

УДК 663.

Пути повышению коллоидной стойкости пива с высоким содержанием декстринов

Дедегкаев А.Т., ded@spb.baltika.ru

Санкт-Петербургский государственный университет
низкотемпературных и пищевых технологий

Рассмотрен комплексный подход к повышению коллоидной стабильности пива, который предусматривает выявление химической природы мутеобразующих веществ и обоснование выбора вспомогательных материалов для снижения их содержания в пиве. Эта статья продолжает цикл работ по изучению механизмов коллоидной нестабильности пива

Ключевые слова: мутность пива, электрофоретический потенциал, кизельгур, силикагель, ферменты.

Причиной повышения мутности пива являются различные факторы, например, повышение в нем концентрации белков, полифенолов, полисахаридов и.т.п., или нарушение режима фильтрования пива в результате образования выделенных каналов [1,2]. Мутность пива легко определяется с помощью мутномеров при разных углах расположения детектора света: 90 и 25 град (Н90/Н25). Для диапазона частиц инициальной мутности (0,1-1,0 мкм) измерения проводятся при угле 25град (Н25), для диапазона частиц 0,01-0,10 – угол рассеяния составляет 90 град (Н90) .

С целью повышения коллоидной стойкости пива, предложен подход для выявления причин физико-химической нестабильности пива и их устранению. Этот подход рассмотрен на примере образца пива с массовой долей сухих веществ 17%, который имел мутность $H_{90}/H_{25} = 1,70/0,32$, в то время как для пива длительного срока хранения эта величина должна быть значительно ниже - $H_{90}/H_{25} = 0,9/0,1$. Исследования проводили в лабораторных условиях. Фильтрование осуществляли на мембранном фильтре с диаметром пор 0,45 мкм. В качестве адсорбентов белков использовали гидрогель марки «Люсилайт», физико-химические показатели которого даны в табл.1. С целью снижения содержания декстринов в пиве применяли ферментные препараты (табл. 2).

Таблица 1. Физико-химические параметры силикагеля

Средний размер частиц, мкм	15-21
Средний размер пор, мкм	0,013 –0, 023
Влажность материала, %	59-65
Извлечение чувств. белков, %	50-70
рН (5%-ный раствор)	3,5-5
Проницаемость материала, ед. Дарси	0,01-0,15

Таблица 2. Характеристика ферментных препаратов

Ферментный препарат	Активный фермент	Механизм действия
Родия ГА	Глюкоамилаза Пуллуланаза	Гидролиз α -1,4 и α -1,6- связи в молекуле крахмала
Биоферм L	β -Амилаза α -Амилаза	Гидролиз α -1,4-связи в молекуле крахмала

Мутность пива определяли на таннометре. Для калибровки прибора использовали формазиную суспензию. Для количественного определения взвесей использовали лазерный анализатор частиц. С помощью электрофоретического анализа оценивали природу соединений, входящих в зону помутнений.

В качестве косвенных методов оценки коллоидной стабильности пива применяли два метода. Первый метод заключался в определении количества высокомолекулярных полипептидов (чувствительные белки, Sensitive Protein), способных реагировать с таннином. В этом случае мутность пива определяется при добавлении 10 мг таннина на 1 л пива (она должна быть менее 0,5-0,35 – в этом случае стойкость пива будет превышать 3 мес.). Во втором случае определяли предел осаждения белка сульфатом аммония (тест SASPL) -предел осаждения, $см^3$ насыщенного раствора сульфата аммония на 100 $см^3$ пива. Этот тест не дает возможность сделать прогноз по гарантийному сроку хранения готовой продукции и не является очень точным однако, он является дополнительным к тесту «чувствительные белки». Пиво с пределом осаждения менее 12 $мл/100 мл$ считают ниже

среднего качества, 12...15 *мл/100мл* – среднего качества, а более 18 *мл/100 мл* – высокого качества.

Принцип комплексного подхода к получению пива длительного срока хранения заключается в следующем:

- устанавливается размер частиц, определяющих мутность пива;
- определяется электрофоретический потенциал соединений, входящих в зону коллоидного помутнения;
- на основании анализа полученных данных разрабатывается режим внесения вспомогательных материалов, способствующих увеличению физико-химической стабильности напитка.

Установление размера частиц, определяющих мутность пива.

Как видно на рис.1. наибольшее влияние на мутность исследуемого образца пива оказывают частицы диаметром 0,03-0,5 мкм (кривая 1).

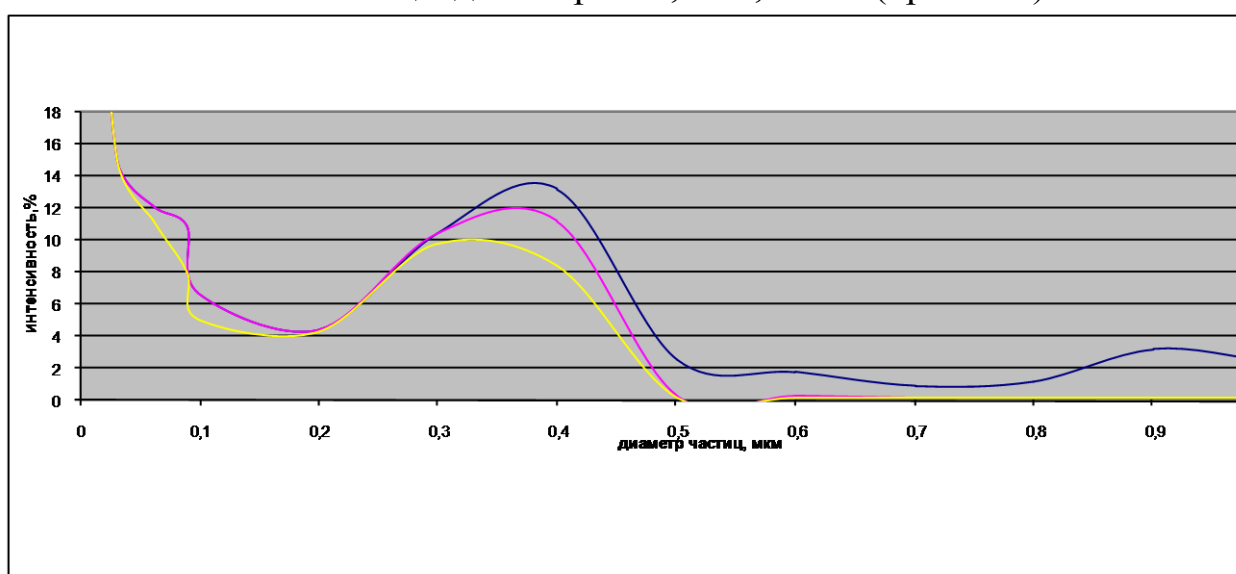


Рис. 1. Зависимость мутности пива от диаметра частиц

- 1 - спектр пива, имеющего начальную мутность 1,7 ед. ЕВС (синяя)
- 2 - спектр пива после фильтрования через слой кизельгура и мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. (желтая линия);
- 3 – спектр пива после фильтрации через мембранный фильтр диаметром пор 0,45 мкм (сиреневая линия)

Для выяснения причины помутнений пива его фильтровали в одном случае через мембранный фильтр, в другом – на мембранный фильтр намывали кизельгур (табл.3)

Таблица 3 – Мутность пива после фильтрации его и обработки ферментами

Образцы пива	Мутность пива (Н90/Н25)
Исходное пиво	1,70/0,32
Пиво после фильтрации через мембранный фильтр (диаметр пор 0,45 мкм)	1,53/0,20
Пиво после фильтрации через мембранный фильтр и	1,38/0,12

слой кизельгура	
Пиво после обработки силикагелем	1,4/0,13
Пиво после внесения ферментного препарата Родиа ГА	1,14/0,18
Пиво после внесения ферментного препарата Биоферм L	1,32/0,14

Прежде всего следует отметить, что высокая мутность пива связана с некачественной фильтрацией. Мутность напитка может быть снижена с 1,7 ЕВС до 1,53 ЕВС (Н 90), и с 0,32 до 0,20 ЕВС (Н25) только за счет применения мембранной фильтрации. Однако, это не решает проблему получения пива высокой стабильности, т.к. доля частиц в интервале 0,03– 0,5 мкм по-прежнему велика (рис.1).

Определение электрофоретического потенциала

С помощью электрофоретического анализа установлена полярность соединений, входящих в зону частиц размером 0,03-0,45 мкм (рис. 2.). В частности в эту зону входят 4 группы соединений, которые обладают высокой полярностью и низкой подвижностью. Три из четырех групп идентифицированы (табл.4.), при этом наибольший потенциал имеют белки и декстрины, что коррелирует с данными, приведенными в табл. 5.

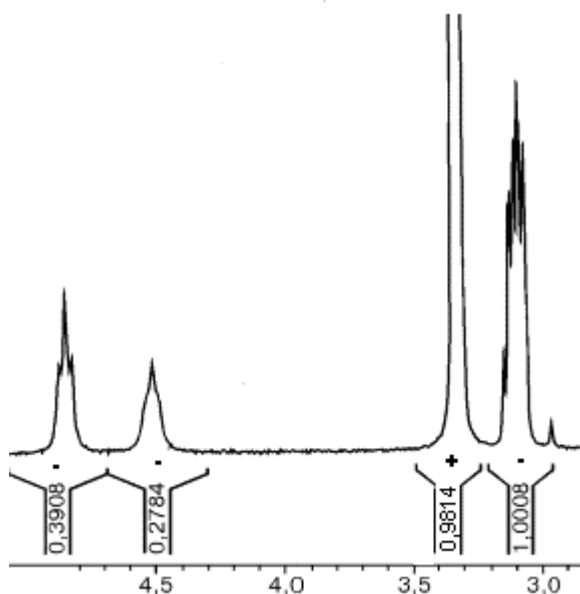


Рис.2. Электрофоретический потенциал

Таблица 4 -Характеристика коллоидов пива

Электрофоретический потенциал, мВ	Характеристика
Анодный потенциал (-0,2784)	Полифенольные соединения Белковые соединения Декстрины (10-18) глюкозидных остатков
Катодный потенциал (+0,9801)	
Анодный потенциал (-1,0008)	

Таблица 5 - Показатели, характеризующие коллоидное состояние пива

Показатели	Значение в пиве	Нормативные данные (средние значения)
Чувствительные белки, ед. ЕВС	0,7	0,1
Предел осаждения, мл (NH ₄) ₂ SO ₄ / 100 мл пива	21,4	29,0
Мутность Н90, ед. ЕВС	1,7	0,9
Танноиды, мг/л	36,8	до 53
Полифенолы, мг/л	168	до 190
Декстрины (α+β), мг/л	38,6	27-39
Вязкость, сПз	1,58	1,56-1,59

Из табл.5 видно, что причиной высокой мутности данного образца пива являются белки и декстрины. Так, нормативное значение показателя «чувствительные белки» составляет 0,1 ед. ЕВС, в то время как в данном образце пива этот показатель равен 0,7 ед. ЕВС. О высоком содержании белков в пиве также говорит низкий показатель «предела осаждения». Что касается декстринов, то их концентрация приближается к максимально допустимому значению, установленному для данного сорта пива (39 мг/л). Следовательно, для повышения коллоидной стойкости пива необходимо удалить белки и снизить молекулярную массу декстринов.

Для удаления белков использовали силикагель. Опыты проводили в лабораторных условиях, используя для этой цели мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. При этом часть пива фильтровали через нанесенный на фильтр кизельгур, другую часть пива фильтровалась через слой кизельгура с добавлением силикагеля. Из результатов, приведенных в табл.3, следует, что причиной высокой мутности пива являются не только белки, так как не наблюдается существенного изменения показателя Н90⁰ при добавления силикагеля. По всей видимости следует обратить внимание на декстрины – α-глюканы (со связями α-1,4 и α-1,6) или β-глюканы. Эти полисахариды имеют разное происхождение: α-глюканы могут быть обнаружены в пиве при нарушении режима осахаривания, а β-глюканы в результате недостаточно эффективных процессов цитолиза при солодоращении.

В связи с тем, что исследуемый образец пива имеет обычную для данного сорта пива (17% СВ) вязкость (табл. 5), можно предположить, что причиной высокой мутности пива являются не β-глюканы, а α-глюканы, которые накапливаются в пиве в результате гидролиза крахмала, Это могут быть образующиеся при расщеплении амилопектина α-глюканы с α-1,4 связями и глюканы с α-1,6 –связями, Следует отметить, что α- и β- амилазы,

столь значимые в пивоварении, гидролизуют α -1,4-связи: α -амилаза внутренняя, β -амилаза – с редуцирующего конца молекул крахмала. В то время как α -1,6-связи (они составляют всего 4-5% от суммы α -1,4-связей) разрушаются при участии амилоглюкозидазы (глюкоамилаза) и пуллуланы, действие которых во время затираания уходит на второй план вследствие более низких температур проявления их активности (табл. 6). Кроме того, в связи с низким сродством α - и β -амилазы к низкомолекулярным декстринам [1] часть их остается негидролизованной – это предельные α -декстрины с числом гликозидных остатков от 4 до 9 (их количество составляет до 12% от общего содержания декстринов), полисахариды с преобладающим числом гликозидных остатков 13 - 14 ед. (они составляют до 24% от суммы декстринов) оставшаяся часть представляют полисахариды с числом гликозидных остатков более 27 (до 60), которые в своей структуре могут иметь более 2-х α -1,6-связей. Все эти декстрины не дают реакции с йодом, но они могут быть причиной высокой мутности пива.

Таблица 6. Свойства ферментов, разрушающих α -1,6-связи [1]

Показатели	Ферменты	
	Глюкоамилаза (КФ 3.2.1.3)	Пуллуланыза (КФ 3.2.1.41)
Оптимальная температура для проявления активности, °С	55-60	40
Оптимальная величина рН для проявления активности	5,1	5,3
Температура инактивации, °С	65	70

Поскольку электрофоретический анализ показал наличие в пиве полисахаридов с числом гликозидных остатков от 10 до 18, но при этом не известна природа связей между ними, в пиво перед фильтрованием вносили амилотические ферменты, разной направленности действия на связи между молекулами глюкозы. В одном случае это был фермент с амилоглюкозидазной активностью (Родиа ГА), который обладает способностью так же быстро, как α -1,4-связи, расщеплять α -1,6-гликозидные связи, в другом случае – с α -амилазной активностью (Биоферм L). После обработки пиво фильтровали через мембранный фильтр с намытым на него кизельгуром. Результаты приведены в табл. 3.

На основании проведенных исследований можно сделать выводы:

1. Центром комплексного соединения выступают амилопектиновые остатки, так как мутность под действием альфа-амилазы (гидролиз α -1,4-гликозидных связей не происходит) практически не уменьшается, т.е. α -1,4-гликозидные связи не доступны для действия альфа-амилазы.
2. Мутность пива существенно уменьшается под действием амилоглюкозидазы (гидролиз α -1,6-гликозидных связей приводит к распаду комплексного соединения).

3. Остатки амилопектина не являются высокомолекулярными, так как они доступны для взаимодействия с другими веществами. При высокомолекулярных остатках амилопектина α -1,4-глюкозидные связи подвижны и не могут образовывать жесткий каркас для образования комплексного соединения. Также в случае высокомолекулярных остатков амилопектина происходил бы гидролиз α -1,4-глюкозидных связей под действием альфа-амилазы.

Таким образом, на основании результатов анализа состава мутеобразующих частиц показано, что для снижения мутности исследуемого образца пива, а следовательно, повышения его коллоидной стойкости следует использовать силикагель, а для снижения полисахаридной фракции в пиве необходимо применять ферментный препарат с высокой амилоглюкозидазной активностью.

Список литературы

1. Дедегкаев А.Т. Коллоидные помутнения в пиве. Причины их возникновения. // Индустрия напитков. -2005, - №2. - С.20-26.
2. Дедегкаев А.Т., Афонин Д.В., Меледина Т.В. Исследование влияние пред -фильтрационных процессов на мутность пива. // Индустрия напитков. – 2006, - №2, - с.36-39.
3. Нарцисс Л. Технология приготовления суслу. т.П// М.: НПО «Элевар. – 2003, – 368 с.

Complex approach to enhancement of colloidal stability of beer

Dedegkaev Aleksander

Saint-Petersburg State University of Refrigeration and Food Engineering

Complex approach to enhancement of colloidal stability of beer has been considered. It provides for revelation of chemical nature of haze generating substances and for explanation of chose of auxiliary materials in order to reduce the number of these materials in beer.

Key words: turbidity of beer, electrophoresis potential, kieselguhr, silica gel, enzymes.

УДК _____ № 663

специальности ВАК РФ __05.18.07_

Название статьи __ Комплексный подход к повышению коллоидной стойкости пива

Автор(ы): __Дедегкаев Алнксандр Тазаретович_____

Рецензент Меледина Т.В. проф. д.т.н. _meledina07@mail.ru_ (СПбГУНиПТ)

Рецензент заполняет в таблице оценки в столбце 3 в строках 1-4 одной цифрой оценки в каждой строке и при необходимости комментирует оценки в столце 4 Примечания.

№ пп	Наименование оценки	Оценка.	Примечания
	Степень соответствия содержания рукописи тематике ЭНЖ	5	
	Актуальность.	5	
	Научный уровень	5	
	Практическая ценность	5	

Текст рецензии :

Статья выполнена на актуальную для пивоварения тему – повышение срока годности продукта без изменения органолептических свойств. В работе использованы сложные аналитические методы. В частности для количественного определения взвесей использовался лазерный анализатор частиц, а для выявления природу коллоидов в пиве определялся электрофоретический потенциал. Работа имеет также практическое значение, т.к. автор на основании теоретических предпосылок и экспериментальных исследований предлагает комплексный подход к повышению коллоидной стойкости пива.

Рецензент:(подпись, дата) 24 ноября 2010. Меледина Т.В.