

Сульфосоединения в пиве

Диметилсульфид

Т.В. Меледина, д-р техн. наук, профессор; **О.Б. Иванченко**, канд. биол. наук, доцент
Санкт-Петербургский университет низкотемпературных и пищевых технологий
А.Т. Дедегкаев, канд. техн. наук
ОАО «Пивоваренная компания «Балтика»

Ключевые слова: диоксид серы; сероводород; диметилсульфид, тиолы пива.

Keywords: sulfur dioxide; hydrogen sulfide; thiols beer.

Продолжение.
Начало в ПиН № 5, 2010.

Диметилсульфид (ДМС) имеет индекс в классификации веществ, обуславливающих вкус пива, 0732. Это соединение контролируется на этапе кипячения сусла с хмелем.

Биохимические пути синтеза ДМС

Содержание ДМС в пиве определяется скоростью протекания трех процессов (рис. 1). Первый связан с превращением S-метилметионина (SMM) в ДМС при нагревании; второй — результат образования ДМС из диметилсульфоксида (ДМСО); в реализации третьего пути задействована реакция Майяра, в частности, расщепление метионина по Штрекеру. Все эти предшественники ДМС образуются на различных этапах получения солода и кипячения сусла с хмелем [1].

Дрожжи также образуют ДМС вследствие наличия в них фермента метионинсульфоксид-редуктазы, катализирующего превращение диметилсульфоксида в ДМС. Этот процесс происходит под контролем гена MXR1. Известны штаммы дрожжей, в которых этот ген разрушен, и поэтому они не синтезируют диметилсульфид [2,3].

Регулирование синтеза диметилсульфида

На рис. 2 приведены факторы, влияющие на концентрацию ДМС в пиве.

Влияние сорта ячменя. Содержание предшественников ДМС (ДМС-П) в ячмене определяется сортом ячменя. Кроме того, имеют значение климатические условия, т.е. год урожая. Так, для одного и того же сорта ячменя Alexis колебания в содержании ДМС-П в зависимости от климатических усло-

вий возделывания могут составлять от 4,9 до 8,6 мг/кг ячменя. Жаркое, сухое лето с коротким вегетационным периодом дает в солоде больше SMM, чем влажное, холодное лето с продолжительным периодом между посевом и сбором урожая [5]. К увеличению содержания SMM в ячмене приводит также длительное его хранение [6].

Влияние режима солодоращения.

Солод содержит ряд предшественников диметилсульфида: S-метил-метионин (витамин U), диметилсульфоксид и серосодержащие аминокислоты, из которых в ходе реакции Майяра образуется ДМС. Однако первостепенное значение имеет S-метилметионин. Его количество в свежепроросшем солоде различно и зависит от свойств ячменя, района возделывания, года урожая и условий проращивания. Предшественник S-метилметионина и целого ряда других серосоединений — аминокислота метионин [7], содержащаяся в зернопродуктах.

В процессе солодоращения количество SMM увеличивается. Биосинтезу SMM благоприятствуют высокие показатели влажности и температуры проращивания, а также длительный период проращивания. Значительное влияние оказывает также процесс сушки солода [8,9]. При подвяливании часть SMM удаляется с влагой, причем

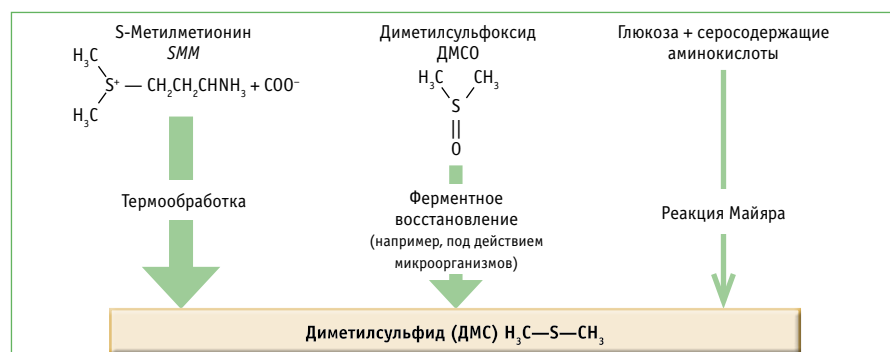


Рис. 1. Пути образования диметилсульфида

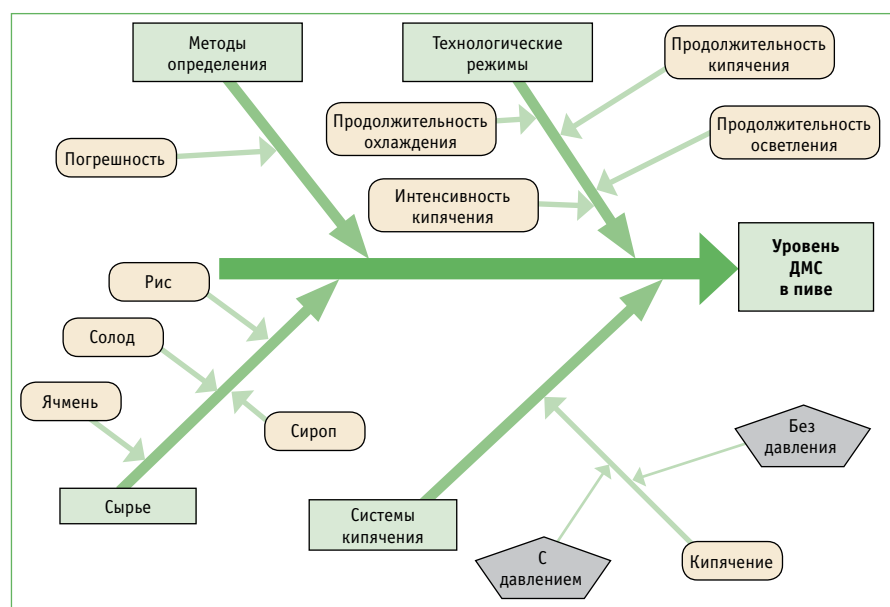


Рис. 2. Факторы, влияющие на уровень ДМС в готовом пиве [4]

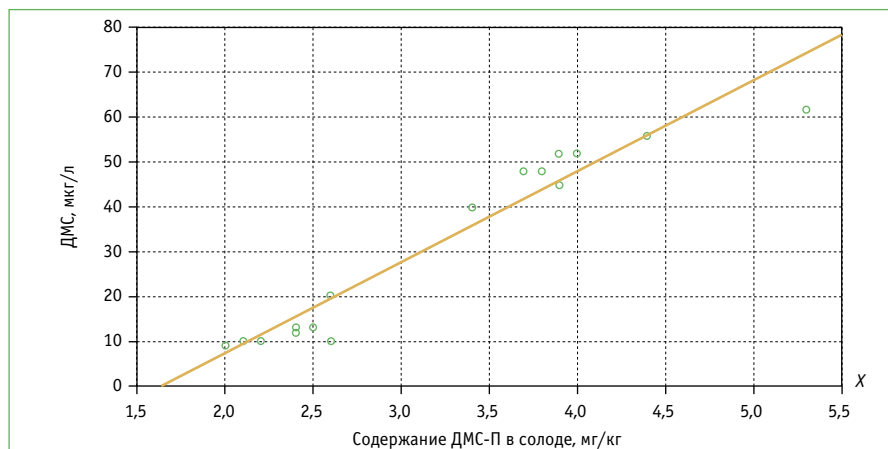


Рис. 3. Зависимость между ДМС в пиве и содержанием ДМС-П в солоде SMM: ДМС в пиве: $r = 0,9638$, $p = 0,0000$; ДМС в пиве = $-33,7788 + 20,5149X$

это количество зависит от температуры и продолжительности процесса. Повышение температуры во время сушки солода с 80 до 85 °С приводит к снижению концентрации ДМС-П в солоде приблизительно на 40%. При температуре отсушки более 85 °С, наряду с уменьшением содержания предшественников ДМС (ДМС-П), наблюдается увеличение содержания в солоде тиобарбитуровой кислоты (TBZ), которая свидетельствует о температурной нагрузке на сусло и коррелирует с содержанием 5-гидроксиметилфурфура в нем. Уменьшение содержания SMM в верхних слоях солода происходит быстрее, чем в нижних. Некоторое количество SMM в результате окисления переходит в диметилсульфоксид.

В результате исследования влияния содержания ДМС предшественников в солоде на уровень ДМС в пиве была установлена корреляционная зависимость между этими показателями (рис. 3) [4].

Таким образом, на основании исследований можно заключить, что уровень ДМС предшественников оказывает решающее влияние на содержание ДМС в готовом пиве (коэффициент корреляции 0,9638). Для получения пива с содержанием ДМС менее порога ощущения (50 мкг/л) уровень ДМС-П в солоде должен быть ниже 4,0 мг/кг.

Влияние хмеля и хмелепродуктов. Хмель содержит белки, комплексные сульфосоединения хмелевых масел, кроме того, в хмелепродуктах выявляется некоторое количество SO_2 и остатки пестицидов, содержащих элементарную серу. Из многих компонентов, идентифицированных в масле хмеля, около 30 содержат серу. Это ДМС, другие полиметилсульфиды и некоторые тиолы, например метилтиоацетат и

этилтиоацетат. Тиоэфиры могут придавать пиву сырный, мыльный, луковый, жженный и сульфидный запахи. Кроме этого известно, что обработка хмеля серой может привести к реакциям взаимодействия компонентов хмелевых масел с серой с образованием таких форм эписульфидов, как 1,2-эпителиоксумилена, 4,4-эпителиоксумилена, 4,5-эпителиокардиофилен и мурцендисульфид. Многие из этих серосодержащих хмелевых соединений имеют неприятные вкус и аромат. Соответствующие концентрации этих соединений в сусле зависят от сорта хмеля и его производства, а также от условий получения охмеленного сусла. Влияние эписульфидов на аромат пива особенно важно при позднем охмелении. Следует предотвращать использование хмелевых продуктов с избыточным содержанием эписульфидов [10].

Кипячение сусла с хмелем. При кипячении сусла с хмелем SMM превращается в свободный ДМС, который удаляется в процессе кипячения, в то время как ДМСО остается неизменным и редуцируется в ДМС дрожжами во время брожения [11,12]. Допустимая концентрация ДМС в сусле — 130 мкг/л.

Одна из главных причин, определяющих содержание ДМС в готовом пиве, — тип системы кипячения сусла, в то время как такие технологические параметры, как продолжительность кипячения, охлаждения и осветления сусла, не оказывают значимого воздействия. Требуемый уровень ДМС в продукте достигается в аппарате, в котором используют режим кипячения сусла при низком избыточном давлении (рис. 4) [13,14].

Влияние несоложенного материала. Метионин — предшественник S-метил-метионина и целого ряда других серосоединений [8,15]. В зависимости от природы злака содержание

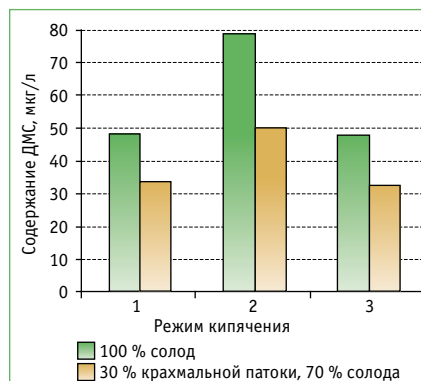


Рис. 4. Концентрация диметилсульфида в образцах пива, полученных при использовании разных режимов кипячения сусла: 1 — традиционная динамическая варка под низким избыточным давлением; 2 — кипячение при атмосферном давлении; 3 — динамическая варка под низким избыточным давлением «Джет-стар» [14]

метионина в них колеблется от 120 до 180 мг/100 г продукта, содержащего 86% СВ [16]. Эта аминокислота в процессе затирания солода и несоложенных зерновых материалов и последующего кипячения сусла в результате деградации Штрекера превращается в альдегид — метиональ, который при высоких концентрациях (более 50 мкг/л) придает пиву запах вареного картофеля, при более низких концентрациях проявляется сусловый запах или запах «супа». В результате окисления метионаля (предположительно при участии рибофлавина) образуется метантиол, имеющий гнилостный запах [5]. В пиве альдегид легко улетучивается при кипячении сусла с хмелем. Тем не менее в присутствии сероводорода и ионов меди из метантиола может образоваться ДМДС, ДМТС и ДМС [15].

Один из путей снижения уровня ДМС-предшественников — замена солода мальтозным сиропом, добавление которого способствует снижению концентрации ДМС в пиве (см. рис. 4).

Роль дрожжей. Во время кипячения сусла и при его выдержке в вирпуле SMM преобразуется в ДМС. Так как ДМС является легколетучим, большая его часть, присутствующая в солоде, а также вновь образованная при кипячении сусла улетучивается. С другой стороны, ДМСО не удаляется при нагревании и остается неизменным после затирания и кипячения сусла. Таким образом, сусло, поступающее на брожение, содержит как ДМС, так и SMM и ДМСО, а их количественные пропорции зависят от содержания

Образец бутылки	Содержание 3-метил-2-бутен-1-тиола, мкг/дм ³	
	Возраст продукта, мес	
	0	6
Стеклобутылка — прозрачное стекло	0,01	1,5
Стеклобутылка ОАО «МЭЛЗ» (Москва), зеленая	0,01	0,9
Стеклобутылка ОАО «Смердомский стекольный завод», светло-коричневая	0,01	0,2
ПЭТ-бутылка, коричневая	0,01	0,1
Стеклобутылка ООО «Чагодощенский завод», темно-коричневая	0,01	0,05

этих соединений в сырье, а также от технологических режимов кипячения и осветления сусла [1].

В процессе брожения ввиду низкой температуры образование ДМС из SMM не происходит. SMM потребляется дрожжами и преобразуется в метионин. В свою очередь, ДМСО при брожении сусла преобразуется дрожжами в ДМС [2,17], причем активность диметилсульфоксид-редуктазы, которая зависит от штаммовых особенностей дрожжей, возрастает, когда прекращается рост дрожжей. Усиление этой активности связывают с недостатком азота.

Низкие температуры благоприятствуют образованию ДМС дрожжами, и это может частично объяснить повышенные уровни ДМС в пиве низового брожения в сравнении с пивом верхового брожения.

Установлено, что на биосинтез ДМС влияет массовая доля сухих веществ в начальном сусле. Эта зависимость не является прямой, и при очень высокой плотности сусла происходит непропорциональное увеличение ДМС в продукте. Образованию ДМС благоприятствуют высокие значения pH. Также отмечается повышенный уровень ДМС в броидильных танках очень большого объема.

Следует обратить внимание на режим удаления дрожжей из аппарата, так как в случае несвоевременного удаления дрожжей в результате автолиза в пиве увеличивается концентрация не только сероводорода, но и других дурно пахнущих серосодержащих соединений (диметилсульфида, дипропилсульфида, изобутантиола, этантиола и диэтилсульфида).

3. Метилбутентиол (3-метил-2-бутен-1-тиол)

Метилбутентиол (МБТ) имеет индекс в классификации веществ, обуславливающих вкус пива 0724. Он образуется в пиве при его неправильном хранении, когда напиток подвергается действию дневного света или искусственного освещения [18,19].

Суть процесса синтеза МБТ заключается в том, что под действием света происходит отщепление боковой цепочки от изо-альфа-кислот и образуется радикал диметиллаллил, который в результате реакции с сульфидрильной группой образует соединение с неприятным запахом — 3-метил-2-бутен-1-тиол.

Концентрация 3-метил-2-бутен-1-тиола в пиве длительного хранения зависит от вида упаковки. Фотохимическое негативное влияние оказывают на пиво волны длиной ниже 550 нм. Естественно, что при хранении пива в алюминиевых банках фотохимическая деградация изо-альфа-кислоты невозможна. При сравнении различных стеклянных бутылок установлено, что менее всего возросло содержание 3-метил-2-бутен-1-тиола по истечении 6 мес хранения пива в стеклянных бутылках темно-коричневого цвета, произведенных ООО «Чагодощенский завод», однако и в этом случае порог ощущения этого соединения был превышен [20]. Коричневая ПЭТ-бутылка достаточно эффективно защищает продукт от воздействия УФ-излучения (см. таблицу).

ЛИТЕРАТУРА

1. Anness, B.J. Dimethyl sulphide — a review/B.J. Anness, C.W. Bamforth // Journal of the Institute of Brewing. — 1982. — № 88. — P. 244–252.
2. Anness, B.J. The measurement of dimethylsulphoxide in barley and malt and its reduction to dimethyl sulphide by yeast/B.J. Anness, C.W. Bamforth, T. Wainwright // Journal of the Institute of Brewing. — 1979. — N 85. — P. 346–349.
3. Hansen, J. Saccharomyces carlsbergensis contains two functional MET2 alleles similar to homologues from S. cerevisiae and S. numacensis/J. Hansen, M. C. Kiehlbrandt // Gene. — 1994. — № 140. — P. 33–40.
4. Вишняков, И. Г. Безопасность пива и пути снижения содержания ДМС/И. Г. Вишняков, О. Б. Иванченко // Пиво и напитки. — 2007. — № 6. — С. 25–27.
5. Лебедева, Е. П. Содержание ДМС-предшественников в солодах, полученных из различных сортов ячменя/Е. П. Лебедева, Т. В. Меледина, П. В. Кан. // Материалы 9-й Межд. конф. «Окружающая среда для нас и будущих поколений». — Самара, 2004. — С. 61–63.

6. Нарцисс, Л. Пивоварение. Т. 1. Технология солодоращения/Л. Нарцисс; пер. с нем., под общ. ред. Г. А. Ермолаевой и Е. Ф. Шаненко. — СПб.: Профессия, 2007. — 584 с.
7. Dickenson, C.J. Cambridge prize lecture dimethylsulphide — its origin and control in brewing/C.J. Dickenson // J. Inst. Brew. — 1983. — V. 89. — 41–46.
8. Perpete, P. Contribution of 3-methylthiopropionaldehyde to the worty flavour of alcohol-free beers/P. Perpete, S. Collin // J. Agric. Food Chem. — 1999. — № 47. — P. 2374–2378.
9. Leemans, C. Relation between wort DMSO and DMS concentration in beer/C. Leemans, S. Dupire, J. Y. Macron // Proceedings of the 24th Congress of the European Brewery Convention. — Oslo, 1993. — P. 709–216.
10. Яблокова, А. С. Выбор сорта хмеля в производстве пива/А. С. Яблокова // Индустрия напитков. — 2005. — № 5. — С. 58–59.
11. Вэйсберг, Й. В. М. Стабильность вкуса изначально зависит от качества солода и работы в варочном цехе/Й. В. М. Вэйсберг, Л. Х. Бредда // Brauwelt=Мир пива. — 2003. — № 1. — С. 39–41.
12. Нарцисс, Л. Пивоварение. Т. 2. Технология приготовления сусла/Л. Нарцисс; пер. с нем. — М.: НПО «Элевар», 2003. — 367 с.
13. Вишняков, И. Г. Факторы, определяющие содержание свободного ДМС в готовом пиве/И. Г. Вишняков, Д. Афонин // Индустрия напитков. — 2007. — № 4. — С. 60–65.
14. Вишняков, И. Г. Повышение стабильности светлого пива путем регулирования серосодержащих компонентов: автореф... канд. техн. наук/И. Г. Вишняков. — СПб., 2009. — 15 с.
15. Perpete, P. Methionine: A key amino acid for flavour biosynthesis in beer/In Brewing yeast fermentation performance. 2 ad. Edited by K. Smart/P. Perpete, L. Gist, S. Collin // Blackwell Science, 2003. — P. 206–212.
16. Меледина, Т. В. Сырье и вспомогательные материалы в пивоварении/Т. В. Меледина. — СПб.: Профессия, 2003. — 304 с.
17. Gibson, R. M. The use of radioactive labelling to demonstrate the production of dimethyl sulphide from dimethyl sulphoxide during fermentation of wort/R. M. Gibson, P. J. Large, C. W. Bamforth // J. of the Institute of Brewing. — 1985. — N 91. — P. 397–400.
18. Maye, J. P. Spectrophotometric analysis of isomerized alpha-acids/J. P. Maye, S. Mulqueen, J. Xu, S. Weis // J. of American Society of Brewing Chemists. — 2002. — P. 710–801.
19. Шимазу, Т. Окислительная деградация изогумулонов в связи с хмелевым ароматом пива/Т. Шимазу, Н. Хашимото, Т. Эшима // Научно-исследовательский отчет лаборатории фирмы Kirin Brew — 1978. — № 21. — С. 15–26.
20. Дедегкаев, А. Влияние материалов упаковки на качество пива/А. Дедегкаев, Н. Чаллагов, И. Г. Вишняков, Т. В. Меледина // Пиво и напитки. — 2009. — № 1. — С. 50–51.