пивоварении в качестве антиокислителей используют оксид сульфита, сульфиты, редутоны, полученные из сахара в щелочной среде и, прежде всего, аскорбиновую кислоту, ее натриевую соль или Д-изоаскорбат (ИзонаД). Для связывания кислорода используют глюкозооксидазу в присутствии глюкозы.

Однако, следует различать антиоксиданты и акцепторы кислорода. Известно, что окисление любых органических веществ представляет собой цепной свободно-радикальный процесс с вырожденным разветвлением. Остановить или затормозить его можно путем введения антиокси-

дантов, реагирующих с образовавшимися свободными пероксидными радикалами или разрушающих пероксиды без образования свободных радикалов. Пероксиды являются разветвляющими агентами в цепи окисления [5, 6, 7].

В Украинском научно-исследовательском институте пищевой промышленности получены высокоактивные и нетоксичные антиоксиданты для пищевой промышленности из растительного сырья: коры дуба, плодов рябины красной, травы зверобоя, листьев мяты перечной, травы чабреца, листьев мать и мачехи. Они относятся к истинным антиоксидантам, которые реагируют как с пероксидными радикалами, так и с пероксидами. Их химический состав и свойства подходят для пивоварения [4, 5]. Исследования, проведенные ранее, подтвердили защитное действие антиоксидантов при окислительной деструкции изо- α -кислот. Было выявлено, что наиболее эффективными являются антиоксиданты из коры дуба, травы мяты и зверобоя. Определена оптимальная доза их введения, составляющая 20–30 мг сухих веществ антиоксидантов на 1 дм³ сусла [6, 7]. Особенно важным процессом при кипячении сусла с хмелем является выпадение белковых веществ в осадок. Первоначально прозрачное сусло в начале кипячения становится сначала непрозрачным и мутным. В процессе кипячения сусла вещества, выделившиеся сначала в виде очень тонкой взвеси, взаимодействуют друг с другом, образуя более грубый и объемный осадок. Выделившиеся в виде хлопьев вещества представляют собой в основном коагулируемые белки, которые называют «брух» или «взвеси горячего сусла». Эти процессы осветления имеют большое значение для полноты, гармоничности вкуса и стабильности пива. Недостаточная коагуляция белков не только ухудшает эти свойства, но и оказывает косвенное влияние путем обволакивания дрожжей во время главного брожения и дображивания.

Собственно, процесс коагуляции протекает в две стадии: первая имеет преимущественно химическую природу и называется денатурированием, а во второй фазе (ее называют коагуляцией) протекают коллоидные, химические и физические процессы.

Азотсодержащие коллоиды сусла гидратированы, то есть окружены водяной пленкой, что в сочетании с электрическим зарядом придает им некоторую стабильность. При температурах кипения происходят

межмолекулярные превращения, приводящие к разрыву водородных связей и, как следствие, к потере гидратационной воды. Эту дегидратацию можно усилить добавлением дегидратирующих веществ – полифенолов, спирта, некоторых ионов и тяжелых металлов. После дегидратации частицы еще поддерживаются в лабильном коллоидном состоянии благодаря своему электрическому заряду. В так называемой «изоэлектрической точке», в которой положительно и отрицательно заряженные группы амфотерных белков нейтрализуют друг друга, дегидратированные молекулы особенно нестабильны и выпадают сначала в мелкодисперсной, а затем во все более грубой форме [2].

Полифенольные вещества хмеля способствуют коагуляции белковых веществ сусла, а так как СО₂-экстракта хмеля их не содержит самостоятельно его использовать нельзя.

Антиоксиданты из растительного сырья (коры дуба, травы зверобоя, листьев мать-и-мачехи, травы чабреца, плодов рябины обыкновенной, листьев мяты, ТУ У 18.483-98) представляют собой водно-спиртовые растворы синергетически активных комплексов веществ растений с антиокислительным действием [7]. Их активность обусловлена фенольными соединениями соответствующих растений, находящимися в синергетически-активном сочетании с другими органическими веществами, главным образом, органическими кислотами растений. Получают эти антиоксиданты путем направленной экстракции активных комплексов веществ растений водно-спиртовыми растворами.

Разработка новой технологии использования СО₂-экстракта хмеля в пивоварении.

Фенольные соединения антиоксидантов из растительного сырья более реакционноспособны, чем фенольные соединения хмеля [8]. Добавка антиоксидантов из растительного сырья в пивное сусло при кипячении его с хмелем должна оказать положительное влияние на процесс коагуляции белков.

Поэтому исследования, направленные на выявление фенольных веществ растительных антиоксидантов, способствующих коагуляции белков, необходимы. Они помогут решить задачу увеличения стойкости пива.

Характеристика используемых во время испытаний антиоксидантов и объемы их внесения на 100 мл сусла представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика антиоксидантов из растительного сырья

Наименование показателей	Антиоксиданты из					
	коры дуба	травы зверобоя	травы мать-и-мачехи	травы чабреца	плодов рябины обыкновенной	травы мяты
Массовая доля сухих веществ, %	1,17	2,75	1,76	1,93	6,0	2,5
Содержание полифенольных соединений, в % от сухого вещества	65,08	42,02	19,2	28,87	1,38	27,8
Содержание общего азота, мг/100мл антиоксиданта	18,2	33,6	14,0	36,4	16,8	22,4
Объем вносимого антиоксиданта на 100 мл сусла, мл	0,17	0,07	0,11	0,10	0,03	0,08
Количество общего азота, вносимого с антиоксидантом на 100 мл сусла, мг	0,03	0,02	0,02	0,04	0,01	0,02

Антиоксиданты из различных видов растительного сырья очень отличаются по качественному и количественному составу фенольных соединений. Для выявления антиоксидантов, фенольные соединения которых наиболее эффективно осаждают белки пивного сусла в процессе его кипячения, был проведен ряд экспериментов.

Условия проведения экспериментов:

1. Сусло с массовой долей сухих веществ – 11,0 %, норма горьких веществ 0,68 г/дал.
2. Объем сусла для одного опыта 0,5 дм³. Через 30 минут после закипания сусла во все пробы вносился гранулированный хмель.
4. Общее время кипячения сусла с хмелем – 90 минут.
5. Через 60 минут после внесения хмеля, добавляли антиоксиданты из растительного сырья из расчета 20 мг сухих веществ антиоксиданта на 1,0 л сусла.
6. Длительность кипячения сусла с хмелем и антиоксидантами – 30 минут.
7. После кипячения, охлаждения и доведения до первоначального объема сусло ставили в холодильник на 20 часов.
8. Охлажденное сусло фильтровали через взвешенные и доведенные до постоянного веса фильтры.

9. Фильтры с осадком промывали от сусла дистиллированной водой и сушили до постоянного веса.

10. По разнице веса фильтра с осадком и без, определяли вес осадка, выпавшего из сусла в процессе его кипячения с хмелем и с добавками антиоксидантов из растительного сырья.

Результаты экспериментов по определению влияния добавок антиоксидантов из растительного сырья в сусло в процессе его кипячения на величину осадка, выделяющегося из сусла при его охлаждении представлены в табл. 2. Анализ экспериментальных данных показывает, что наибольшее количество осадка выделяется из сусла в присутствии антиоксидантов из коры дуба, мать-и-мачехи, мяты и чабреца. Сусло с добавками антиоксидантов характеризуется и большей величиной горечи, что объясняется защитой изо- α -кислот от окислительной деструкции присутствующими антиоксидантами.

Таблица 2. Влияние добавок антиоксидантов из растительного сырья

Сусло	Общий азот сусла		Осадок на фильтре, мг/из 100 см ³ сусла	Величина горечи, ед. ЕВС
	мг/100 см ³	%		
Исходное сусло	95,2	100	-	-
Сусло с хмелем	86,1	90,5	140,0	26,3
Сусло с хмелем + антиоксидант из коры дуба	86,8	91,2	163,5	27,8
Сусло с хмелем + антиоксидант из зверобоя	86,8	91,2	112,6	27,1
Сусло с хмелем + антиоксидант из мать-и-мачехи	86,1	90,5	151,4	28,3
Сусло с хмелем + антиоксидант из мяты	84,7	89	148,5	27,3
Сусло с хмелем + антиоксидант из чабреца	84,0	88,2	147,1	27,1
Сусло с хмелем + антиоксидант из рябины	85,4	89,7	121,3	27,2

Из проведенных исследований следует, что добавка антиоксидантов из коры дуба и травы мяты в процессе кипячения и охлаждения сусла наиболее эффективно способствует как защите изо-соединений от окислительной деструкции, так и коагуляции белков.

Для проведения дальнейших исследований по разработке технологии использования CO₂-экстрактов в пивоварении был выбран антиокси-

дант из коры дуба, так как он не только лучше других защищает от окислительной деструкции, но и способствует коагуляции белков пивного сусла. Известно, что основное количество изо- α -кислот образуется в первый период кипячения, в дальнейшем происходит сравнительно медленное их накапливание. Следовательно, введение антиоксидантов в начальный период будет тормозить процесс накопления горьких веществ в сусле, так как кислород способствует изомеризации. В дальнейшем, при замедлении изомеризации, процессы деструкции изо- α -кислот под действием кислорода могут преобладать над изомеризацией и присутствие антиоксидантов будет способствовать накоплению горьких веществ в сусле.

Для решения задачи защиты изо- α -кислот от окислительной деструкции необходимо выявить, через какой промежуток времени от начала кипения сусла с хмелем введение антиоксидантов способствует накоплению горьких веществ в сусле. Для определения этого промежутка времени изучали кинетику накопления горьких веществ в охмеленном сусле в зависимости от времени введения антиоксиданта в кипящее с хмелем сусло. Кинетику накопления горьких веществ изучали для 11 % сусла. Использовали CO_2 -экстракт хмеля содержащий 50 % α -кислот. Норма горьких веществ горячего сусла – 0,68 г/10дм³. Сусло кипятили 15 мин, затем задавали экстракт хмеля. Антиоксидант из коры дуба в количестве 30 мг сухих веществ на 1 дм³ сусла вводили в кипящее с экстрактом хмеля сусло через следующие промежутки времени от начала кипения: 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90 минут. Общая длительность кипячения сусла с экстрактом хмеля составляла 120 минут. Кипячение проводили с обратным холодильником. После окончания кипячения сусло быстро отфильтровывали через шелк, охлаждали и доводили до первоначального объема. Далее определяли содержание горьких веществ в охмеленном сусле спектрофотометрическим методом. Результаты эксперимента приведены в таблице 3.

Таблица 3. Содержание горьких веществ в сусле в зависимости от времени внесения антиоксиданта

Показатели	Без антиоксиданта	С добавкой антиоксиданта после начала кипения сусла, мин								
		5	10	15	20	30	40	50	60	90
ГОР, ед.ЕВС	32,3	32,0	33,3	35,5	36,0	35,5	35,0	33,0	33,5	31,0
pH	6,19	5,93	5,92	5,92	5,92	5,92	5,85	5,85	5,85	5,86
ПОК, %	52,3	51,2	52,0	56,1	63,4	54,6	53,7	52,5	50,0	46,7

Как видно из представленных графических данных (рис. 1), введение антиоксиданта из коры дуба в начале кипения сусла с хмелевым экстрактом приводит к небольшому снижению содержания горьких веществ в готовом сусле. Это указывает на позитивную роль кислорода на этом этапе, а также на тормозящее действие антиоксиданта на процесс изомеризации α -кислоты.

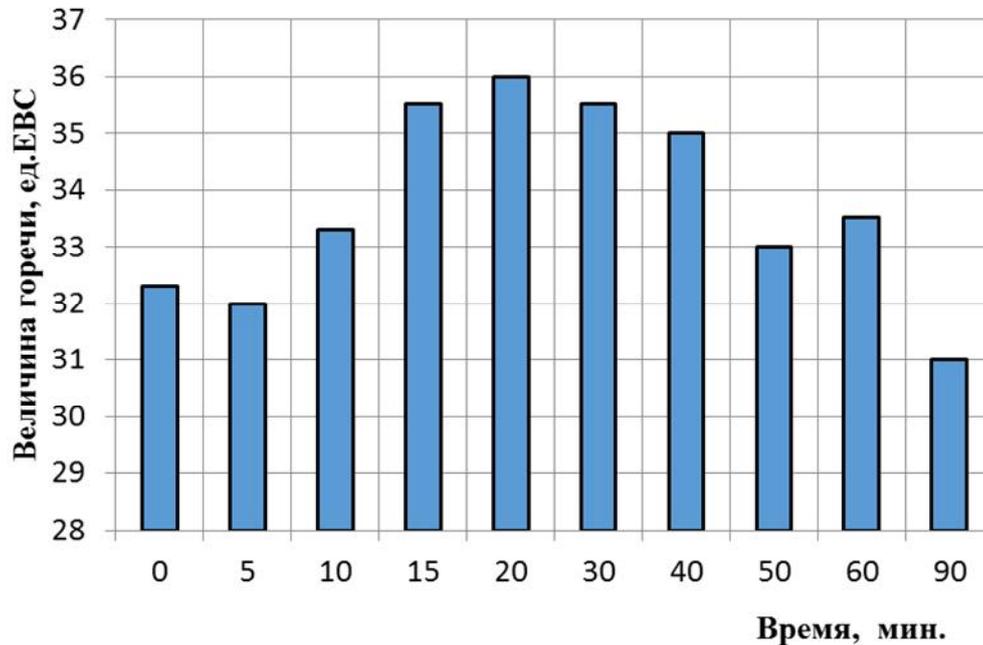


Рис. 1. Содержание горьких веществ в сусле в зависимости от времени внесения антиоксиданта из коры дуба

Введение антиоксиданта в кипящее сусло через 15, 20, 30 минут от начала кипения с хмелевым экстрактом приводит к росту содержания горьких веществ в готовом сусле. На этом этапе процессы деструкции изо- α -кислот преобладают над изомеризацией, а внесенный антиоксидант защищает их от окислительной порчи. Более позднее введение антиоксиданта нежелательно, потому что из-за окислительной деструкции происходит снижение содержания горьких веществ в готовом сусле. Максимальное содержание горьких веществ в сусле наблюдается при введении антиоксиданта из коры дуба через 20 минут от начала кипения сусла с экстрактом хмеля.

Апробация результатов экспериментальных исследований.

Изо- α -кислоты, создающие горечь пива, представляют собой смесь целого ряда тесно связанных по своей структуре изо-соединений. Изо-соединения различаются по своей растворимости в сусле и пиве. Снижение

величины рН в процессе брожения пивного сусла изменяет их растворимость в пиве, причем в разной степени. Поэтому высокому содержанию горьких веществ в пивном сусле не всегда отвечает столь же высокое содержание их в пиве. Задача данного исследования состояла в определении режима внесения антиоксиданта из коры дуба, который обеспечивает максимальное содержание горьких веществ в пиве и минимальное его окисление.

Для решения этой задачи из образцов сусла, полученного в эксперименте, было приготовлено пиво. Дрожжи вводили в охлажденное до 7 – 8 °С сусло разных образцов в количестве 10 см³ на 1,2 дм³. Длительность главного брожения составляла 8 дней. Видимый экстракт в конце брожения в сусле разных образцов равнялась 4,1–4,3 %. Молодое пиво было разлито в бутылки и поставлено на дображивание и созревание. Дображивание проводили при температуре 2 °С. Длительность дображивания – 21 сутки.

В готовом пиве определяли содержание горьких веществ спектрофотометрическим методом и степень окисленности по скорости обесцвечивания индикатора 2,6-дихлорфенолиндофенолята натрия. Результаты экспериментальных данных представлены в таблице 4.

Таблица 4. Физико-химические показатели образцов пива, приготовленных при разных режимах введения антиоксиданта

Время введения антиоксиданта, в мин. от начала кипения сусла с экстрактом хмеля	рН	ПОК, %	ГОР
Без антиоксиданта	4,64	47,0	20,1
5	4,63	47,0	20,9
10	4,64	47,0	21,5
15	4,64	51,7	24,2
20	4,63	51,7	23,0
30	4,60	45,0	20,0
40	4,62	45,3	21,5
50	4,60	50,5	23,5
60	4,63	43,8	21,3
90	4,63	44,6	21,5

Из анализа экспериментальных данных видно, что максимальное содержание горьких веществ (24,2 ед. ЕВС) и минимальная степень окисления (ПОК 51,7 %) наблюдается в образце пива, приготовленного из сусла с добавлением антиоксиданта через 15 минут от начала кипения его с экстрактом хмеля.

Выводы.

Использование CO₂-экстракта хмеля вместе с антиоксидантом из коры дуба дает возможность получить менее окисленное пиво с длительным сроком хранения и экономить хмель в количестве 8–10%. Кроме этого, антиоксидант не только стабилизирует качество пива, но и увеличивает его физиологическую ценность. Это может быть основой для создания нового сорта пива с повышенной физиологической ценностью.

Список литературы: 1. *Ляшенко Н.И.* Биохимия хмеля и хмелепродуктов. Монография. – Житомир: «Полисся», 2002. – 388 с. 2. *Нарцисс Л.* Краткий курс пивоварения. СПб: Профессия, 2007. – 640 с. 3. *Кунце В.* Технология солода и пива. СПб: Профессия, 2003. – 912 с. 4. *Данилова Л.А.* Антиоксиданты з рослинної сировини / *Л.А. Данилова, Т.Л. Немцева, Л.І. Рибак, В.О. Домарецький, В.І. Ганчук* // Харчова і переробна промисловість. 2002. – № 9. – С. 23–24. 5. *Данилова Л.А.* Антиоксиданты из растительного сырья / *Л.А. Данилова* // Труды междунаучно-технической конференции «Информационные технологии: техника, технология, оборудование, здоровье». – Часть 4. – Х.: – 1997. – С. 209–211. 6. *Данилова Л.А.* Защита изо-α-кислот хмеля от окислительной деструкции / *Л.А. Данилова, Т.А. Березка, В.А. Домарецький* // Вісник НТУ «ХПІ». 2006. – № 12. – С. 67–72. 7. *Гладкий Ф.Ф.* Про механізм реакції окиснення ізо-альфа кислот хмелю киснем повітря / *Ф.Ф. Гладкий, Л.А. Данилова, Т.О. Березка, О.М. Півень, В.А. Домарецький* // Вісник НТУ «ХПІ». 2011. – № 24 – С. 6–11.

Bibliography (transliterated): 1. *Lyashenko, N.I.* Biokhimiya khmelya i khmeleproduktov. Zhitomir: Polissya, 2002. – 388 p. Print. 2. *Nartsiss, L.* Kratkiy kurs pivovareniya. SPb: Professiya, 2007. – 640 p. Print. 3. *Kuntse, V.* Tekhnologiya soloda i piva. SPb: Professiya, 2003. Print. 4. *Danylova, L.A., et al.* Antyoksydanty z roslynnoi syrovyny. Kharchova i pererobna promyslovist. No. 9. Kyiv, 2002. 23–24. Print. 5. *Danilova, L.A.* Antioksidanty iz rastitel'nogo syr'ya. Trudy mezhdunar. konf. Informatsionnye tekhnologii: tekhnika, tekhnologiya, oborudovanie, zdorov'e. Vol. 4. Khar'kov, 1997. 209–211. Print. 6. *Danilova, L.A., T.A. Berezka and V.A. Domaretskiy.* Zashchita izo-al'fa-kislota khmelya ot okislitel'noy destrukttsii. Visnyk NTU «KhPI». No. 12. 2006. 67–72. Print. 7. *Hladkyi, F.F., et al.* Pro mekhanizm reaktsii okysnennia izo-alfa kyslot khmeliu kysnem povitria. Visnyk NTU «KhPI». No. 24. 2011. 6–11. Print.

Надійшла (received) 16.02.2015