

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ

ИНСТИТУТ ХОЛОДА И БИОТЕХНОЛОГИЙ



Т.В. Меледина, А.Т. Дедегкаев

КОЛЛОИДНАЯ СТОЙКОСТЬ ПИВА

Учебное пособие



Санкт-Петербург
2014

УДК 663.4 (035)

ББК 36.87

М 47

Меледина Т.В., Дедегкаев А.Т. Коллоидная стойкость пива: Учеб. пособие. – СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2014. – 90 с.

Учебное пособие предназначено к самостоятельному изучению теоретического материала и проведению лабораторных работ для подготовки магистров по направлению 260100 Продукты питания из растительного сырья.

Рассматриваются типы коллоидных помутнений, причины их появления.

Лабораторный практикум касается выявления природы коллоидных помутнений в напитках, прогнозирования стойкости пива, оценки качества фильтрованных материалов и стабилизаторов коллоидной стойкости пива.

Рецензенты: кафедра пищевой биотехнологии Санкт-Петербургского института управления и пищевых технологий (зав. кафедрой кандидат техн. наук **В.Г. Черныш**); менеджер по обучению и развитию **Н.Е. Худошина** (Корпоративный университет ОАО «Пивоваренная компания "Балтика"»).

Рекомендовано к печати редакционно-издательским советом Института холода и биотехнологий.



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена программа его развития на 2009–2018 годы. В 2011 году Университет получил наименование «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики».

© Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2014

© Меледина Т.В., Дедегкаев А.Т., 2014

ВВЕДЕНИЕ

Пиво представляет собой сложную коллоидную систему. Коллоидные частицы, которые являются причиной появления муты пива, растворены в нем и имеют разные размеры – от 0,01 до 3 и более мкм.

Появление осадков во время хранения пива связано с укрупнением размеров частиц в результате их столкновения, конденсации (окисления) и полимеризации. Кроме того, вследствие дегидратации некоторых коллоидных соединений увеличивается их заряд и происходит взаимодействие частиц, несущих разный заряд, в результате чего образуется муть. Механическое и температурное воздействие может ускорить процесс помутнения пива.

Коллоидная стабильность пива зависит от множества факторов. Состав пива определяется химическим составом используемого сырья: солодом, несоложенными материалами, хмелем и водой. Научно обоснованные технологические режимы получения сусла и пива, а также технология фильтрования и стабилизации позволяют повысить стабильность пива.

Для прогнозирования срока хранения продукта и решения проблемы повышения его стойкости на этапе производства необходимо знать природу коллоидных частиц.

Цель пособия – обеспечение магистрантов информацией по составу коллоидных частиц, способами прогнозирования стойкости пива и методами, направленными на повышение коллоидной стойкости пива.

Лабораторный практикум позволяет выявить причины помутнения пива, идентифицировать природу соединений, входящих в осадки, освоить методы контроля фильтрационных материалов и методики, используемые для прогнозирования коллоидной стойкости продукта.

Часть 1
ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ
ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ

1. КОЛЛОИДНОЕ ПОМУТНЕНИЕ ПИВА

Различают два типа помутнения: холодное (обратимое) и необратимое.

Показателем холодной нестабильности пива является появление муты при охлаждении пива. Холодное помутнение определяется как помутнение при температуре 0 °С, которое исчезает при температуре 20 °С.

В состав осадков, образовавшихся при низких температурах, входят частицы с молекулярной массой от 10 до 100 кДа. Размер частиц холодного помутнения колеблется от 0,1 до 1,0 мкм, в основном они имеют шарообразную форму.

1.1. Холодное помутнение

Причиной появления муты в свежем пиве при его охлаждении является взаимосвязь низкомолекулярных фенольных соединений с кислыми белками пива. Кроме того, при низких температурах идут процессы дегидратации коллоидных частиц и образование коллоидов с разными зарядами. Больше всего это касается полипептидов и полисахаридов, которые в дальнейшем адсорбируются на полифенолах. При повышении температуры наблюдается разрушение образовавшихся комплексов, так как полифенолы и полипептиды связаны между собой неустойчивыми водородными связями. Коллоидный состав пива изменяется в нем при увеличении концентрации этанола, при этом происходит изменение соотношения между коллоидными частицами различной химической природы: увеличивается доля полифенольной и полисахаридной фракций, в то время как количество полипептидов в осадках уменьшается (рис. 1.1).

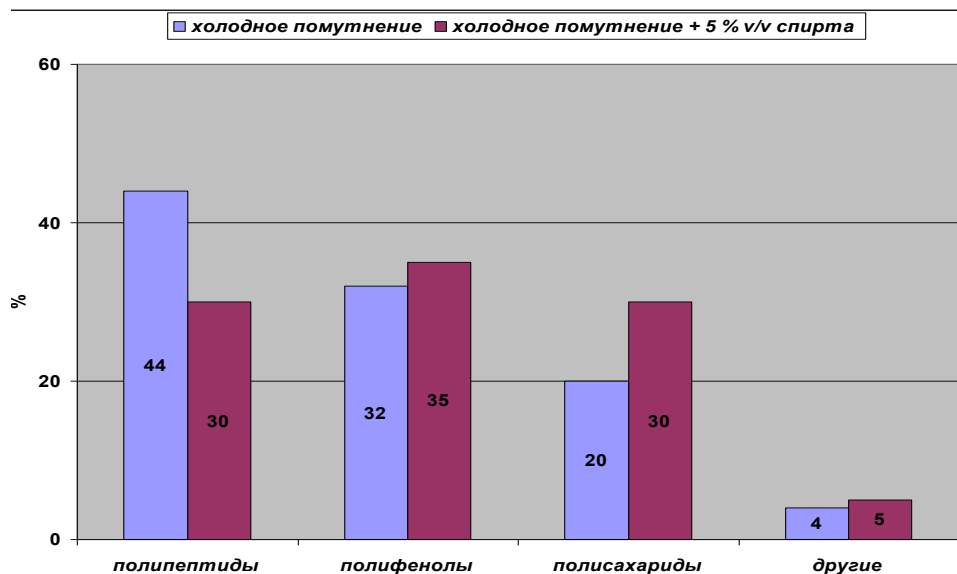


Рис. 1.1. Содержание соединений, входящих в холодное помутнение пива, с массовой долей сухих веществ 12 % (4,5 % этанола) и пива, в которое дополнительно внесено 5 % этанола

1.2. Необратимое помутнение

Устойчивое (необратимое) помутнение не исчезает при температуре 20 °С, оно возникает в процессе хранения пива. В этом случае имеет место образование как множественных водородных связей между высокомолекулярными соединениями, так и прочных ковалентных связей. Размер частиц необратимой мути выше, чем у обратимой, и колеблется от 1 до 10–20 мкм.

Процесс появления устойчивой мути ускоряется при взбалтывании пива и его хранении при высоких температурах: выше 12 °С – для непастеризованного пива и выше 20 °С – для пастеризованного. Большая часть необратимых помутнений растворяется при нагревании пива до температуры от 40 до 70 °С.

Этот тип помутнения связан с полимеризацией флавоноидов путем окислительной конденсации, т. е. с образованием высокомолекулярных фенольных соединений – танноидов, которые связываются с белками не только при помощи водородных связей, но и с помощью гидрофобных и ионных связей, не разрушающихся при нагревании.

Содержание соединений, входящих в необратимое помутнение, составляет от 6,6 до 14,6 мг/л. Химический состав осадка может

значительно отличаться в различных образцах пива (табл. 1.1). Эти колебания зависят от качественных характеристик сырья и технологии производства пива.

Таблица 1.1

Химический состав необратимого помутнения

Образец пива	Химические соединения, % от сухих веществ осадка			
	Белки	Фенольные соединения	Углеводы	Минеральные вещества
1	58–77	15–75	2–13	2–14
2	40–76	20–55	–	–
4	45–67	20–30	–	1–3
5	40–46	–	2–4	1–4

1.3. Химическая природа помутнений в пиве

В состав коллоидных помутнений входят:

- азотсодержащие вещества: белки солода и несоложенного зерна, продукты гидролиза белков, денатурированные белки, продукты автолиза дрожжевых клеток, белково-дубильные комплексы (БДК), частицы от опавшей пены;
- фенольные соединения солода, несоложенных зерновых материалов, хмеля, белково-полифенольные комплексы;
- полисахариды: α - и β - глюканы, крахмал, пентозаны.

1.3.1. Белки и продукты их гидролиза

Присутствие белков и продуктов их гидролиза является наиболее распространенной причиной возникновения мути. В основном в пиве содержатся азотистые вещества со сравнительно высокой молекулярной массой (от 30 до 100 кDa), появление которых связано с гидролизом белковых веществ, содержащихся в солоде и несоложенных материалах. Эти соединения относятся либо к протеинам, либо к протеидам.

Протеины – это белки, состоящие только из молекул аминокислот. Протеины делятся на альбумины, глобулины, проламины и глютелины. В коллоидных осадках выявляются глобулины (соле-растворимые белки), в частности, β -глобулин, который содержит

большое количество -SH групп. Кроме того, в осадках обнаружены проламины – белки, растворимые в 50–90 %-м этиловом спирте.

В состав протеидов помимо аминокислот входят различные простетические группы. Так, в коллоидной мути обнаружены гликопротеиды с молекулярной массой 16,5 и 30,7 кДа.

1.3.2. Фенольные соединения

Существует тесная корреляция между коллоидной стабильностью пива и содержанием в нем фенольных соединений. Основными носителями фенольных соединений являются солод, несоложенные материалы и хмель. Во время приготовления пивного сусла, при брожении, созревании и дображивании пива значительная часть фенольных соединений удаляется с дрожжами.

В пиве содержатся мономерные и полимерные фенольные соединения.

К мономерным фенольным соединениям относятся фенольные кислоты, например феруловая, которая входит в состав клеточных стенок клеток эндосперма. Эти соединения не являются причиной образования помутнений, так как не конденсируются.

К мономерным соединениям, наиболее представленным в пиве, относятся флавоноиды – соединения $C_6-C_3-C_6$ -ряда. Многие представители этого ряда, например катехины и лейкоантоцианидины (антоцианогены), легко окисляются как путем аутооксидации (самоокисления), так и путем ферментативного окисления с помощью оксидоредуктаз. Они склонны к полимеризации и поэтому могут являться причиной появления мути при длительном и неправильном хранении пива.

Флавоноиды не обладают дубильными свойствами, поэтому не участвуют в образовании горячих взвесей («бруха») при кипячении сусла. Такими свойствами обладают полимерные фенольные соединения.

Полимерные фенольные соединения представлены танноидами, таннинами, лигнином, меланинами.

В пивоварении наибольший интерес представляют таннины и танноиды. Таннины – сложные эфиры ароматических кислот и фенолов, их молекулярная масса составляет от 600 до 3000 Да. Они оказывают дегидратирующее влияние на протеины, в результате чего

образуются комплексы белок–полифенолы (белково-дубильные комплексы). Таннины способны связывать полисахариды с образованием нерастворимых комплексов. Часть полисахаридов и белков, которые отрицательно влияют на мутность пива, удаляются из него при дображивании.

Танноиды – это среднемолекулярные полифенольные соединения, которые образуют осадок с поливинилпирролидоном (ПВП). Их содержание в пиве, в зависимости от качества сырья (солода и хмеля) и технологии получения сусла и пива, может изменяться в пределах от 0 до 60 мг ПВП/100 г.

1.3.3. Полисахариды

В коллоидных осадках содержатся β -глюканы, α -глюканы и пентозаны. Доля полисахаридов в коллоидных осадках может превышать 20 %. Эти соединения увеличивают вязкость сусла, снижают скорость фильтрации и могут привести к помутнению готового пива. Основная их часть поступает в пиво из солода и несоложенных зерновых продуктов. Пентозаны и β -глюканы входят в состав клеточных стенок алейронового слоя и эндосперма.

1.3.4. Ионы металлов

В состав коллоидных осадков входят ионы меди (Cu^{+1}), железа (Fe^{+2}), алюминия (Al^{+3}), олова (Sn^{+2}) и цинка (Zn^{+2}). Ионы цинка катализируют конденсацию полифенолов. Ионы цинка обуславливают цинковые помутнения, образуя комплексы с белками. Ионы меди и железа, в основном, встречаются в помутнении, которое возникает при более высокой температуре (при пастеризации). Ионы меди катализируют синтез перекисей в присутствии кислорода воздуха. Кроме того, ионы меди способствуют протеканию реакции распада сахаридов при нагревании, в частности мальтозы, с образованием редуктонов с восстановительной способностью и радикалов с окислительной способностью. Вещества, которые появляются при распаде мальтозы, действуют одновременно как антиоксиданты, так и прооксиданты.

Содержание ионов металлов в сусле и пиве значительно меньше, чем в солоде – основное их количество переходит в дробину (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Содержание ионов металлов в сусле и пиве (средние данные)

Ион металла	Содержание ионов металла, % от их содержания в солоде	
	Сусло	Пиво
Цинк	5	1
Медь	20	9
Кадмий	7	1

1.3.5. Оксалаты

Основным источником оксалатов (соли щавелевой кислоты) является солод. Оксалаты частично удаляются в процессе получения сусла и пива в виде нерастворимых солей кальция при фильтровании затора (с дробинкой), с белковым отстоем в вирпуле. Они оседают вместе с дрожжами в процессе брожения и дображивания пива и во время его фильтрования. С целью снижения уровня оксалатов в пиве в сусло добавляют такое количество ионов кальция, чтобы их содержание превышало концентрацию оксалатов в 5 раз, но при этом концентрация ионов кальция в сусле должна оставаться в пределах от 40 до 50 мг/л сусла.

1.4. Редокс-потенциал (rH) пива

В результате окислительно-восстановительных реакций (как ферментативного, так и неферментативного характера) компоненты пива претерпевают изменения: одни соединения переходят из окисленного состояния в восстановленное, другие, наоборот, – из восстановленного в окисленное. Количественной мерой способности тех или иных соединений отдавать электроны (или H^+) служит окислительно-восстановительный потенциал. Он может выражаться в вольтах или мВ (E_h) либо представлять собой отрицательный логарифм парциального давления водорода (rH). Величина окислительно-восстановительного потенциала взаимосвязана с концентрацией кислорода в пиве и количеством редуцирующих веществ. С точки зрения коллоидной стабильности величину rH пива рекомендуется поддерживать в пределах от 9 до 11.

Различают окислительный механизм старения пива, связанный с образованием перекиси водорода при участии кислорода воздуха, и пероксидный механизм, который протекает в отсутствие кислорода. Например, перекись водорода может образоваться и при гидролизе окисленных ранее полифенолов. При этом окисление фенольных соединений сопровождается повышением показателя цвета пива. Действие перекиси водорода как в аэробных, так и в анаэробных условиях усиливается в присутствии сахаридов.

В значительно большей степени в современном пивоварении причиной окислительно-восстановительных реакций в пиве может являться не кислород, доля которого в нем приближается к нулю (1 мкг/л), а свет, в частности его УФ спектр. Вследствие этого стойкость пива падает при его хранении в бутылке из материала, который пропускает УФ лучи. Препятствовать этим процессам могут антиоксиданты – фенольные соединения солода и несоложенных материалов и диоксид серы, метаболизируемый дрожжами, а также редуктоны, которые образуются при термическом разложении сахаридов. В последних исследованиях большое внимание уделяется не фенольным соединениям, а редуктонам. Они могут отдавать электроны и тем самым способствовать образованию свободных радикалов кислорода, которые изменяют сенсорный профиль пива при его хранении.

2. ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ КОЛЛОИДНОЙ СТОЙКОСТИ ПИВА

Можно выделить следующие направления в повышении коллоидной стабильности пива:

- применение сырья с низким содержанием соединений, ответственных за коллоидное помутнение;
- использование технологических режимов в процессе получения сусла и пива, направленных на уменьшение содержания в продукте белков, полисахаридов, полифенолов, оксалатов, кислорода и т. д.;
- применение протеолитических и амилолитических ферментов, осуществляющих гидролиз белков и полисахаридов до соединений с меньшей молекулярной массой;
- интенсифицирование процесса брожения и своевременное удаление дрожжей;
- дображивание пива при низких температурах;

- фильтрование пива с использованием марок кизельгура с различной проницаемостью;
- применение адсорбентов, удаляющих из пива нестойкие высокомолекулярные соединения белковой и фенольной природы, а также их комплексы;
- оптимизация режима фильтрования, направленная на научное обоснование соотношения между отдельными фракциями кизельгуров и адсорбентов при намыве;
- снижение кислорода в пиве.

2.1. Влияние технологии сусла на коллоидную стабильность пива

Технология сусла включает в себя дробление солода и несоложенных материалов, затирание зернопродуктов, фильтрование затора, его кипячение с хмелем, удаление горячих и холодных взвесей, аэрацию охмеленного сусла.

Дробление

Мутность сусла и содержание в нем веществ, определяющих коллоидную стойкость пива, зависит от соотношения фракций помола (табл. 2.1).

Состав помола определяется:

- степенью растворения солода;
- влажностью солода;
- способом дробления;
- размером частиц. Чем тоньше помол, тем выше содержание полифенолов и белков в сусле.

Таблица 2.1

Содержание белка и таннидов в различных фракциях помола солода

Показатель	Общий помол	Фракция помола				
		Оболочка	Грубая крупка	Тонкая крупка	Мука	Пудра
Фракция помола, % от общего помола	100	27,6	15,3	36,1	6,6	14,4
Белок, % в расчете на сухие вещества (СВ)	11,1	12,4	11,9	22,0	13,4	7,6
Танноиды, мг ПВП*/100 г СВ	22,0	12,0	32,0	41,0	24,0	12,0

* ПВП – поливинилпирролидон.

Требования к составу помола зависят от типа фильтрационного оборудования – использование фильтр-чана или фильтр-пресса (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Состав помола для фильтрационного чана и фильтр-пресса

Фракция помола	Размер ячеек сита, мм	Помол, %	
		Фильтрационный чан	Фильтр-пресс
Оболочки (шелуха)	1,27	18	11
Крупная крупка	1,01	8	4
Мелкая крупка (фракция 1)	0,547	35	16
Мелкая крупка (фракция 2)	0,253	21	43
Мука	0,152	7	10
Пудра	Поддон	11	16

Известны технологии сухого, кондиционированного сухого дробления, дробления с замоченным кондиционированием. Способ дробления определяет концентрацию в сусле β -глюкана, фенольных соединений, в частности, антоцианогенов, и индекс полимеризации (отношение полифенолы/антоцианогены), но не влияет на содержание в сусле пентозанов.

Затирание

Во время затирания происходит переход твердых частиц солода в растворимое состояние. Основная часть компонентов солода и зерновых несоложенных материалов (крахмал, гемицеллюлозы, белки) подвергается ферментативному расщеплению. Степень гидролиза регулируется выбором способа затирания (настойный или отварочный), температурного режима, длительностью затирания, величиной pH, гидромодулем затора.

Фенольные соединения. Во время затирания происходит увеличение концентрации фенольных соединений (ФС) в сусле несмотря на окисление их полифенолоксидазой, которая проявляет высокую активность в течение всего процесса (температура инактивации фермента 85 °С). Если затирание начинается при температуре 45 °С, то окисление фенольных соединений также катализируется пероксидазой (температура инактивации 65 °С). Окисленные фенольные соединения осаждаются и не переходят в пиво.

Общее содержание ФС в сусле повышается, если для затирания используется вода с высокой остаточной щелочностью. Щелочность во-

ды влияет на индекс полимеризации (отношение ПФ/антоцианогены). Повышение индекса полимеризации (ИП) затрудняет образование белково-дубильного комплекса при кипячении сусла с хмелем, а следовательно, вывод чувствительных белков из сусла.

Для пива повышение ИП является положительным фактором с точки зрения повышения его стабильности. Чем меньше в готовом продукте содержится фенольных соединений, способных реагировать с белками, тем выше коллоидная стойкость пива. Именно поэтому удаление фенольных соединений, в частности антоцианогенов и таннидов, способствует повышению срока хранения пива более 6 месяцев, в то время как удаление белков гарантирует физико-химическую стабильность пива не более 3 месяцев. Повлиять на концентрацию фенольных соединений в пиве можно уже на стадии затираания (табл. 2.3). Снижение величины рН затора и промывных вод до 5,2 значительно (в 2 раза) снижает концентрацию реакционноактивных фенольных соединений (антоцианогенов).

Таблица 2.3

**Концентрация некоторых компонентов в сусле и промывных водах
в пересчете на сусло с массовой долей сухих веществ 12 %**

Компоненты	Концентрация, мг/л				
	Первое сусло	Промывная вода			Сусло перед кипячением
		1-я	2-я	3-я	
Общий азот	1130	1116	1093	1272	1027
Азот ВМБ*	260	246	282	461	261
Свободный аминный азот	188	194	229	270	202
Полифенолы	171	172	184	294	179
Антоцианогены	80	78	117	222	72

* ВМБ – высокомолекулярные белки.

Белки. В процессе солодоращения гидролизу подвергается около 50 % белков. При затираании продолжается процесс протеолиза, о котором можно судить по изменению соотношения между различными фракциями азотсодержащих соединений.

Если затираание начинать при температуре выше 52 °С, то гидролиз белка практически не происходит. Следовательно, соотношение между фракциями азотсодержащих веществ в сусле будет зависеть от степени растворения белков солода, о которой судят по числу Кольбаха.

Помимо гидролиза белков при затирации начинается их денатурация и коагуляция. Денатурация сопровождается потерей организованной структуры молекулы белков без нарушений ковалентных связей в них. Денатурации белков способствует повышение температуры и ведение процесса затирации при величине рН ниже 5,6. В кислой среде некоторые белки находятся в изoeлектрической точке и имеют наименьшую растворимость.

Во время денатурации белков разрушаются водородные связи и дисульфидные мостики, определяющие пространственную структуру их молекул. Это повышает реакционную способность молекул, в результате чего образуются комплексы между различными пептидами и другими компонентами сусла, например фенольными соединениями, и прежде всего с танноидами.

Полисахариды. При солодоращении значительная часть (до 70 %) структурных полисахаридов гидролизуются. При затирации солода в водный раствор прежде всего переходят растворимые гумми вещества, имеющие молекулярную массу около 400 кДа, и глюканодекстрины. При температуре от 60 до 65 °С в результате действия β-глюкансолубилазы в сусле вновь возрастает содержание β-глюканов и повышается его вязкость. При использовании плохо растворенного солода содержание β-глюканов может возрасти в 2,5 раза. Таким образом, содержание этого полисахарида в сусле зависит от цитолитического растворения солода.

Фильтрование затора

Фильтрование затора включает в себя отделение первого сусла и вымывание оставшегося экстракта из дробины горячей водой (температура от 75 до 78 °С). Промывание заключается в двух- или трехкратном промывании дробины водой. Каждая последующая промывная вода содержит больше соединений, главным образом фенолов, отрицательно сказывающихся на стойкости пива (табл. 2.3). В зависимости от состава сусла масса коллоидных частиц может колебаться от 120 до 700 мг/л.

Состав сусла зависит:

- от соотношения между объемами первого сусла и промывных вод (для 12 %-го сусла количество промывной воды составляет от 3,5 до 5,0 гл/100 кг солода);
- от состава промывной воды: щелочности, содержания в ней ионов кальция, магния, железа, диоксида кремния, ионов хлора;
- от концентрации кислорода в заторе, который не должен попа-

дать в слой дробины при фильтровании. В связи с этим концентрация кислорода при фильтрации не должна превышать 0,3 мг/л. При попадании кислорода происходит снижение концентрации танноидов в сусле, ухудшается образование белково-дубильных комплексов и уменьшается интенсивность процесса осветления сусла (образование бруха).

Кипячение сусла с хмелем

Кипячение сусла с хмелем способствует повышению коллоидной стойкости пива, так как при этом процессе удаляются мутеобразующие белки, которые образуют белково-дубильные комплексы (БДК) с фенольными соединениями. Эти комплексы осаждаются в вирпуле. После кипячения в сусле должно остаться от 3 до 4 мг/100 мл коагулируемого азота. При меньшем значении данного показателя наблюдается снижение пеностойкости пива.

Во время кипячения изменяется аминокислотный состав сусла. Охмеленное сусло содержит меньше аминокислот, чем солодовое, так как часть их вступает в реакцию с углеводами, образуя меланоидины. Колебания значений концентраций, как это видно на примере аминокислот, влияющих на физико-химическую стабильность, могут быть весьма значительными, что видно на примере трех аминокислот, отрицательно влияющих на коллоидную стойкость пива (табл. 2.4). Эти колебания определяются сортовыми особенностями ячменя, режимами солодоращения, затираания и кипячения сусла.

Таблица 2.4

Концентрация некоторых аминокислот в сусле и пиве с массовой долей сухих веществ 12 %

Аминокислоты	Концентрация, мг/л	
	Сусло	Пиво
Глутаминовая	20–120	0–50
Пролин	150–700	≤700
Метионин	10–60	0–10

Степень удаления белков и полипептидов зависит от температуры, продолжительности и интенсивности кипячения. Изменения в полисахаридной фракции происходят за счет извлечения из дробины некоторого количества гуммивеществ, растворимость которых в горячем сусле увеличивается. После охлаждения сусла растворимость данных соединений падает. Это является причиной ухудшения фильтруемости пива и снижения его коллоидной стабильности.

Осветление охмеленного сусла в вирпуле

Горячее охмеленное сусло содержит хмелевую дробину и взвеси (брух) в виде хлопьев размером от 50 до 100 мкм. Количество взвесей составляет 0,8–1,5 % от объема горячего сусла. Горячие взвеси состоят из белков, полифенолов и других органических и неорганических соединений. Они удаляются в вирпуле, и сусло становится прозрачным. Однако по мере охлаждения сусла при температуре ниже 60 °С прозрачное сусло мутнеет за счет образования частиц диаметром меньше 1 мкм.

Горячие взвеси удаляются в вирпуле (гидроциклоне). Для коллоидной стойкости пива имеет значение, насколько хорошо было осветлено сусло в вирпуле. С другой стороны, сусло будет хорошо осветлено, если оно имеет оптимальный для этой цели состав, поэтому результат удаления взвесей зависит от всех технологических операций в варочном цехе и, конечно, от конструкции самого вирпула. Сусло считается хорошо осветленным, если его мутность менее 10 ед. *ЕВС*.

Применение вспомогательных материалов

Для повышения коллоидной стабильности пива на этапе получения сусла используют молочную кислоту, соли кальция, ферментные препараты и адсорбенты белков.

Для снижения концентрации фенольных соединений в сусле молочную кислоту добавляют в промывные воды. С другой стороны, чем ниже величина рН сусла, тем менее интенсивно происходит изомеризация горьких кислот хмеля при кипячении сусла. Поэтому рекомендуют снижать величину рН в конце процесса кипячения сусла с хмелем. Соли кальция используют на этапе приготовления сусла с целью регулирования величины рН затора и удаления оксалатов, которые в большом количестве содержатся в солоде и переходят в затор. Расчет расхода солей кальция (CaCl_2 и CaSO_4) определяется с учетом щелочности воды. Рекомендуемое содержание ионов кальция в сусле составляет 40 мг/л. Как правило, около 25 % всего количества солей добавляют при затирании, оставшуюся часть (75 %) вносят после фильтрования сусла перед началом его кипячения.

Для повышения коллоидной стойкости пива на этапе получения сусла используют ферментные препараты, содержащие цитолитические, протеолитические и амилолитические ферменты. Большинство препаратов, применяемых в пивоварении, являются комплексными. Помимо основного фермента они содержат значительное ко-

личество сопутствующих ферментов и белков. Ферментные препараты классифицируют по основному ферменту, входящему в состав комплекса.

Название препаратов, произведенных в России, включает в себя сокращенное наименование основного фермента, затем следует указание о его продуценте и суффикс «ин». Далее ставится индекс, в котором отражены сведения о способе производства – глубинный (Г) или поверхностный (П) и степень очистки фермента от балластных веществ. Чем выше степень очистки фермента, тем больше значение индекса, указывающего на его очистку. Кроме того, из названия препарата можно узнать, в каком виде он выпускается – сухом или жидком. Информация об этом указывается буквой Л (L) только для жидких препаратов. За рубежом часто приводится не название фермента, а торговая марка ферментного препарата, степень его очистки и физического состояния. Например, по названию препарата «Термомил 60Л» можно извлечь следующую информацию: степень очистки 60, Л – жидкость.

Цитолитические ферменты включают в себя гемицеллюлазы и пентоназы. Гемицеллюлазы обычно представлены комплексами эндо- и экзоферментов. Гемицеллюлазы освобождают крахмал клеток для действия амилаз, белки – для расщепления протеолитическими ферментами. Они гидролизуют некрахмальные полисахариды, в результате снижается вязкость сусла и ускоряется процесс его фильтрации; увеличивается выход экстракта, повышается коллоидная стабильность пива.

Промышленные ферментные препараты, которые имеют высокую активность гемицеллюлаз, и прежде всего эндо-β-глюканазы, рекомендуются для применения как при переработке большого количества несоложенного сырья, так и при переработке плохо растворенного солода. Эти препараты используют в варочном и бродингово-лагерном отделении.

Протеолитические ферменты включают в себя пептидазы и протеиназы. Эти ферменты гидролизуют высокомолекулярные азотистые вещества до низкомолекулярных пептидов и аминокислот. Они играют существенную роль в обогащении сусла растворимыми азотистыми веществами и способствуют хорошей фильтруемости пива. С технологической точки зрения протеолитические ферменты имеют значение для обеспечения оптимальной концентрации аминокислот, необходимых для питания дрожжей в ходе главного броже-

ния. Расщепление высокомолекулярных азотистых веществ при приготовлении сусла способствует повышению коллоидной стойкости пива. Однако применение протеолитических ферментов при использовании солода высокого качества может вызвать проблемы с пенообразованием и пеностойкостью пива.

Амилолитические ферменты применяют для снижения полисахаридной составляющей мутеобразующих осадков. К этой группе ферментов относятся α - и β -амилазы, глюкоамилаза, изоамилаза, пуллуланаза и некоторые другие. По принципу действия на субстрат ферменты разделяют на эндо- и экзоферменты.

В качестве примера эндоферментов можно привести α -амилазу, которая разрывает внутримолекулярные α -1,4-глюкозидные связи в высокополимерных цепях амилопектина и амилозы. Ее действие – разжижающее и осахаривающее. Этот фермент обладает свойствами белка глобулина и хорошо растворяется в воде. Важно, что α -амилаза гидролизует нативный, т. е. неклеистеризованный, крахмал. К эндоферментам также относится пуллуланаза, гидролизующая α -1,6-глюкозидные связи в пуллулане, амилопектине и предельных декстринах (табл. 2.5).

Таблица 2.5

Амилолитические ферменты и механизм их действия

Ферменты	Механизм действия
α -Амилаза	Гидролиз α -1,4-связи внутри молекул (эндофермент)
β -Амилаза	Гидролиз α -1,4-связи в молекуле крахмала с нередуцирующего конца (экзофермент)
Глюкоамилаза	Гидролиз α -1,4- и α -1,6-связи в молекуле крахмала (экзо-фермент)
Пуллуланаза	Гидролиз α -1,6-связи в пуллулане, амилопектине, гликогене (эндофермент)

Экзоферменты атакуют субстрат с нередуцирующего конца и отщепляют либо моно-, либо дисахариды. В качестве примера можно привести β -амилазу, которая отщепляет от амилозы и амилопектина мальтозу и глюкоамилазу, катализирующую последовательное отщепление от конца молекул полисахаридов остатков α -D-глюкозы.

При переработке большого количества несоложенного зерна промышленные ферментные препараты восполняют прежде всего

недостаток α -амилазы, которая обеспечивает полное осахаривание заторов. Для ускорения процесса разжижения и осахаривания необходимо создать оптимальные физико-химические условия для проявления максимальной активности данного фермента, так как для его получения используют различные микроорганизмы.

β -амилаза обладает свойствами альбумина. Она действует в цепной реакции с α -амилазой, постепенно отщепляя мальтозу от нередуцирующего конца цепи полисахарида (амилозы или амилопектина). Ее действие – осахаривающее. Она не может гидролизовать α -1,6-глюкозидные связи, и поэтому процесс расщепления крахмала останавливается на предпоследней α -1,4-связи, граничащей с α -1,6-связью. Кроме того, в отличие от α -амилазы β -амилаза начинает действовать только после клейстеризации крахмала.

Амилоглюкозидаза и пуллуланаза. При переработке ячменя и других заменителей солода с целью повышения коллоидной стойкости пива необходимо применять ферментные препараты, которые более полно осуществляют гидролиз полисахаридов. Для этой цели используют ферментные препараты, содержащие амилоглюкозидазу или пуллуланазу. Оба фермента расщепляют α -1,6-глюкозидные связи в β -декстринах.

Амилоглюкозидаза катализирует гидролиз α -1,6 и α -1,4-глюкозидных связей. Гидролиз начинается с нередуцирующего конца цепей, в результате чего образуется единственный вид редуцирующего сахара – глюкоза.

При использовании ферментных препаратов, в состав которых входит пуллуланаза, в сусле возрастает концентрация мальтозы и мальтотриозы. Пуллуланаза обеспечивает более значительное повышение степени сбраживания, чем амилоглюкозидаза. Это приводит к повышению коллоидной стабильности пива за счет снижения концентрации полисахаридов и декстринов.

Вспомогательные материалы при осветлении сусла

Для осветления сусла применяют главным образом каррагенаны. В редких случаях рекомендуют обрабатывать сусло бентонитом.

Каррагенаны (индекс пищевой добавки Е 407) получают из морских водорослей. Каррагенаны представляют собой сильно разветвленные спиральные молекулы полисахаридов с большим количеством отрицательных зарядов. Поэтому они образуют прочные комплексы с положительно заряженными белками солодового сусла,

в результате чего формируются плотно связанные нейтральные по заряду конгломераты, которые быстро увеличиваются в размерах. Препараты, содержащие каррагенаны, выпускаются под различными марками. Рекомендуемая дозировка составляет от 1,5 до 3,5 г/гл и зависит от величины рН сусла. Так, с повышением величины рН сусла с 4,7 до 5,2 расход каррагенана уменьшается с 2,8 до 1,3 г/гл.

Бентониты представляют собой алюмосиликаты, адсорбирующие белки. Их расход составляет 20–50 г/гл пива.

Требования к качеству солода

Солод должен быть хорошо модифицированным и отвечать требованиям, приведенным в табл. 2.6. Почти все эти показатели непосредственно или косвенно влияют на коллоидную стабильность пива (табл. 2.7).

Все показатели, характеризующие качество солода, влияют на сенсорный профиль пива, его вкусовую и коллоидную стабильность. Компенсировать нарушения, допущенные при солодоращении, можно путем применения ферментных препаратов и различных адсорбентов.

Таблица 2.6

Требования к солоду

Показатели	Рекомендуемые значения			Примечания
	ГОСТ 29294–92 для солода		Европейская пивоварен- ная конвен- ция (<i>ЕВС</i>)	
	высшего качества	1-го класса		
Содержание мучнистых зерен, %, не менее	85	80	95	
Показатель по фриабилитметру, %, не менее	—	—	87	
Гомогенность, %, более	—	—	75	
Стекловидность, %, не более	3	5	2	
Сорная примесь, %, не более	Не до- пускается	0,3	—	
Проход через сито (2,2×20 мм), %, не более	3	5	—	
Массовая доля влаги, %, не более	4,5	5,0	5,0	
Экстрактивность сухого вещества солода, %, не менее	79	78	81	Определяют- ся в конгрес- сном сусле (8,6 % СВ)
Величина pH	—	—	5,70–5,95	

Продолжение табл. 2.6

Показатели	Рекомендуемые значения			
	ГОСТ 29294–92 для солода		Европейская пивоварен- ная конвен- ция (<i>EBC</i>)	Примечания
	высшего качества	1-го класса		
<i>Показатели, характеризующие цитолитическое растворение солода</i>				
Разность массовых долей экстракта в СВ тонкого и грубого помола, %	Не более 1,5	1,5–2,5	1,2–1,8	Определяют- ся в конгрес- сном сусле
Вязкость, мПа·с, не более	—	—	1,55	
β-глюкан, мг/100 г СВ солода, не более	—	—	350	Определяется в сусле при 65 °С
Развитие зародышевого листка, % от общего количества зерен:				
¼ длины зерна	—	—	0	
½ длины зерна	—	—	3	
¾ длины зерна	—	—	25	
равен длине зерна	—	—	70	
больше длины зерна	—	—	2	
<i>Показатели, характеризующие протеолитические процессы в солоде</i>				
Массовая доля белка в СВ соло- да, %, не более	11,5	11,5	9,5–11,0	Определяют- ся в конгрес- сном сусле
Содержание растворенного азота, г/100 г СВ солода	—	—	0,64–0,74	
Число Кольбаха, %	39–41	—	38–42	
Содержание формольного азота, мг/100 г СВ солода	—	—	180–220	
Содержание свободного α-аминного азота (<i>FAN</i>), мг/100 г СВ солода	—	—	135–155	Определяется в конгрессном сусле. Состав- ляет в среднем 21 % от рас- творимого азота
Число Хартонга, %, не более	—	—	36	
Цвет после кипячения, не более	—	—	5,5 ед. <i>EBC</i>	
<i>Показатели, характеризующие амилолитическую активность солода</i>				
Продолжительность осахаривания, мин, не более	15	20	15	Определяют- ся в конгрес- сном сусле
Конечная степень сбраживания сусла, %, более	—	—	81,5	
Диастатическая сила, ед. Винди- ша–Кольбаха	—	—	240–260	

Примечание. В табл. 2.6 тире (–) обозначает, что данный показатель не нормируется.

Таблица 2.7

Показатели качества солода, влияющие на коллоидную стабильность пива

Показатели	Значение в технологии
Экстрактивность солода	Определяет выход сусла в варочном цехе. Косвенно влияет на коллоидную стабильность пива
Массовая доля белка	Превышение норм снижает выход сусла в варочном цехе, повышает затраты на стабилизацию пива. Непосредственно влияет на коллоидную стабильность пива
Величина pH	Определяет скорость ферментативных процессов при затирании и буферные свойства сусла. Косвенно влияет на коллоидную стабильность пива
Цвет	Указывает на цвет пива и ориентирует на определенный тип пива (светлое, промежуточное, темное). Непосредственно влияет на коллоидную стабильность пива
Цвет после кипячения	Определяет интенсивность термической нагрузки при кипячении сусла с хмелем. Непосредственно влияет на коллоидную стабильность пива
<i>Признаки цитолитического растворения</i>	
Разность массовых долей экстракта тонкого и грубого помола	Указывает на интенсивность цитолиза, выход экстракта, фильтруемость сусла и пива. Непосредственно влияет на коллоидную стабильность пива
Показатель по фриабилиметру	Может заменить показатель разницы массовых долей тонкого и грубого помола. Непосредственно влияет на коллоидную стабильность пива
Стекловидные зерна	Дают представление о количестве непророщенных зерен в солоде. Непосредственно влияют на коллоидную стабильность пива
β -глюкан	Часто является причиной плохой фильтруемости сусла и пива. Непосредственно влияет на коллоидную стабильность пива
Гомогенность зерен	Дает представление о равномерности растворения солода. Непосредственно влияет на коллоидную стабильность пива
<i>Протеолитические процессы</i>	
Растворимый азот	Определяет физико-химическую и вкусовую стабильность пива. Влияет на качество пены. Непосредственно влияет на коллоидную стабильность пива
Число Кольбаха	Указывает на интенсивность протеолиза. Непосредственно влияет на коллоидную стабильность пива
Свободный α -аминный азот (<i>FAN</i>)	Определяет сенсорный профиль пива и его цвет. Влияет на вкусовую стабильность. Косвенно влияет на коллоидную стабильность пива
Число Хартона	Определяет активность протеолитических ферментов. Непосредственно влияет на коллоидную стабильность пива
<i>Активность амилолитических ферментов</i>	
Диастатическая сила	Определяет длительность осахаривания и конечную степень сбраживания. Косвенно влияет на коллоидную стабильность пива
Видимая степень сбраживания	Определяет интенсивность процессов, связанных с жизнедеятельностью дрожжей. Косвенно влияет на коллоидную стабильность пива

Влияние несоложенных материалов

Для повышения коллоидной стойкости пива рекомендуется использовать несоложенные материалы, которые содержат меньше белков глобулинов, гемицеллюлозы и клетчатки. Замена 40 % солода рисом или мальтозным сиропом значительно снижает содержание чувствительных белков и фенольных соединений в пиве.

В качестве несоложенного материала ячменя для получения коллоидно-стойкого продукта необходимо использовать различные вспомогательные материалы: ферменты, адсорбенты белка и фенольные соединения.

2.2. Влияние технологии брожения на коллоидную стойкость пива

Коллоидная стабильность пива зависит от конструктивных особенностей бродильных танков и определяется составом сусла, технологией брожения и физиологическим состоянием дрожжей. Во время ферментации основные изменения коллоидной системы бродящего сусла связаны с адсорбцией взвешенных частиц на поверхности дрожжей и их седиментацией с флокулирующими клетками.

Количество частиц, адсорбированных на клетках, определяется поверхностным потенциалом дрожжей. Поверхностный потенциал, или дзета-потенциал, – это потенциал поверхности мембраны. Величина его зависит от количества «противоионов» и толщины слоя молекул воды, которые связаны с поверхностью клеток мембраны, находящихся в бродящем пиве. Живые дрожжи имеют отрицательный поверхностный потенциал. Взвешенные коллоидные частицы могут быть заряжены как положительно, так и отрицательно.

Активация поверхностного потенциала клеток происходит в присутствии кислорода. В процессе брожения происходит снижение величины рН среды, одновременно падает поверхностный потенциал клеток и начинаются процессы флокуляции и седиментации (осаждения) дрожжей. Дополнительное уменьшение потенциала клеток происходит за счет адсорбции взвешенных частиц на их поверхности. Определение среднего размера адсорбированных на поверхности дрожжей частиц показало, что они относятся к диапазону 0,1–1,0 мкм, причем средний размер коллоидных частиц при использовании традиционных технологий составляет менее 0,5 мкм (обычно 0,31–0,39 мкм).

Изменение содержания крупных частиц (1–3 мкм) в период брожения пива не происходит. Они начинают оседать во время коллоидной стабилизации пива при температуре минус 1,5 °С, т. е. начиная с 6–8 суток брожения. Перед снижением температуры осуществляли второй сьем дрожжей. Во время стабилизации продолжается рост заряда и, соответственно, снижение количества частиц холодной мути, которые имеют размер 0,01–0,1 мкм. Напротив, частицы инициальной мути (0,1–1,0 мкм) в этот период практически не удаляются из пива (рис. 2.1 А), так как их поверхностный потенциал стабилизируется и составляет около 40 мВ (рис. 2.1 В).

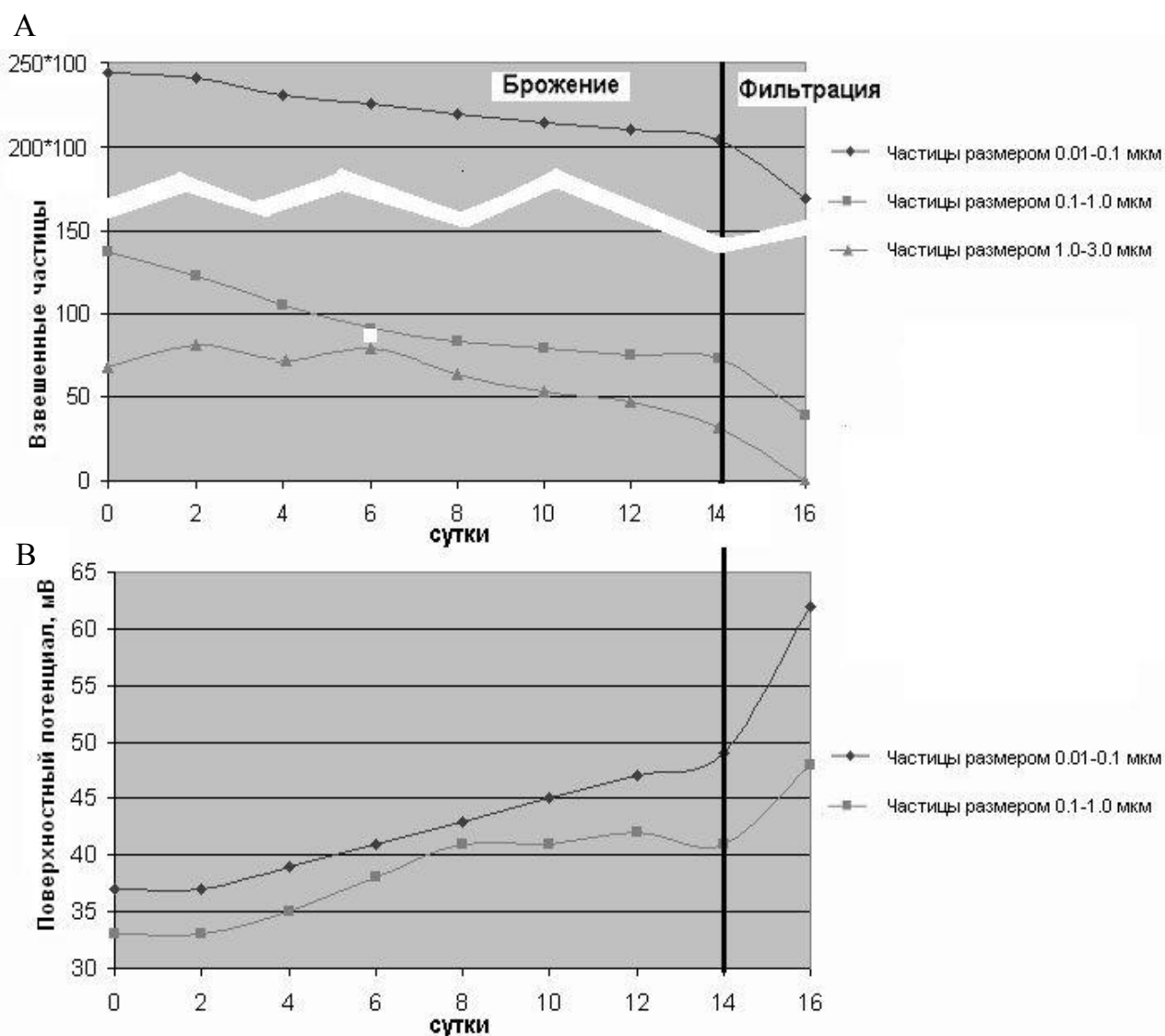


Рис. 2.1. Изменение содержания взвешенных частиц (А) и их среднего поверхностного потенциала (В) на различных этапах брожения

Анализ химической природы взвешенных частиц инициальной мутности показал, что в течение брожения происходят изменения как поверхностного потенциала взвешенных частиц, так и их качественного состава (табл. 2.8). Вклад полипептидной фракции постепенно снижается вследствие коагуляции белков при снижении величины рН пива, но главным образом ввиду адсорбции коллоидов на поверхности дрожжей. Эти соединения обнаруживаются в воде, полученной после промывания дрожжевых клеток, снятых после ферментации. Содержание во взвешенных частицах фенольных соединений сначала увеличивается в результате их полимеризации, но затем постепенно снижается из-за седиментации. Доля частиц, в состав которых входят полисахариды, в течение брожения существенно увеличивается и в готовом пиве составляет 57 %, что связано со свойствами самих декстринов как сильно гидратированных веществ. Однако в состаренном пиве количество частиц с полисахаридами падает практически до уровня сусла. Напротив, в пиве значительно возрастает количество частиц фенольной природы, что объясняется окислением фенольных соединений, их полимеризацией и сополимеризацией.

Таблица 2.8

Количество взвешенных частиц инициальной муты, содержащих полипептиды, полифенолы и полисахариды

Объект исследования	Количество частиц, %		
	Полипептиды	Полифенолы	Полисахариды
Сусло с массовой долей сухих веществ 12 %	55	25	20
Пиво из ЦКТ (2–3-и сутки брожения)	33	32	35
Пиво из ЦКТ (3–10-е сутки брожения)	36	22	42
Смыв дрожжей, снятых на 4-е сутки брожения	71	12	17
Готовое пиво	29	14	57
Состаренное пиво	36	37	27

Соотношение между фракциями коллоидных помутнений, представленных в осадках, может измениться в зависимости от физиологического состояния семенных дрожжей.

При использовании дрожжей с низкой физиологической активностью наблюдается увеличение количества частиц, в состав которых входят белки и полисахариды. Это связано с тем, что в результате автолиза мертвых клеток возрастает содержание полисахаридов (гликогена) и белков в пиве, а также образуются нерастворимые комплексы вследствие взаимодействия фенольных соединений и тиамин (витамина В₁), который выделяется из дрожжей при их автолизе. В связи с этим рекомендуется для получения традиционного пива использовать семенные дрожжи не более шести генераций, а при ведении процесса брожения в ЦКТ или применении технологий плотного пивоварения – не более трех генераций.

Физиологическое состояние клеток ухудшается в результате перенесенных стрессов:

- осмотического давления, которое увеличивается с повышением плотности сусла;
- гидростатического давления, которое определяется конструктивными особенностями оборудования. Повышение величины отношения высоты к диаметру бродильного аппарата усиливает гидростатический стресс;
- резких колебаний температуры;
- недостатка кислорода в сусле.

В этом случае снижается поверхностный потенциал дрожжей и наблюдается их преждевременная флокуляция, которая ведет к заметному уменьшению концентрации метаболически активных клеток в объеме броющего пива и нарушению всех процессов, определяющих впоследствии коллоидную стабильность пива.

Снижение физиологической активности дрожжей приводит к «вяло текущему» брожению пива и снижению скорости падения величины рН. В результате из-за плохой денатурации белков повышается мутность пива. Во взвешенном состоянии их поддерживают полисахариды (декстрины), которые сильно гидратированы и адсорбируются на поверхности гидрофобных белков.

Существуют только два способа, которые могут изменить скорость осаждения частиц пива: либо увеличение размера частиц путем использования флокулирующего агента (рыбий клей), либо использование сепаратора.

2.3. Сепарирование пива

Сепарирование является высокоэффективным способом удаления крупных частиц, размер которых составляет более 2 мкм. К данным частицам также относятся и дрожжи. В результате указанной технологической операции концентрация дрожжей в пиве снижается на 99 % и может составить 0,03 млн клеток/мл, однако при этом увеличивается количество почек, имеющих диаметр менее 2 мкм. Они играют существенную роль в ухудшении фильтруемости пива и снижении его коллоидной стойкости. Использование адсорбента дрожжей (например рыбьего клея) одновременно с сепарацией позволяет повысить стабильность пива.

2.4. Фильтрация пива

В классических случаях фильтрация проводится в два этапа: кизельгуровая фильтрация и далее тонкая, полирующая, фильтрация или стерилизующая фильтрация с помощью фильтровальных пластин. Современное решение: двухэтапная кизельгуровая фильтрация или комбинация кизельгуровая фильтрация–стабилизация – повторная тонкая фильтрация и далее уже пастеризация пива.

Обычно установка для фильтрования пива состоит из буферных танков для исходной и отфильтрованной жидкости, емкости-смесителя для фильтровального материала, насоса-дозатора суспензии, фильтра, насоса для подачи фильтруемой жидкости на фильтр и смотрового фонаря для визуального контроля прозрачности отфильтрованной жидкости.

Буферные танки уменьшают колебания давления жидкости, подаваемой на фильтр. Это позволяет осуществлять фильтрацию при постоянной скорости подачи жидкости, что продлевает длительность цикла фильтрования.

Фильтрование пива начинается с намыва фильтровального материала на поверхность фильтровальных пластин. Задача намыва – создание однородного слоя фильтровального материала соответствующей марки на всей поверхности фильтрации. Это защищает поверхность фильтрации от забивания его отверстий (пор), упрощает снятие осадка и обеспечивает прозрачность пива.

2.4.1.Фильтровальные пластины

Фильтровальные пластины, или фильтровальные перегородки, предназначены для грубой, тонкой и стерилизующей фильтрации воды, сула, пива и воздуха. При классическом процессе фильтрования удаление взвешенных частиц из пива обычно производится в два этапа: с помощью кизельгурового фильтрования с последующим полирующим и стерилизующим фильтрованием с применением фильтровальных пластин.

Свойства пластин определяются комбинацией сырья, входящего в их состав. В состав фильтровальных пластин и перегородок могут входить:

- металлические ткани;
- текстильные ткани (например, на основе пропилена, хлопка);
- целлюлоза;
- кизельгур, перлит;
- активированный уголь;
- оксид и гидроксид алюминия;
- стеклянные волокна;
- пористые материалы (например, металлокерамические сплавы);
- искусственные смолы (2–5 % от исходного материала), которые вносят для улучшения механической прочности пластины во влажном состоянии, а также для препятствия попаданию фильтрационных материалов в фильтрат;
- мембраны из полиуретана, полиакрила, полиамидов, полиэтилена, поликарбоната, ацетатцеллюлозы, поливинилхлорида, полисульфона.

Одним из видов фильтровальных пластин является *фильтр-картон*, в состав которого входят целлюлозные волокна высокого качества, кизельгур, частично перлиты и в небольшом количестве пищевые полимеры.

Различают следующие типы фильтр-картона – для грубого, осветляющего и стерилизующего фильтрования (табл. 2.9).

Таблица 2.9

Способы удаления частиц мути из пива

Способы удаления	Размер удаленных частиц, мкм	Характер мути	Проницаемость
Сепарирование	$10-10^3$	Крупные твердые вещества и дрожжи	—
Высокопроницаемые фильтровальные пластины	$10-10^3$	Крупные твердые вещества, дрожжи	Высокая
Фильтрация с кизельгуром	$1-10^3$	Крупные и мелкие твердые вещества, дрожжи и некоторые бактерии	Высокая
Осветляющие пластины (для тонкого фильтрования)	$10^{-1}-10$	Мелкие твердые частицы, дрожжи и бактерии	Низкая
Стерилизующие пластины	$10^{-1}-10$	Мелкие твердые частицы, дрожжи и бактерии	Низкая
Мембранные фильтры	$10^{-3}-10^{-1}$	Коллоидные вещества	Низкая

2.4.2. Подход к выбору фильтровального материала для намыва

Одной из задач намыва является обеспечение прозрачности фильтрата. Марку фильтровального материала для намыва выбирают исходя из наибольшей проницаемости материала. Он должен обладать самой большой скоростью фильтрации, при соблюдении стандартов прозрачности фильтрата (мутность должна быть менее 0,35 ед. мутности *ЕВС*).

Минимальное количество фильтровального материала, применяемого для намыва, – это то количество, которое при нанесении на фильтровальную перегородку обеспечивает ее полное покрытие с минимальной толщиной намыва 1,6–3,2 мм. Количество намываемого материала на различных заводах отличается и может колебаться в широких пределах от 730 до 2440 г/м² поверхности фильтрования. Это зависит от оборудования, качества и марки пива и опыта работы фильтровщиков.

Среди пивоваров принята практика смешивания различных марок фильтрующих материалов как для намыва, так и для текущего дозирования. Эти смеси готовятся непосредственно перед применением.

2.4.3. Текущее дозирование

Цель текущего дозирования – сохранение проницаемости фильтрующего слоя («лепешки») в процессе фильтрования. Для этого необходимое количество фильтровального материала непрерывно и равномерно добавляется к пиву, подаваемому на фильтрование оборудованием текущего дозирования. Это оборудование состоит из емкости-смесителя текущего дозирования, насоса-дозатора для подачи суспензии текущего дозирования в пиво и системы трубопроводов.

Для подачи суспензии текущего дозирования и перемещения ее по трубопроводам используют либо насос с диафрагмой, либо поршневой или плунжерный насосы. От работы системы текущего дозирования зависит длительность цикла фильтрования.

Для текущего дозирования можно использовать марку кизельгура, которая применялась для намыва, и затем менять подачу суспензии при текущем дозировании. Подача суспензии зависит от количества взвесей в пиве и подбирается экспериментальным путем для достижения наибольшей длительности цикла фильтрования.

2.4.4. Практические рекомендации при фильтровании пива

Для предотвращения нарушений во время намыва необходимо избегать попадания в фильтр воздуха через смеситель и обеспечивать низкую температуру пива, поступающего на фильтрование. При этом диоксид углерода должен оставаться в растворе, в противном случае воздух или диоксид углерода могут собираться в верхней части фильтра, и это приведет к тому, что на верхних частях листов не будет намываться кизельгур.

При текущем дозировании следует учитывать следующие моменты:

- емкость-смеситель для текущего дозирования должна быть небольшой (например, раствор можно готовить каждые 2–3 часа);
- нельзя готовить суспензию текущего дозирования сразу в большом количестве (например, один раз за 20–24 часа), так как может произойти разрушение фильтровального материала из-за слишком долгого перемешивания;
- рекомендуется применять 5 %-ю концентрацию раствора текущего дозирования, при этой концентрации уменьшается изнашива-

- ние насоса-дозатора, уменьшается возможность осаждения порошка;
- суспензию можно готовить, используя как пиво, так и деаэрированную воду;
 - для перемешивания суспензии применяется низкоскоростная лопастная (частота вращения 20–60 об/мин) или пропеллерная мешалка (с частотой вращения от 200 до 500 об/мин);
 - при применении одного и того же фильтровального материала, применяющегося для намыва и для текущего дозирования, та часть фильтрующего слоя, которая образована в результате текущего дозирования, содержит взвеси и фильтровальный материал, она же будет иметь более низкую проницаемость, чем та часть, которая получена при намыве;
 - необходимо выбирать марки фильтровального материала для текущего дозирования, которые имеют проницаемость несколько выше, чем марки для намыва;
 - норма текущего дозирования зависит от количества взвесей в пиве.

Характерный уровень текущего дозирования для начала фильтрации составляет от 97 до 232 г фильтровального материала на 1 гл пива. Характерные уровни текущего дозирования для полирующей фильтрации находятся в диапазоне от 19 до 58 г/гл.

2.5. Вспомогательные материалы для повышения коллоидной стойкости пива

Для увеличения коллоидной стойкости пива на этапе его производства, наряду с исключением попадания кислорода в пиво, предусматриваются мероприятия, направленные на снижение концентрации белков и полифенолов в пиве. С этой целью используют ферментные препараты и различные адсорбенты: каррагенаны, агарозу, силикагели, поливинилполипирролидон (ПВП). Эти продукты относятся к вспомогательным видам сырья; они участвуют в технологическом процессе, но не содержатся в готовом продукте. Тем не менее многие из них имеют соответствующий индекс пищевой добавки (Е), т. е. являются абсолютно безвредными для здоровья человека (табл. 2.10).

Таблица 2.10

Характеристика адсорбентов и точка внесения

Название	Химическая природа	Индекс	Механизм действия	Точка внесения
Каррагенан	Полисахарид	E 407	Адсорбенты белков	Варочный котел
Силикагель	Минеральное вещество	E 551	Адсорбция белков и частично белково-дубильных комплексов	Вирпул, лагерьный танк. Фильтрование пива
ПВПП	Синтетическое органическое вещество	E 1202	Адсорбция полифенолов, частично адсорбция белково-дубильных комплексов	Фильтрование пива

Все адсорбенты должны отвечать следующим требованиям:

- высокая степень адсорбции вызывающих помутнение пива веществ;
- они должны быть инертны по отношению к пиву, т. е. не изменять вкуса, запаха, цвета, пеностойкости;
- они должны не растворяться в пиве, в противном случае эти вещества будут считаться добавками и информация о них должна быть указана на этикетке;
- эти вещества по возможности должны регенерироваться.

2.5.1. Вспомогательные материалы для повышения белковой стабильности пива

Для уменьшения количества белков в пиве применяют препараты, в состав которых входят протеолитические ферменты. Они дополняют ферменты солода и уменьшают концентрацию белков, вызывающих помутнение пива. В то же время при чрезмерном расщеплении белков получается пустое пиво с плохой пенистостью, а также с измененным вкусом.

Продуцентами протеаз могут быть растения (плоды дынного дерева *Carica papaya*), бактерии (*Bacillus subtilis*). Протеазы входят в состав таких препаратов, как «Церемикс 2XL» и другие.

Для осаждения белков используют различные препараты. Во время кипячения сусла с хмелем добавляют оклеивающие материалы и силикагели (редко). На этапе брожения используют бентониты, при фильтровании пива – силикагель.

Каррагенан. Наиболее популярны высокополимерные естественные полисахариды каррагенаны, которые получают из морских водорослей. Сильно разветвленные спиральные молекулы полисахаридов несут на себе массу отрицательных зарядов, что позволяет им образовывать довольно прочные комплексы с положительно заряженными белками, липидами и α -глюканами солодового сусла, в результате чего формируются плотно связанные нейтральные по заряду конгломераты, которые быстро увеличиваются в размерах. Добавление этих препаратов в кипящее сусло приводит к ускорению образования плотного осадка при осветлении пива в вирпуле и, следовательно, повышению выхода экстракта.

Для пивоваренной промышленности эти стабилизаторы выпускают под разными торговыми марками: «Ирландский мох», «Вирфлок», «Максофлок», «Кларигум», «Кларифлок ГХ» и т. д.

Стабилизаторы сусла на основе каррагенана выпускаются в виде порошка, таблеток или хлопьев. Порошковые вещества состоят из 100 %-го каррагенана, в то время как в состав таблеток входят наполнители, например, бикарбонат натрия и адипиновая кислота. Дозировка колеблется в зависимости от химического состава сусла (табл. 2.11). Таблетированные и хлопьевидные препараты вносят непосредственно в варочный котел, а порошковые предварительно разбавляют водой.

Для высокой адсорбции нестойких коллоидов сусла следует обеспечить интенсивное кипение его в варочном котле. Важно отметить, что увеличение длительности кипячения сусла со стабилизатором может привести к вторичному распаду уже образовавшихся взвесей, поэтому обычно каррагенаны рекомендуют добавлять за 5–10 мин до окончания процесса кипячения сусла с хмелем.

Таблица 2.11

Препараты для стабилизации пива, добавляемые на этапе получения сусла

Продукт	Торговая марка	Форма выпуска	Дозировка, г/гл
Ирландский мох	<i>Hugum BF-490</i>	Хлопья, таблетки	2–6
К-каррагенан	Кларигум	Порошок, гранулы	0,5–4,0
	«Вирфлок» (<i>Whirlfloc</i>)	Таблетки	4–8
	«Кларифлок ГХ»	Гранулы	2–5

Силикагель. Одной из причин возникновения помутнения пива является содержание в нем комплексов типа белок–полифенолы, белок–белок, белок–нуклеиновые кислоты. Для предотвращения их образования используют различные марки силикагеля, которые получают из аморфного кремнезема. Эти препараты избирательно адсорбируют белки, при этом одновременно частично удаляются полифенолы, которые входят в белково-дубильные комплексы. Различают ксерогели, которые представляют собой тонкоразмолотый сухой продукт с массовой долей сухих веществ 95–99 % и гидрогели – более 35 % СВ (табл. 2.12).

Таблица 2.12

Физико-химические характеристики гидрогелей и ксерогелей

Параметры	Силикагель	
	гидрогель	ксерогель
Рекомендуемая дозировка, г/гл	30–150	10–80
Средний размер частиц, мкм	15–21	10–13
Средний размер пор, мкм	0,013–0,023	0,003–0,013
Проницаемость материала, ед. Дарси	0,01–0,15	0,004–0,02
Массовая доля влаги, %	59–65	3–5
Извлечение чувствительных белков, % (согласно рис. 3.3)	50–70	70–90
Величина pH (5 %-й раствор)	3,5–5,0	6,0–8,0

Важными параметрами силикагеля с точки зрения стабилизации пива являются: поверхность, диаметр пор, объем пор, распределение величин фракций, значение pH раствора силикагеля в воде, структура, чистота, содержание воды, диспергирующая способность (табл. 2.13). Несомненным преимуществом данных стабилизирующих средств является простота их применения.

Таблица. 2.13

Физические параметры силикагелей, предназначенных для стабилизации пива

Параметры	Значения
Поверхность	До 300 000 м ² /г
Диаметр пор	30–120 А (10 ¹⁰ м)
Объем пор	0,4–1,6 мл/г
Величина фракции	5–20 мкм
Массовая доля сухих веществ	30–99 %
pH 5 %-го водного раствора	4–8

Обычно силикагель используется на этапе окончательного фильтрования пива. Стабилизатор подается в кизельгуровый фильтр через дозатор для кизельгура. В случае, если силикагель используется так же, как осветляющее средство, то возможно уменьшить подачу тонкой фракции кизельгура. Силикагель рекомендуют вносить в процессе второго предварительного намыва из расчета 30–50 г/м² площади фильтра. При этом расход тонкой фракции кизельгура снижается на такое же количество. Например, если на фильтрование пива использовалось 120 г/гл кизельгура, то при добавлении 50 г/гл силикагеля расход кизельгура снижается до 70 г/гл. Время контакта пива со стабилизатором при этом составляет лишь несколько минут, однако этого вполне достаточно для проявления стабилизирующего эффекта (в течение 5 мин выдержки удаляется до 90 % замутняющих белков). Возможно увеличение времени контакта, если использовать дополнительный дозатор для стабилизатора. Например, с целью увеличения времени реакции можно добавлять препарат в емкости для хранения пива – пивопровод или в буферную емкость. Однако существенных преимуществ в достижении большей стабильности пива или же какой-либо экономии этот метод не дает.

Для одновременного удаления белков и полифенолов подходит комбинация силикагеля и ПВПП. В такой комбинации можно достигнуть высокой стабильности пива без изменения его органолептических свойств.

При использовании ПВПП для одноразового применения вначале рекомендуется применять следующую схему: во время первого фильтрования пива использовать силикагель, а затем при полирующей фильтрации добавить ПВПП, при этом расход ПВПП снижается в 2–3 раза и составляет от 15 до 20 г/гл.

В случае, когда предусмотрено применение регенерируемого ПВПП, удаление белка с помощью силикагеля очень важно для получения желаемого эффекта.

Таннины. Препараты таннина, которые используют в качестве адсорбирующего материала, представляют собой 100 %-й галлотанин, получаемый экстракцией и очисткой из китайских дубильных орешков, или из листьев *Shumac* в виде гранул светло-желтого цвета.

Действие танниновой кислоты заключается в осаждении белков: кислота избирательно соединяется с группами (–SH) и (–NH–) полипептидов с образованием водородных связей. Препарат вносят либо

в период созревания пива в танк дображивания в количестве 5–8 г/г, либо в трубопровод при фильтрации пива при температуре 0–1 °С в количестве 3–6 г/г. Время контакта препарата с пивом составляет от 5 до 10 мин. При этом образуется хлопьевидный осадок, который следует отделять от пива либо путем центрифугирования, либо фильтрованием пива через перлит. Перлит имеет больший размер пор по сравнению с кизельгуром.

Бентониты. Бентониты представляют собой алюмосиликаты, адсорбирующие белки. Их особенностью является сильное набухание, что обуславливает большие потери пива по сравнению с силикагелями. Кроме того, они более интенсивно, чем силикагели, адсорбируют белок, что может отразиться на пенообразовании и стойкости пены.

2.5.2. Адсорбенты полифенолов

Для сорбции полифенолов применяют поливинилполипирролидон (ПВПП). Поливинилполипирролидон (Е 1201) нерастворим в воде, алкоголе, органических растворителях, а также в сильных щелочах и кислотах, поэтому он не является пищевой добавкой и не содержится в пиве. Следовательно, этикетка не должна содержать информацию о нем.

Полимер представляет собой совокупность взаимно переплетенных и химически сшитых цепей, состоящих из пирролидоновых колец. Механизм адсорбции полифенолов состоит в присоединении их к поверхности стабилизатора за счет образования водородной связи между гидроксильной группой полифенола и карбонильной группой стабилизатора. Это предотвращает образование белково-дубильных комплексов, а также конденсацию и сополимеризацию низкомолекулярных полифенолов с образованием проантоцианидинов и таннинов.

Существуют две разновидности ПВПП. Первая представляет собой мелкодисперсный порошок одноразового использования с очень высоким отношением площади поверхности к массе (около 1,2 м²/г). Препарат удаляется из пива методом осаждения вместе с кизельгуром как его составная часть. Вторая – регенерируемый ПВПП, который имеет высокую плотность сшивки и ряд других ценных качеств, необходимых для полимеров, обладающих большой пористостью, высокой механической и химической стабильностью. Кроме того, эти материа-

лы отличаются низким удельным набуханием, что позволяет значительно увеличивать нагрузку на фильтровальные пластины и удлинять цикл фильтрации.

Фильтрации пива с ПВПП предшествует кизельгуровая фильтрация. Вводится ПВПП в виде водной суспензии, содержащей 10 % порошка, хорошо диспергированного в деаэрированной воде. Точка внесения ПВПП одноразового применения выбирается выше точки ввода кизельгура по технологическому потоку с тем, чтобы удаление полифенолов осуществлялось в начале фильтрования пива. С другой стороны, можно добавлять в суспензию, содержащую ПВПП, кизельгур и вводить оба материала в пиво в одной точке из специальной емкости. Длительность контакта пива с ПВПП включает в себя время прохождения пива через дозировочный насос и заканчивается при отделении ПВПП на фильтрующих элементах. Установлено, что 80–90 % адсорбционной емкости ПВПП насыщается в течение 4–5 мин, при этом содержание полифенолов в пиве снижается почти вдвое, например с 200 до 120 мг/л, в основном за счет реакционно активных проантоцианидинов. Для эффективной стабилизации важно отсутствие кислорода в системе, в противном случае именно кислород будет реагировать с ПВПП и адсорбция полифенолов будет снижена.

Дозировка препаратов определяется: предполагаемым сроком хранения; качеством солода; характеристикой несоложенных материалов, входящих в состав затора; наличием в технологическом процессе предварительного осветления пива (сепаратора); применением других стабилизаторов как на стадии фильтрования пива, так и на более ранних стадиях технологического процесса (в варочном и броидильно-лагерном цехах).

При использовании ПВПП одноразового применения обработка регенерируемым ПВПП выполняется после предварительного фильтрования пива. Его вводят в прозрачное пиво (содержание клеток до 50 г/л), и после выдержки в течение 5 мин пиво фильтруют на горизонтальных ситовых фильтрах. Применение низкокачественных регенерируемых ПВПП или тонкодисперсного ПВПП одноразового использования в системах фильтрования с регенерацией может привести к плохой работе фильтра, а также к повреждению стандартных фильтровальных пластин.

Для многократного использования разработан *Polyclar R*, рекомендуемая дозировка которого составляет от 20 до 50 г/гл пива,

и «Поликлар 10» (фирма *ISP*). Специалистами фирмы рекомендуется использовать 20–30 г порошка на 100 л пива.

2.5.3. Одновременное удаление белков и полифенолов

Агароза селективно адсорбирует белки и полифенолы пива. Белок связывается с адсорбентом посредством электромеханической силы, дубильные вещества – посредством водородной связи. Агароза входит в состав комбинированной стабилизационной системы *CSS* (фирмы *Handtmann*). Она представляет собой полисахарид, выделенный из водорослей. Агароза состоит из остатков дисахарида галактозы и 3,6-ангидрогалактозы. Из нее производят шарообразные полимеры с частицами разной величины (от 100 до 300 мкм), которые характеризуются высокой химической и физической стабильностью. Они абсолютно инертны, нейтральны и не разбухают.

Процесс стабилизации происходит следующим образом. Отфильтрованное через кизельгуровый фильтр пиво проходит через камеру системы *CSS*, наполненную адсорбентом с максимальной высотой слоя 15 см. Контакт пива с адсорбентом в течение 30 с достаточен для удаления ВМБ и таннинов. В зависимости от диаметра камеры (1,6–2,2 м) и высоты слоя (11–15 см) производительность установки составляет от 2650 до 6840 гл/сут. Расход адсорбента составляет около 100 мл/гл пива.

Особенность данной системы заключается в том, что если пиво прокачивается исключительно через колонку, то в начале процесса степень адсорбции белков и дубильных веществ очень велика, а затем постепенно падает. Для получения равномерно стабилизируемого пива предусматривается автоматическое смешение нестабилизированного пива с пивом, прошедшим через ионообменник. Доля необработанного пива при этом составляет около 40 %.

Регенерация адсорбента происходит в два этапа: сначала с помощью 2М раствора поваренной соли удаляются белки, а затем 1М раствором NaOH вымываются денатурированные остатки белково-дубильных комплексов. Затем система промывается либо холодной щелочью, либо горячей водой. Процесс регенерации можно проводить несколько сот раз без потерь адсорбента.

2.5.4. Препараты для осаждения дрожжевых клеток

Для осаждения дрожжевых клеток из пива используют оклеивающие препараты (рыбий клей) или раствор коллагена. Его получают из плавательного пузыря рыб. Коллагены извлекают из плавательного пузыря с помощью кислот (лимонной, винной, фосфорной, серной), в которых он растворяется. Препараты отличаются по вязкости в зависимости от продуцента. Поэтому необходимо определять дозу рыбьего клея для каждого препарата в лабораторных условиях.

На способность связывать дрожжевые клетки влияет структура молекулы коллагена, которая представляет собой тройную спираль с множеством заряженных участков и большой поверхностью для взаимодействия с другими молекулами, включая возможность агрегации и затем осаждения. Принцип действия заключается в том, что положительно заряженные молекулы коллагена взаимодействуют с отрицательно заряженными веществами, а также с дрожжевыми клетками.

Рыбий клей для осветления пива рекомендуют применять при его дополнительном осветлении перед сепарированием или фильтрованием. В результате повышается эффективность фильтрации (снижается расход кизельгура, удлиняется период работы фильтра), улучшается прозрачность пива, повышается его биологическая и коллоидная стойкость.

В качестве примеров оклеивающих препаратов можно привести Айсингласс и Билфайн. Для осветления пива используют 0,5–1,0 %-е водные растворы препаратов, подкисленные молочной кислотой до pH 2,2–3,5 (для растворения) и выдержанные в течение суток при температуре 12–16 °С. При значениях температуры выше 24 °С и pH ниже 2,2 происходит денатурация коллагена и превращение его в желатин. Препарат можно вносить в танк дображивания перед подачей в него пива или при наличии специальных дозирующих устройств за 1–2 сут до окончания выдержки пива. Время выдержки при этом составляет 20–24 ч. Средняя доза для лагерного пива составляет 1–3 г/гл, для пива верхового от 3 до 6 г/гл. Доза препарата зависит от концентрации дрожжевых клеток в танке дображивания, особенностей штаммов дрожжей и их физиологической активности. Для выпадения осадка достаточно 2–3 дней. Отмечается, что различные характеристики рыбного клея приводят к получению пива с разной фильтрационной способностью.

Часть 2 ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Лабораторная работа № 1

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ КОЛЛОИДНЫХ ОСАДКОВ В ПИВЕ

Цель работы – освоение методов выявления природы коллоидных осадков.

Частицы, выявляемые в пиве, делятся на 5 групп:

1-я группа. К ней относятся частицы, которые теряют свою растворимость в результате протекания реакций окисления, полимеризации и сополимеризации. Эти процессы ускоряются при механическом воздействии на пиво: вспенивании в трубопроводах в процессе пастеризации, встряхивании при транспортировке, а также при нарушении температурного режима хранения (рекомендуемая температура хранения от 8 до 20 °С) и в результате действия УФ лучей.

К этой группе можно отнести:

- частицы опавшей пены, которые имеют как белковую, так и полисахаридную природу;
- целые или частично разрушенные зерна крахмала, которые могут появиться при переработке плохо модифицированного сырья или нарушении температуры промывных вод при фильтровании затора (более 78 °С);
- оксалаты кальция, которые могут появиться в пиве при недостаточном количестве ионов кальция во время затиарания или при разбавлении концентрированного пива водой с большим содержанием ионов кальция (высокоплотное пивоварение);
- пивной камень.

2-я группа – это частицы пищевых добавок и вспомогательных материалов, которые используются в производственном процессе. При нарушении целостности фильтрующего слоя после фильтрования в пиве могут быть обнаружены кизельгур и вспомогательные технологические материалы (например, силикагель, волокна целлюлозы и др.). В табл. 1 приведены размеры частиц белково-дубильных комплексов и вспомогательных материалов, применяемых в производстве пива.

3-я группа – это частицы, которые могут попадать в продукт на стадии розлива. Это могут быть частицы упаковочных материалов,

клея, каплеь смазочного масла и т. п. С диоксидом углерода в пиво могут попасть частицы активированного угля.

4-я группа – это посторонние частицы, которые могут попадать в продукт случайным образом.

5-я группа. Помутнение пива может быть связано с содержанием в нем дрожжей и бактерий, размер которых приведен в табл. 2. Помутнение пива наблюдается при концентрации дрожжей более 10^5 клеток/мл.

Таблица 1

Размер коллоидных частиц и вспомогательных материалов

Частицы	Размеры, мкм
Кизельгур	2–60
Перлит	2–60
Силикагель	5–20
Поливинилполипирролидон (ПВП)	5–400
Агароза	40–300
Белково-дубильные комплексы при обратимом помутнении	0,1–1,0
Белково-дубильные комплексы при необратимом помутнении	1–10

Таблица 2

Размеры микроорганизмов, встречающихся в пиве

Род и вид микроорганизма	Размер клеток, мкм
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (штаммы пивных дрожжей)	5,5–13 × 5,5–10
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (дикие дрожжи)	4,5–1 × 3,5–7,0
Почки дрожжей	Менее 1,0
<i>Saccharomyces pastorianus</i>	6,5–16 × 3,0–4,5
<i>Pediococcus cerevisiae</i>	0,5–1,5
<i>Lactobacillus casei</i>	1,8–5,0 × 0,2–0,4

Для определения коллоидных веществ, которые относятся к первой группе, используется метод окрашивания; для частиц второй группы – метод мембранной фильтрации, третьей – ферментативные методы, четвертой – микрохимические. Для выявления бактерий и дрожжей (пятая группа) – метод микроскопирования и посев на питательные среды. Если имеются сомнения в природе осадков, то проводится их микроскопирование.

1. МЕТОДЫ ОКРАШИВАНИЯ ЧАСТИЦ ОСАДКА

Приборы:

- микроскоп с набором окуляров;
- центрифуга;
- термостат для выдержки проб при температуре 0 °С;
- установка для мембранной фильтрации и фильтры;
- пипетки на 1 см³.

Реактивы:

- 4 %-й этанол;
- 0,5 %-й раствор аммиака.

Красители:

- эозин желтый;
- оранж G;
- тионин;
- раствор йода;
- метиленовый синий;
- эозин.

Материалы:

- мутное пиво, полученное методом искусственного старения;
- каррагенан;
- силикагель;
- кизельгур;
- ПВПП;
- фильтрационный картон;
- ферментные препараты (протеиназа, амилоглюкозидаза, глюканаза);
- дрожжи.

2. МИКРОСКОПИРОВАНИЕ НЕОКРАШЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Микроскопирование неокрашенных препаратов дает предварительную информацию о характере осадка и его количестве. Препараты сначала изучают при малом увеличении (100× или 200×), а затем при большом (400×).

Для приготовления препарата пипеткой берут одну каплю жидкости с частицами осадка и помещают ее на предметное стекло, накрывают покровным стеклом и микроскопируют. При микроскопировании без

окрашивания можно идентифицировать частицы кизельгура (рис. 1), кристаллы оксалатов (рис. 2 и 3), частицы зерновой примеси (рис. 4), пивного камня (рис. 5), битого стекла (рис. 6) и некоторые другие.

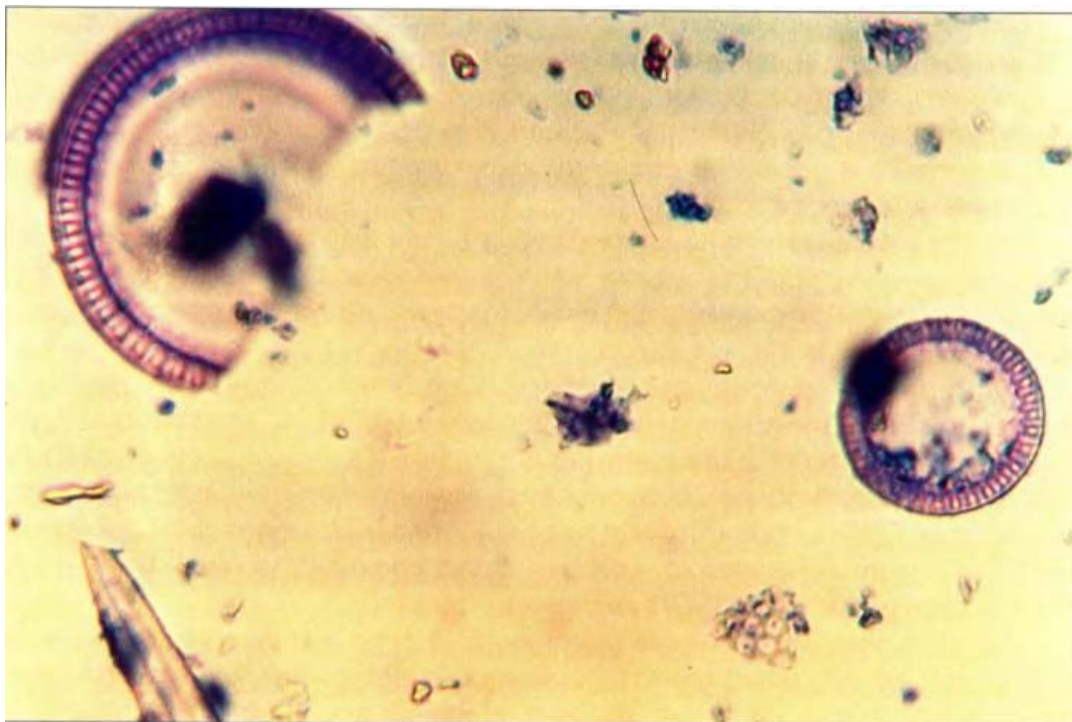


Рис. 1. Частицы грубой фракции кизельгура (увеличение 400×)

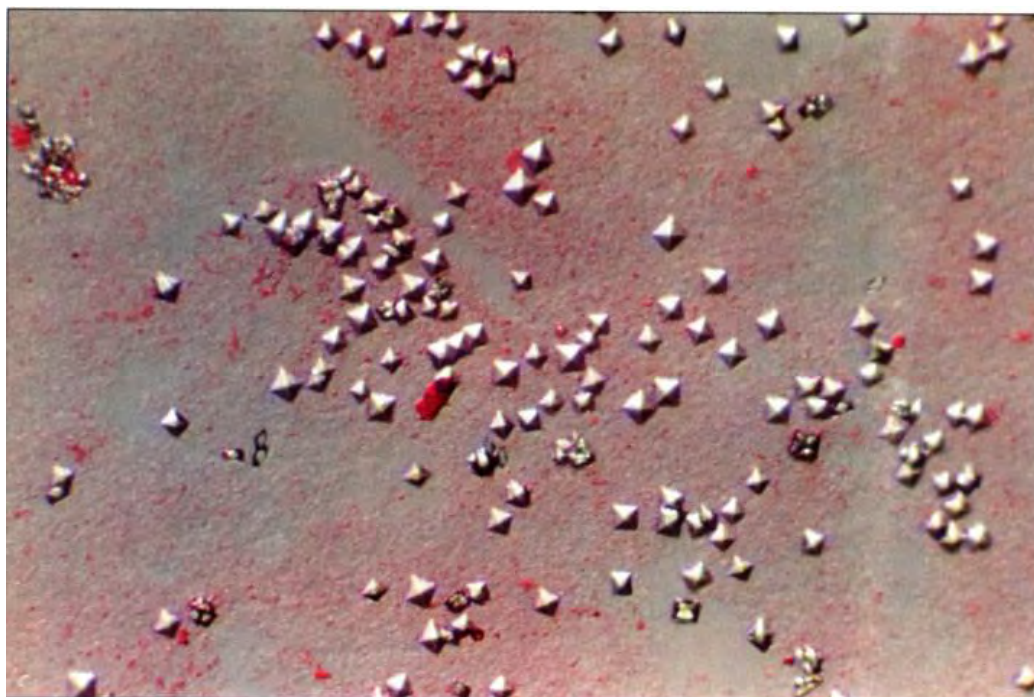


Рис. 2. Кристаллы оксалата (увеличение 100×)

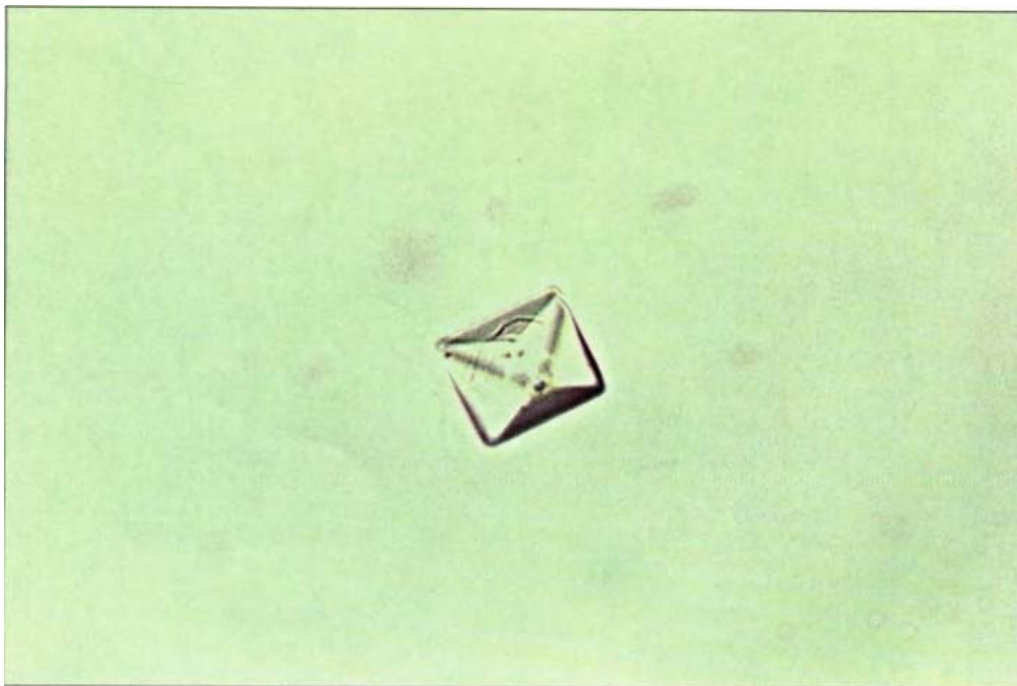


Рис. 3. Кристалл оксалата (увеличение 400×)

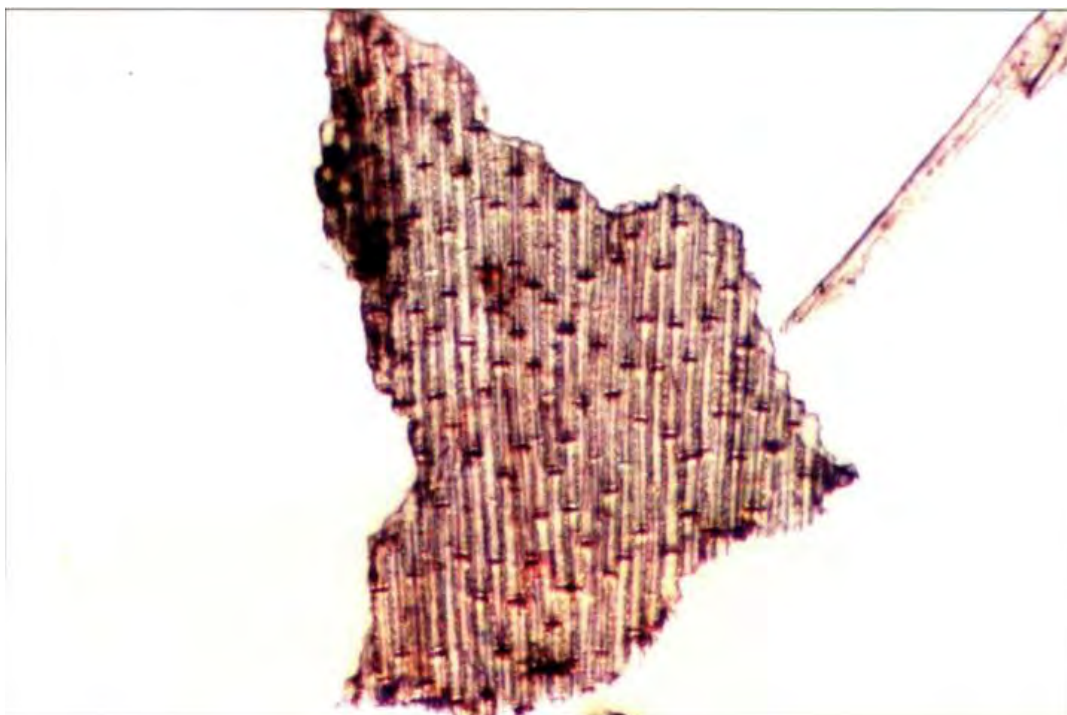


Рис. 4. Частицы зерновой пыли (увеличение 400×)

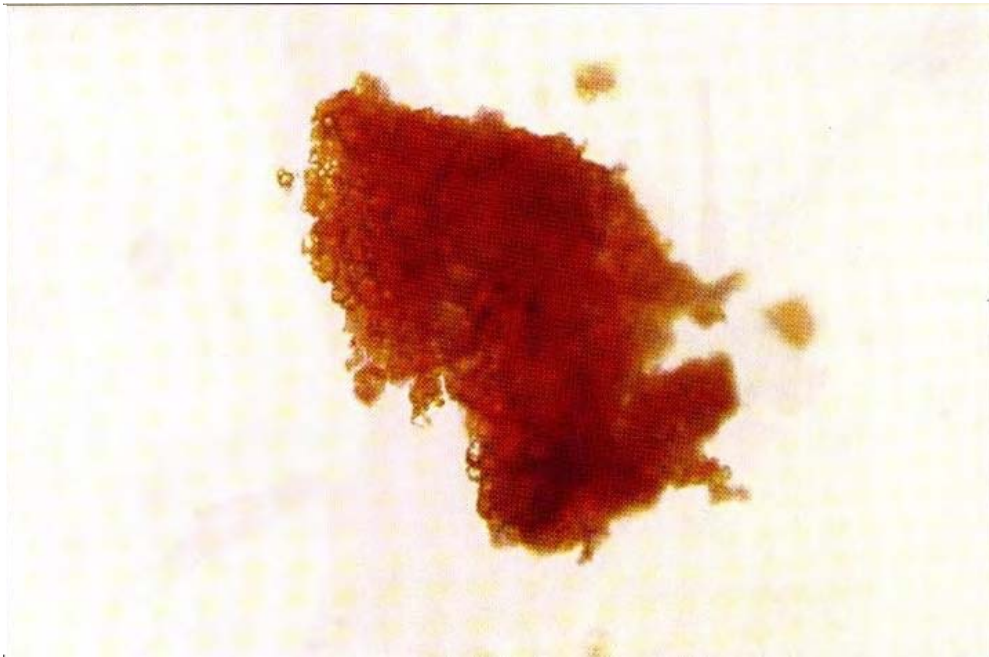


Рис. 5. Частица пивного камня (увеличение 400×)

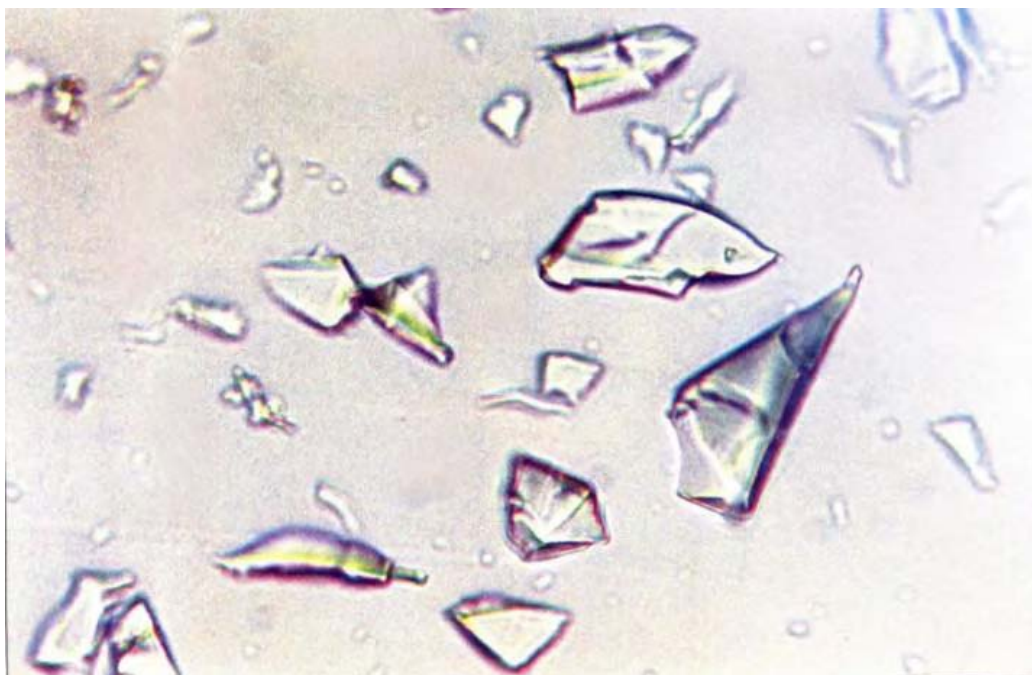


Рис. 6. Частицы битого стекла (увеличение 400×)

3. ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОЛЛОИДОВ С ПОМОЩЬЮ ОКРАШИВАНИЯ СПЕЦИФИЧЕСКИМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Красители по их избирательной способности окрашивать различные вещества делят на:

- красители для окрашивания белковых веществ;
- красители для окрашивания полисахаридов;
- красители для окрашивания частиц адсорбентов.

3.1. Идентификация белков, декстринов и полисахаридов

Идентификация белков

Для выявления белковой природы частиц осадки окрашивают *эозином желтым* (окрашивает белковые частицы в розовый цвет, рис. 7).

Приготовление 0,02 %-го об. раствора эозина

0,02 г эозина растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Используется свежеприготовленный раствор.



Рис. 7. Мелкие частицы белковой природы (увеличение 400×)

Идентификация полисахаридов

Для окрашивания полисахаридов используют следующие красители:

- тионин (окрашивает полисахариды от лилово-сиреневого до фиолетового цвета, рис. 8);
- раствор йода, который окрашивает крахмальные зерна в черный или темно-синий цвет; высокомолекулярные декстрины – в различные оттенки коричневого цвета (рис. 9).

Приготовление раствора тионина.

50 мг тионина растворяют в 25 мл дистиллированной воды. Если краситель растворился не полностью, раствор следует профильтровать.

Приготовление раствора йода.

Из фиксаналя готовят 0,1 н раствор йода и хранят в темной стеклянной бутылке. Перед использованием 0,1 н раствор йода разбавляют дистиллированной водой в соотношении 1:4.

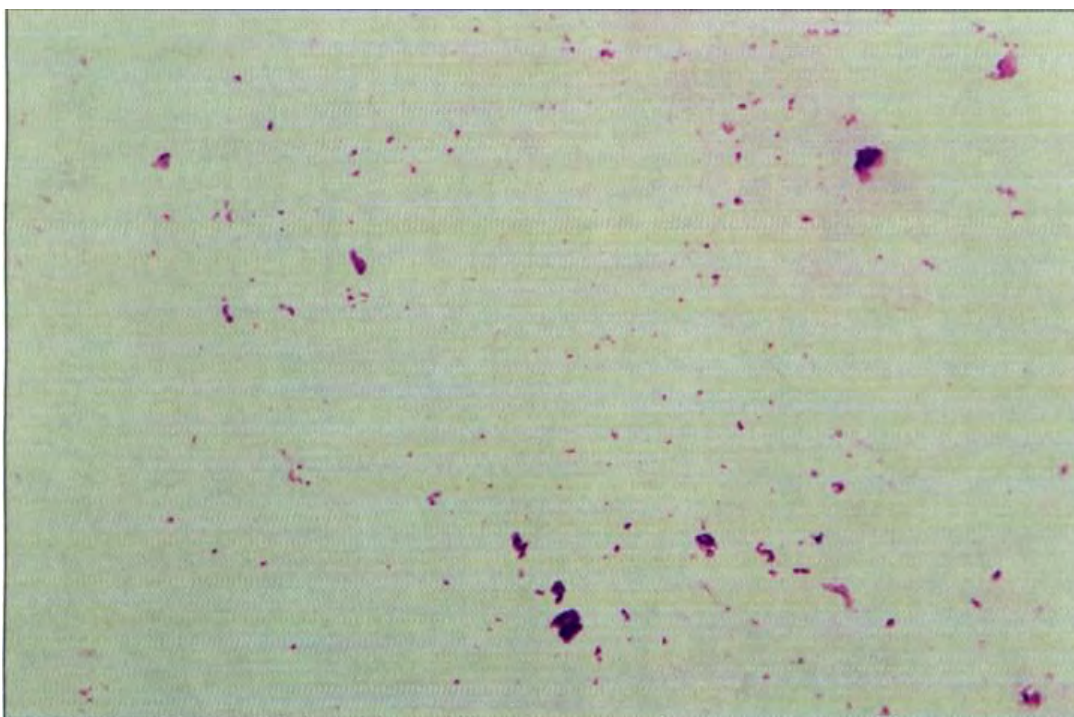


Рис. 8. Мелкие частицы полисахаридов, окрашенных тионином (увеличение 400×)

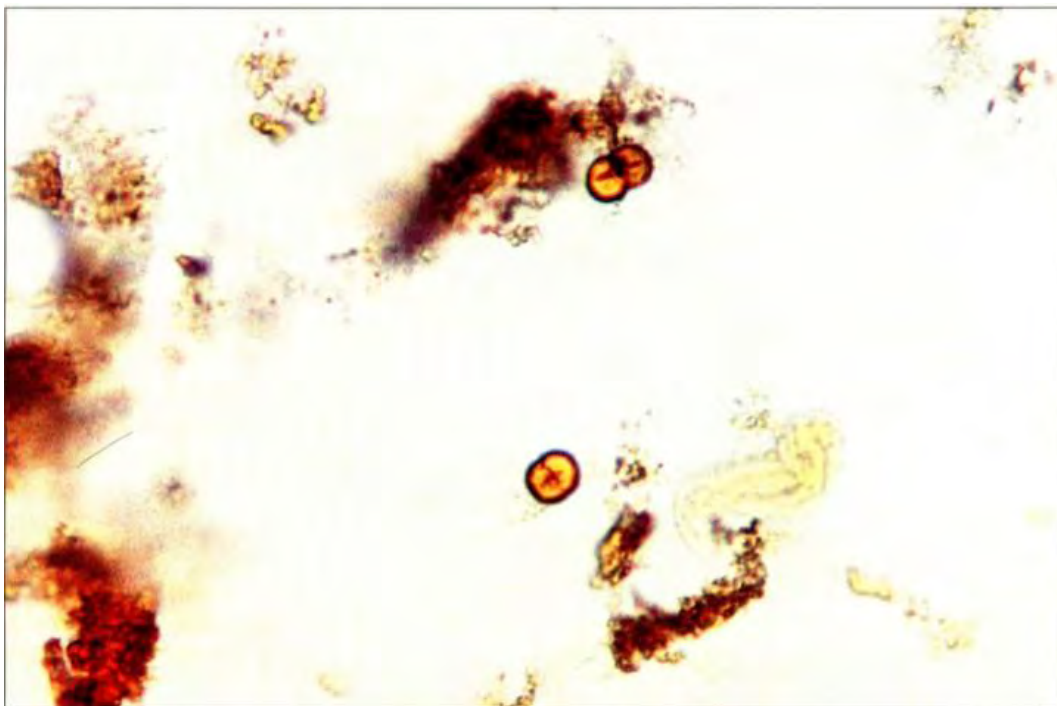


Рис. 9. Декстрины, окрашенные раствором йода (увеличение 400×)

3.2. Идентификация адсорбентов

В пивоварении используют адсорбенты:

- кизельгур;
- силикагель, адсорбирующий белки;
- ПВПП, адсорбирующий полифенолы;
- перлит;
- целлюлозу;
- фильтровальный картон, в состав которого входят волокна целлюлозы.

Идентификация силикагеля

Основным компонентом силикагеля является диоксид кремния (SiO_2). Для окрашивания адсорбентов на основе двуокиси кремния применяют сафранин О и метиленовый синий.

Сафранин окрашивает частицы двуокиси кремния в оранжевый цвет различной интенсивности (рис. 10). Метиленовый синий (0,1 %-й водный раствор метиленовой сини) окрашивает частицы в интенсивный синий цвет (рис. 11).

Приготовление раствора сафранина О.

50 мг сафранина растворяют в 25 мл дистиллированной воды. Используется свежий раствор.

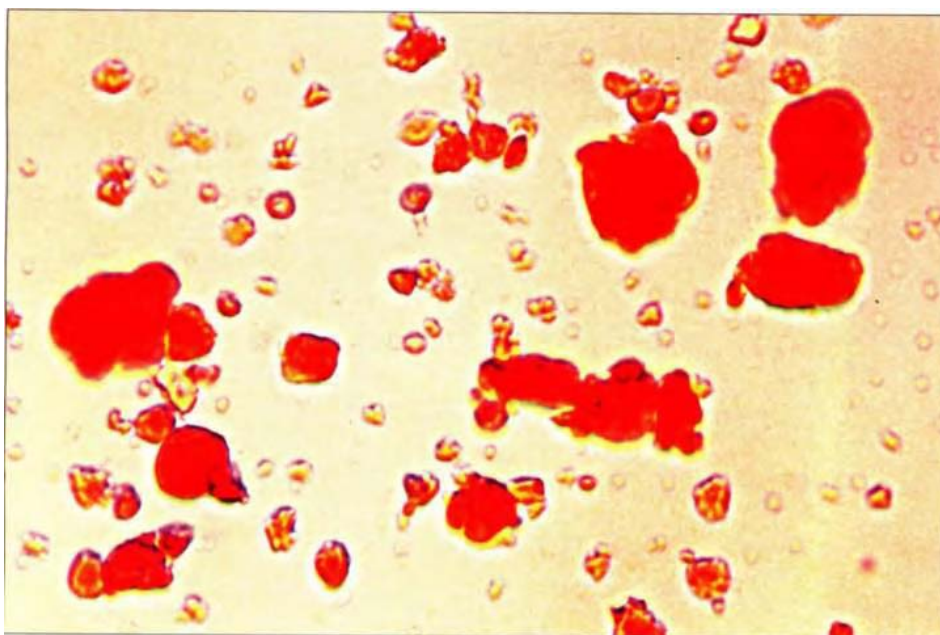


Рис. 10. Частицы силикагеля, окрашенные сафранином
(увеличение 400×)

Приготовление раствора метиленового синего.

25 мг красителя растворяют в 25 мл дистиллированной воды.

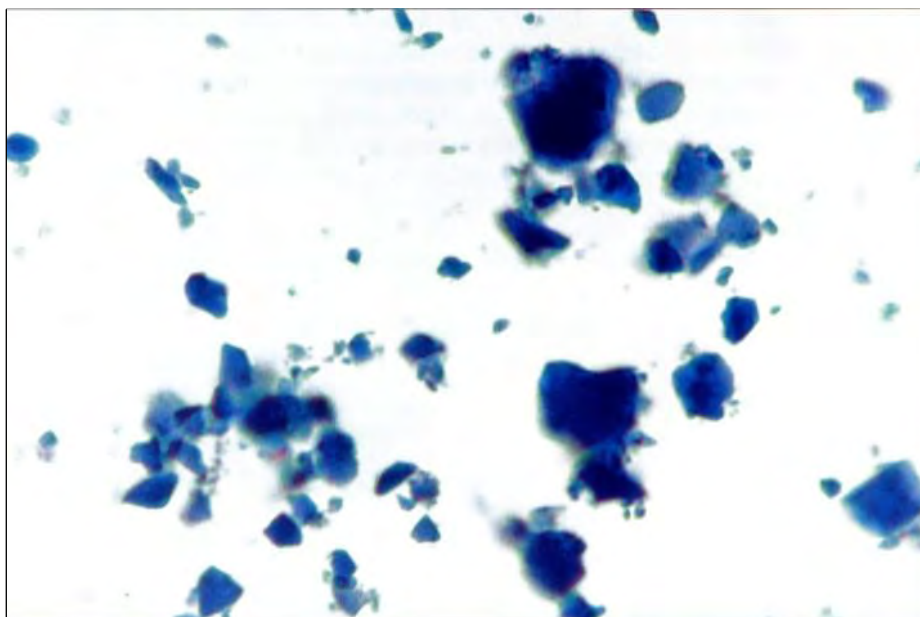


Рис. 11. Частицы силикагеля, окрашенные метиленовой синью
(увеличение 400×)

Идентификация ПВПП

Для идентификации частиц ПВПП используют краситель эозин, который окрашивает данный адсорбент в ярко-розовый цвет (рис. 12). Приготовление раствора эозина см. в разделе 1.3.1.

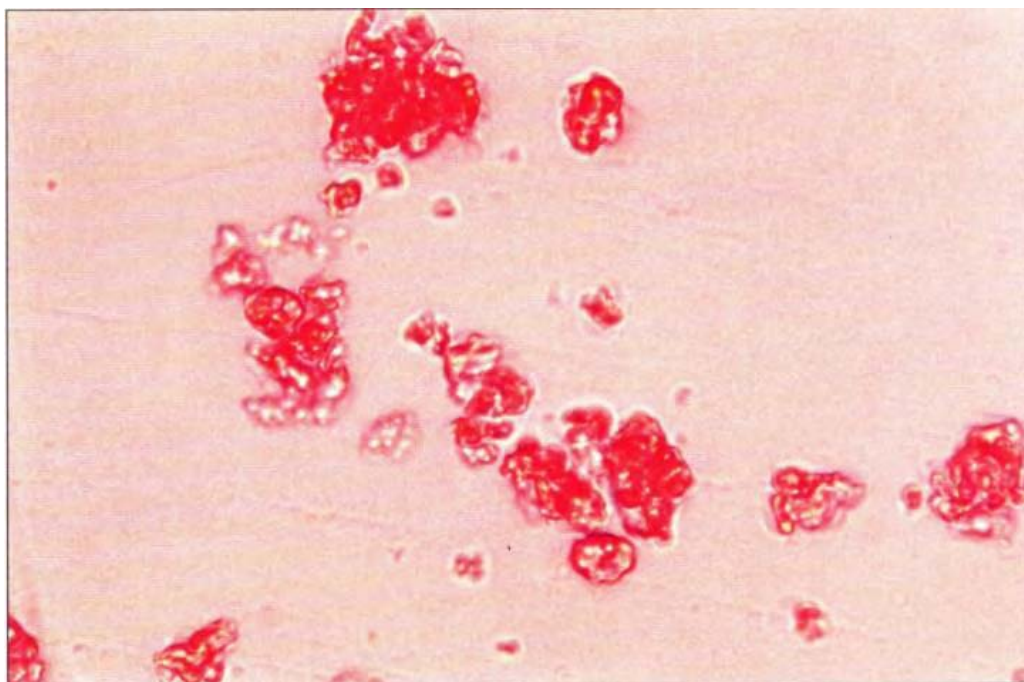


Рис. 12. Частицы ПВПП, окрашенные эзином (увеличение 200×)

Идентификация целлюлозы

Целлюлоза входит в состав опорного картона или первого намывного слоя на сетчатых фильтрах. Целлюлозные волокна окрашиваются метиленовой синью в голубой или синий цвет (рис. 13 и 14).

Приготовление метиленой сини см. в разделе 1.3.1.



Рис. 13. Частицы фильтрационной целлюлозы, окрашенной метиленовой синью

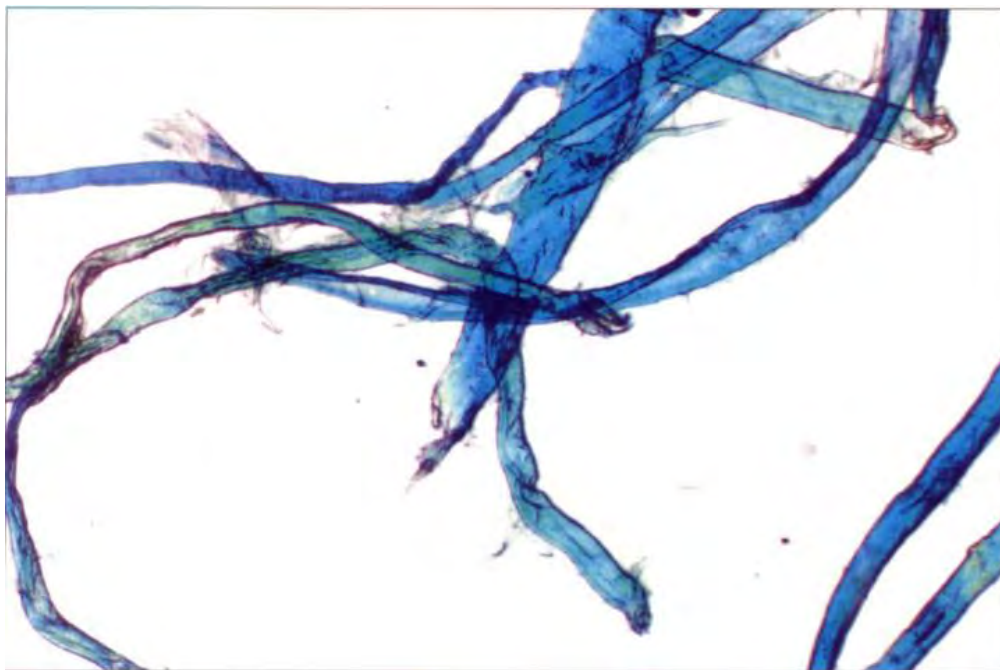


Рис. 14. Нитевидные волокна опорного картона, окрашенные метиленовой синью (увеличение 200×)

Идентификация вспомогательных материалов полисахаридной природы

В пивоварении для повышения коллоидной стойкости пива используются альгинаты (ирландский мох и каррагинан).

Для окрашивания полисахаридов используют тионин (рис. 15) и раствор йода (см. раздел 1.3.1).



Рис. 15. Окрашивание каррагинана тионином (увеличение 400×)

4. ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОЛЛОИДОВ В ПИВЕ

Подготовка пива для анализа.

Бутылку светлого пива помещают в термостат с температурой 60 °С и выдерживают при этой температуре 7 сут. Затем бутылку переносят в ванну со льдом и при 0 °С выдерживают образец 24 ч.

Подготовка проб к анализу.

Перед началом исследования необходимо подготовить пробу. Этот процесс состоит из двух стадий.

Первая стадия: отделение частиц осадка из пива. Перед отделением частиц пиво следует выдержать в холодильнике в течение 12–24 ч. Для исследования природы частиц, определяющих обратимое помутнение, пиво следует выдержать при температуре 0 °С в течение суток.

Для отделения частиц осадка используется центрифугирование пива при числе оборотов от 5 до 6 тыс. об/мин. Частицы холодной мути (обратимое помутнение) отделить от пива путем центрифугирования не всегда возможно. Для этой цели используется метод мембранной фильтрации, однако его применяют редко, так как мелкие частицы могут проникнуть в мембрану и не идентифицироваться.

Вторая стадия: промывка осадка. Осадок промывают для удаления остатков пива 4 %-м раствором этанола, повторно центрифугируют и надосадочную жидкость сливают. Если на предприятии используют кизельгуровую фильтрацию и адсорбенты-стабилизаторы, то для выявления их присутствия часть осадка дополнительно промывают 0,5 %-м раствором аммиака. При этом частицы белковой природы растворяются, а присутствие частиц адсорбентов (силикагеля и ПВПП) можно установить при использовании соответствующих красителей.

Подготовка осадка, выделенного из пива, к окрашиванию при идентификации адсорбентов в пиве.

После того как центрифугированием отделили из пива осадок, его промывают 0,5 %-м раствором аммиака. Для этого к осадку добавляют 2–4 капли раствора аммиака, пробирку встряхивают, быстро добавляют 12,5–25 мл дистиллированной воды и снова отделяют осадок центрифугированием. Надосадочную жидкость сливают, а затем осадок промывают дистиллированной водой второй раз. Таким способом из осадка удаляются белковые вещества.

Исследование осадка

Одну каплю с частицами промытого осадка помещают на предметное стекло и добавляют одну каплю раствора эозина, при этом

окрашивается только ПВПП. Ко второй капле с осадком добавляют одну каплю раствора сафранина или метиленового синего, перемешивают и микроскопируют. Частицы, содержащие глинозем (Al_2O_3), окрашиваются в красный цвет, а частицы силикагеля – в оранжевый.

5. ФЕРМЕНТАТИВНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МУТИ ПИВА

Ферментативные тесты более эффективны при исследовании еще не разлитого в тару пива. Они могут быть использованы при исследовании нефiltroванного пива при недостаточном его осветлении (в ЦКТ, в форфасе).

В этом случае, чтобы установить природу мутеобразующих частиц, пиво с недостаточной прозрачностью обрабатывают различными ферментными препаратами. Для выявления белковой природы осадка используют протеиназу. Для определения β -глюканов в мутное пиво следует добавить глюканазы. Осадок, в состав которого входят α -декстрины, растворится при добавлении амилоглюкозидазы. Для этой цели используют высокие дозировки препаратов.

Снижение уровня мутности пива при внесении того или иного препарата дает информацию о природе мутеобразующих частиц. При этом необходимо определить мутность пива после его обработки каждым из ферментных препаратов.

6. ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА

Результаты, полученные при изучении коллоидных осадков в различных образцах пива, вносятся в табл. 3. На основании полученных данных следует сделать заключение о природе осадка и предложить технологические способы, направленные на повышение коллоидной стойкости пива.

Таблица 3

Окраска коллоидов в пиве

Краситель	Номер образца пива		
	1	2	3
Без окраски			
Раствор йода			
Раствор метиленовой сини			
Раствор сафранина-О			
Эозин			
Тианин			

Лабораторная работа № 2 ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КОЛЛОИДНОЙ СТОЙКОСТИ ПИВА

1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МУТНОСТИ ПИВА

О количестве и размере коллоидных частиц можно судить по мутности, которая выражается в единицах *ЕВС* (табл. 1).

Таблица 1

Мутность сусла и пива на разных стадиях технологического процесса

Продукт	Место отбора пробы	Мутность, ед. <i>ЕВС</i>
Сусло	В начале процесса фильтрования	2–20
	Во время фильтрования	5–50
	В конце процесса фильтрования	5–20
Охмеленное сусло	При осветлении пива в вирпуле	20–300
	После охлаждения	20–200
Концентрат дрожжей	Семенные дрожжи (3–5 млрд клеток/мл)	Более 1000
	Из осадка в конусе ЦКТ	Более 500
	На границе пиво/дрожжи в конусе ЦКТ (концентрация дрожжей около 500 млн клеток/мл)	Около 500
Пиво	В процессе брожения	100–500
	Молодое	20–200
	Перед фильтрацией (концентрация дрожжей около 5 млн клеток/мл)	5–50
	После сепаратора (концентрация дрожжей менее 0,05 млн клеток/мл)	Около 10
	После фильтрования	0,2–0,5
	После розлива (концентрация дрожжей от 10 до 100 клеток/мл)	0,2–0,5
	Состарившееся/окисленное (к концу срока хранения)	До 2,5

Для определения мутности обычно используют специальные приборы либо визуальную оценку пива. Потребительские свойства пива характеризуются прозрачностью, блеском. Прозрачность пива оценивается при угле рассеяния 25° , блеск – по показателю мутности, измеряемому при угле рассеяния света 90° . Блеск пива утрачивается при повышении мутности до 0,6 ед. *ЕВС*. Осадок, представляющий собой мелкие и/или крупнозернистые хлопья, выявляется визуально, показатель мутности при этом превышает 2 ед. *ЕВС*.

1.1. Косвенные методы определения коллоидной стойкости пива с применением нефелометра

В практике пивоварения для измерения мутности используют косвенные методы, предполагающие применение турбидиметра, нефелометра либо их комбинации (табл. 2).

Таблица 2

Характеристика различных типов мутномеров

Характеристика	Тип мутномера		
	Турбидиметр	Нефелометр	Комбинация турбидиметра и нефелометра
Принцип действия	Фотометрический (поглощение в слое анализируемого вещества)	Светорассеяние	Комбинированный
Взаимное расположение источника излучения и детектора	Расположены на одной оси	Расположены под углом 90° друг к другу	Под различными углами к источнику излучения. Количество углов до четырех
Применение	Для контроля работы сепараторов	В основном для анализа «условно» гомогенных систем	Для анализа любых жидких и газообразных сред

О скорости протекания некоторых процессов образования коллоидов можно судить по дзета-потенциалу. От дзета-потенциала зависит скорость коагуляции и величина потенциального энергетического барьера сил отталкивания.

Дзета-потенциал – электрический потенциал, который возникает при движении частиц между адсорбционным слоем ионов, располагающимся на поверхности частиц, и диффузионным слоем ионов противоположного заряда среды, окружающим частицу. Его измерение осуществляют методом микроэлектрофореза и методом определения скорости движения частицы при электрофоретическом рассеянии света.

Дополнить характеристику мутеобразующих частиц пива можно:

– путем получения информации о распределении частиц по размеру;

– установлением их химической природы с помощью метода флуоресцентной цитометрии.

В последнем случае используют красители: для окрашивания белков – флуоресцин изотиоцианат (*FITC*); для окрашивания полифенолов – *Fluostain I*; для выявления оксалатов кальция – *Fura-2*. Метод проточной флуоресцентной цитометрии позволяет определить мелкие частицы; более крупные частицы можно выявить под микроскопом. Для этой цели суспензию фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм.

1.2. Экспресс-методики

Известны простые методы оценки коллоидной стабильности пива, которые позволяют оценить по его стабилизации эффективность проведения технологических операций.

Для оценки эффективности обработки пива силикагелем, направленной для удаления мутеобразующих белков, применяется метод определения количества высокомолекулярных полипептидов, способных реагировать с таннином, – тест «чувствительные белки» (*Sensitive Protein*). В этом случае мутность пива определяется при добавлении 10 мг таннина на 1 л пива и выражается в единицах *EBC* (ед. *EBC*).

Для оценки белковых помутнений широко используется тест «предел осаждения белка сульфатом аммония» (*SASPL*). Этот тест не является достаточно точным, так как не позволяет фракционно разделить белки. Он служит дополнением к тесту «чувствительные белки».

1.3. Прогнозирование коллоидной стойкости пива

Для прогнозирования коллоидной стойкости предлагается тест «7/1», согласно которому пять или шесть бутылок пива помещают в термостат при температуре 40 °С (для непастеризованного пива) или 60 °С (для пастеризованного пива) и выдерживают при этой температуре 7 дней. Затем бутылки переносят в ванну со льдом, где выдерживают их в течение 24 ч при температуре 0 °С, после чего измеряют мутность.

Другой метод предполагает чередование температур 60 и 0 °С (60°/0°). При каждой из этих температур пиво термостатируют в течение 24 ч. Мутность пива измеряют после каждой операции его охлаждения. Измерения проводят до тех пор, пока величина мутности не достигнет 2 ед. *ЕВС*. Один день выдержки при 60 °С соответствует одному месяцу хранения пива без появления мути, а один день при 40 °С – трем неделям хранения. При использовании этого теста при 2–4-дневной выдержке пиво считается хорошим (стойкость более 3 мес). Пиво, которое имеет срок хранения не менее 6 мес, должно соответствовать параметрам, представленным в табл. 3.

Таблица 3

Параметры светлого пива, имеющего стойкость не менее 6 мес

Параметры	Единица измерения	Значения
Чувствительные белки	Мутность, ед. <i>ЕВС</i> при добавлении 10 мг таннина на 1 л пива, не более	0,5
Предел осаждения	Мл насыщенного раствора сульфата аммония/100 мл пива, не менее	23,0
Антоцианогены	Мг/л, не более	85,0
Антоцианогены (при стабилизации пива поливинилполипирролидоном)	Мг/л, не более	50,0
Танноиды	Мг ПВП/л, не более	45
Танноиды (при стабилизации пива поливинилполипирролидоном)	Мг ПВП/л, не более	20
Стойкость пива, определенная методом ускоренного старения (чередование 60°/0°)	Количество циклов до достижения мутности пива 2 ед. <i>ЕВС</i> , не менее	6

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МУТНОСТИ ПИВА НА НЕФЕЛОМЕТРЕ

Мутность пива определяется согласно инструкции по определению общей мутности пива (*Total Haze*) МВИ 56-05-02 «Методика выполнения измерений. Пиво. Определение мутности».

Метод основан на измерении интенсивности рассеянного (нефелометрический метод) излучения. Мутность пива определяют при помощи его сравнения со стандартной суспензией формазина, приготовленной из стандартного образца.

Приготовление суспензии формазина

Для калибровки мутномеров используют суспензии SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и формазиную суспензию. В пивоварении применяют формазиную суспензию, так как ее свойства позволяют работать как с суслом, так и с пивом, не прибегая к двойной калибровке для различных диапазонов частиц. Кроме того, формазинная суспензия обладает высокой стабильностью: ее можно хранить несколько недель. Состав формазинной суспензии приведен в табл. 4.

Таблица 4

Состав формазинной суспензии

Вещества, входящие в суспензию	Концентрация, мас. %	Примечание
Гексаметиленetetрамин (уротропин)	< 10	—
Вода	> 90	—
Полимер формазина $(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2)_n$	< 1	Получается при реакции взаимодействия уротропина $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)$ и сернокислого гидразина $(\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4)$
Формальдегид (CH_2O)	< 0,1	Получается при разложении уротропина

Приборы и посуда:

- мутномер с диапазоном измерения от 0,00 до 100,00 ед. *EBC*, (разрешение 0,01 ед. *EBC*) с красным светофильтром (длина волны 650+30 нм) (*Haffmans VOS ROTA 90/25*);
- мерные колбы емкостью 100 мл;
- стакан вместимостью 250 мл.

Реактивы:

- дистиллированная вода;
- стандартный раствор формазинной суспензии.

Материалы:

- светлое пиво.

Подготовка пробы

В химический стакан вместимостью 250 мл наливают 200 мл пива. Пробу нагревают до 20 °С и отстаивают в течение 10–15 мин для прекращения выделения газа.

Приготовление стандартного раствора формазиновой суспензии для определения мутности и калибровки прибора.

Для калибровки используются стандартные растворы, которые приготавливаются путем разбавления основной формазиновой суспензии. Для приготовления этой суспензии используются два раствора.

1-й раствор. В мерной колбе емкостью 100 мл в дистиллированной воде растворяют 10 г гексаметиленetetрамина и доводят объем до отметки водой.

2-й раствор. В мерную колбу емкостью 100 мл помещают 1 г гидразинсульфата, который растворяется в дистиллированной воде, объем доводят до метки. Раствор можно использовать через 4 ч после приготовления.

Из каждого опытного раствора в стеклянную колбу с притертой пробкой берут одинаковый объем (например, 10 мл), закрывают и оставляют на 24 ч при комнатной температуре для выделения муты. Размер частиц раствора формазина – от 1,8 до 20 мкм.

Разбавлением этой основной формазиновой суспензии дистиллированной водой в соотношении 1:10 получают раствор, мутность которого равна 100 ед. *ЕВС*. Последующим разбавлением этого раствора можно приготовить стандартные растворы с любой величиной единиц *ЕВС*. Основная формазиновая суспензия стабильна 2–3 мес., тогда как разбавленный раствор с величиной 100 ед. *ЕВС* стабилен только одну неделю.

Анализ пива

Для фильтрованного пива с содержанием алкоголя не более 6,0 % об. используют диапазон 0–1; для крепких сортов пива – диапазон 0–2,5; для мутного пива – диапазон 0–10.

Кювету мутномера заполняют дистиллированной водой до ребра цилиндрической части (на высоту 60 ± 2 мм) и устанавливают показания $H_{90} = 0,00$ *ЕВС* и $H_{25} = 0,00$ *ЕВС*; затем кювету мутномера заполняют подготовленным пивом и выполняют измерение.

Обработка результатов

За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений:

$$E_{\text{ср}} = 0,5(E_1 + E_2),$$

где E_1 – значение мутности пива пробы № 1, *EBC*; E_2 – значение мутности пива пробы № 2, *EBC*.

Результат записывают с количеством знаков после запятой, соответствующим количеству знаков после запятой в значении погрешности, указанной в табл. 5.

Результаты измерения мутности пива представляют в виде $(E \pm \Delta)$, *EBC* ($P=0,95$),

где E – среднее значение результатов двух параллельных измерений, *EBC*; Δ – показатель точности результата измерений для соответствующего диапазона.

Погрешность измерения для мутномера с красным светофильтром и длиной волны 650+30 нм находят по табл. 5 в соответствии с диапазоном измерений.

Таблица 5

Погрешности измерения для мутномера

Диапазон измерений мутности, <i>EBC</i>	Границы абсолютной погрешности результатов измерений (при доверительной вероятности 0,95)
0,25 – 1,00	$\pm 0,03$
1,01 – 10,0	$\pm 0,3$
10,1 – 20,0	$\pm 0,6$
20,1 – 40,0	$\pm 1,1$
40,1 – 60,0	$\pm 1,6$
60,1 до 100	$\pm 2,6$

Допускаемое относительное расхождение между результатами параллельных измерений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) не более 3 %.

Для перевода показателей мутности (ед. *EBC*), измеренных при длине волны 650 нм с красным светофильтром в ед. *EBC* и измеренных при длине волны 560 нм с зеленым светофильтром, необходимо пользоваться формулой:

$$\text{Мутность}_{560 \text{ нм}} = \text{Мутность}_{650 \text{ нм}} + ((0,036 \cdot C) - 0,12),$$

где C – значение цвета пива, измеренное в ед. *EBC*.

Эта корреляция используется в диапазоне цвета от 5 до 30 ед. *EBC*.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ БЕЛКОВ

Показатель «чувствительные белки» характеризует содержание высокомолекулярных белков, способных регулировать с таннином – высокомолекулярным фенольным соединением.

Реактивы:

- дистиллированная вода;
- 10 %-я серная кислота;
- 1,6 %-й раствор таннина.

Материалы:

- светлое пиво.

Проведение анализа

В мерную колбу вместимостью 50 мл вносят 2,5 мл суслу и 25–30 мл дистиллированной воды, добавляют последовательно по 5 мл 10 %-й серной кислоты и 1,6 %-й раствор таннина, объем доводят дистиллированной водой до метки. Содержимое переливают в колбу вместимостью 250–300 мл, выдерживают в течение 1 ч при температуре 20 °С и, тщательно перемешав, определяют мутность.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТОЙКОСТИ ПИВА К ОХЛАЖДЕНИЮ

Определение стойкости пива к охлаждению проводится с помощью теста «предел осаждения белка сульфатом аммония». Этот показатель выражается количеством насыщенного раствора сернокислого аммония (см³), которое требуется добавить к 100 см³ исследуемого пива, чтобы вызвать его помутнение.

Приборы и реактивы:

- пробирки диаметром 16 мм и высотой 150 см или колбы емкостью 25–30 см³;
- пипетки вместимостью 1, 2, 10 см³;
- насыщенный раствор сернокислого аммония, который готовят путем растворения 45 г (NH₄)SO₄ в 50–60 см³ дистиллированной воды. Раствор отстаивается и затем фильтруется через складчатый бумажный фильтр.

Проведение анализа.

В ряд пробирок, установленных на штативе, пипеткой вносят по 10 см³ исследуемого пива и добавляют возрастающие объемы насыщенного раствора сернистого аммония, начиная с 0,5–0,6 см³ для нестабилизированного и с 1,0–1,2 см³ для стабилизированного пива. Объем сульфата аммония увеличивают на 0,1 см³ в каждую следующую в ряду пробирку. Содержимое пробирок перемешивают и оставляют при комнатной температуре на 15–20 мин. Затем определяют пробирку с наименьшим количеством сульфата аммония, вызвавшего помутнение пива.

Предел осаждения сульфата аммония на 100 см³ пива вычисляют по формуле

$$x = 10 \cdot V,$$

где V – объем сульфата аммония (см³), вызвавшего помутнение пива.

Нормативное значение составляет 10–15 см³ сульфата аммония на 100 см³ для нестабилизированного пива и более 15 см³ сульфата аммония на 100 см³ для стабилизированного пива.

4.1. Методика МЕВАК для стабилизированного пива

Приборы и реактивы:

- шейкер для удаления диоксида углерода из пива;
- колбы вместимостью 100 см³;
- бюретка;
- насыщенный раствор сульфата аммония.

Материалы:

- пиво светлое.

Проведение анализа

Пиво (20 см³) освобождают от диоксида углерода на шейкере, помещают в колбу вместимостью 100 см³, титруют из бюретки при перемешивании раствором сульфата аммония до появления опалесценции.

Предел осаждения сульфата аммония на 100 см³ пива вычисляют по формуле

$$x = 10 \cdot V,$$

где V – объем сульфата аммония (см³), вызвавшего помутнение пива.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТОЙКОСТИ ПИВА МЕТОДОМ УСКОРЕННОГО СОСТАРИВАНИЯ

Коллоидная стойкость пива – это время, по истечении которого образуется осадок коллоидной природы. Коллоидная стойкость определяется путем выдержки пива в термостате при температуре 20 °С и занимает длительный период времени. Для ускорения процесса образования коллоидов с целью прогнозирования стойкости пива используют методы ускоренного старения, в частности, один из методов, предложенный аналитической комиссией стран центральной Европы (*МЕВАК*).

Цель работы: определить стойкость пива методом ускоренного старения.

Приборы:

- нефелометр (мутномер, турбидиметр);
- термостат, позволяющий поддерживать температуру $60 \pm 0,5$ °С и $0 \pm 0,5$ °С.

Материалы:

- светлое пиво.

Проведение испытаний

В трех образцах пива одной партии измеряют мутность при температуре 20 °С. Образцы выдерживают в термостате при температуре 60 °С в течение 24 ч. Затем образцы охлаждают до комнатной температуры и ставят их в термостат на 24 ч при температуре 0 °С.

Мутность пива измеряют при температуре 0 °С и выражают в формазинowych единицах (ед. мутности) *ЕВС*. Показания прибора записывают с точностью до десятых долей. Расхождение между параллельными значениями в образцах одной партии пива не должно превышать 0,2 ед. мутности *ЕВС*. Далее образцы нагревают до комнатной температуры и ставят в термостат при температуре 60 °С. Цикл нагрев–охлаждение повторяют до тех пор, пока среднее значение мутности не превысит 2,0 *ЕВС* или не будет наблюдаться опалесценция. Один цикл нагревания соответствует одному месяцу хранения пива.

Для более точных результатов проводят исследования с целью определения коэффициента пересчета *K*.

Для этого те же образцы пива, которые подвергались ускоренному старению, оставляют на хранение при нормальных условиях (в термостате при 20 °С). Через определенные промежутки времени

(например, через две недели) образцы выдерживают при температуре 0 °С в течение 24 ч и измеряют мутность. Процесс повторяют до тех пор, пока мутность не превысит 2,0 ед. мутности *ЕВС*.

Расчет коэффициента пересчета (*K*):

$$K = N / M,$$

где *N* – количество суток, которое выдержал образец пива при температуре 20 °С; *M* – количество циклов нагрев–охлаждение, которое выдержал образец пива той же партии при температуре 60 °С.

Время (в сутках), в течение которого данная партия пива сохраняет прозрачность, находят умножением коэффициента пересчета на количество циклов нагрев–охлаждение, в течение которых среднее значение мутности образца не превысило 2,0 ед. мутности *ЕВС*.

При потребности точного определения срока годности пива его необходимо выдерживать 3 или 6 мес при температуре 20 °С.

6. ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА

Результаты, полученные при оценке образцов пива по методам, приведенным в разд. 1–4, внести в табл. 6. и сравнить со значениями, рекомендуемыми для пива, срок хранения которого составляет не менее 6 мес. Сделать прогноз о длительности хранения пива без изменения его мутности. Предложить способы повышения коллоидной стойкости.

Таблица 6

Параметры светлого пива

Параметры	Единица измерения	Рекомендуемое значение для пива длительностью хранения 6 мес	Результаты исследований
Чувствительные белки	Мутность, ед. <i>ЕВС</i> при добавлении 10 мг таннина на 1 л пива, не более	0,5	
Предел осаждения	Мл насыщенного раствора сульфата аммония/100 мл пива, не менее	23,0	
Стойкость пива, определенная методом ускоренного старения (чередование 60°/0°)	Количество циклов до достижения мутности пива 2 ед. <i>ЕВС</i> , не менее	6	

Лабораторная работа № 3

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КИЗЕЛЬГУРА РАЗНЫХ МАРОК

Кизельгуры получают из диатомита, который представляет собой скелетные остатки одноклеточных организмов – микроскопических водорослей диатомов. Эти водоросли обладают уникальной способностью экстрагировать двуокись кремния из воды для создания своей скелетной структуры. Когда диатомы умирают, их скелеты осаждаются и образуют залежи диатомитов. Сырой диатомит содержит примеси песка и грунта, поэтому он подвергается специальной обработке. От органических веществ его освобождают, обжигая при температуре от 600 до 700 °С. Песок удаляется воздушной сепарацией. Некоторые диатомиты с помощью плавки следует освобождать от алюминиевых примесей или очищать химическими средствами. Далее сырье проходит обработку путем измельчения, кальцинирования и воздушного разделения для получения готового, практически инертного по отношению к пиву фильтрующего материала, который фактически является чистым диоксидом кремния.

Химически чистый диатомит – это гидратированный кремнезем ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), который носит название кизельгур. Внешне он выглядит как мягкий порошкообразный минерал, похожий на мел, белого, серого, кремового или розового цвета без запаха. Размер и форма частиц кизельгура зависят от происхождения диатомита (приморский или континентальный) и способа обработки. Различают следующие марки кизельгура: тонкие (полирующие), средние и грубые. На рис. 1 показаны частицы кизельгура при увеличении в 1000 раз.

Химический состав кизельгура

Главным компонентом кизельгура является диоксид кремния, массовая доля которого превышает 80 %. Основные отличия касаются содержания в нем окисей железа, алюминия, титана, кальция, магния и щелочных металлов. В табл. 1 приведены данные по химическому составу различных марок кизельгура фирмы *Celite*.

Важным свойством фильтровального материала является его инертность к фильтруемому пиву, так как растворимые вещества могут повлиять на его вкус. Допускается содержание экстрагируемых водой веществ не более 1 %.

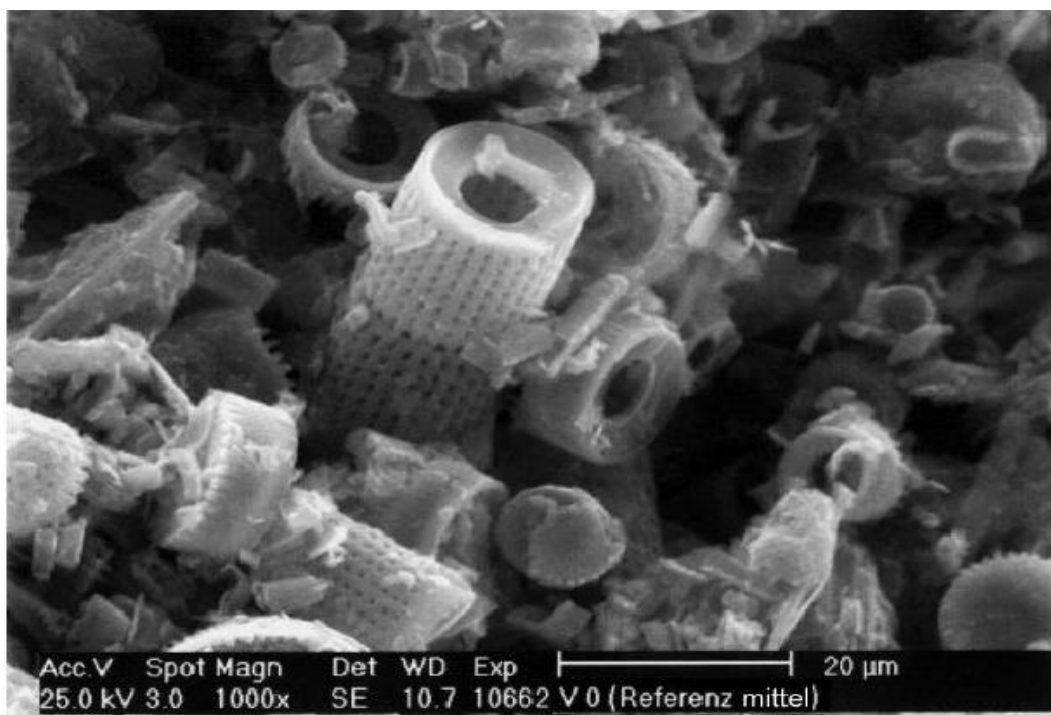


Рис. 1. Частицы кизельгура под микроскопом (увеличение 1000 ×)

В табл. 2 приведены сведения о влиянии отдельных компонентов кизельгура на качество пива.

Таблица 1

Химический состав различных марок кизельгура (массовая доля, %)

Химическое соединение	Марки кизельгура		
	<i>FC</i> (тонкий)	<i>SSC</i> (среднетонкий)	<i>HSC</i> (грубый)
SiO ₂	86,2	90,6	88,9
Fe ₂ O ₃	1,5	1,6	1,4
Al ₂ O ₃	3,7	4,2	4,0
MgO	0,6	0,6	0,6
CaO	0,5	0,4	0,5
Na ₂ O+K ₂ O	1,2	1,0	3,4

Таблица 2

Влияние кизельгура на качество пива

Химическое соединение	Влияние на качество пива	Допустимое значение, %
Fe_2O_3	Отрицательно сказывается на вкусе, цвете пива и его коллоидной стабильности	Менее 2
MgO	Окрашивает фильтровальный материал	—
Al_2O_3	Снижает фильтрационные свойства фильтровального материала	4–5
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	Повышает величину pH пива	

Физические свойства кизельгура

Основными свойствами кизельгура являются:

- проницаемость;
- объем во влажном состоянии;
- объемно-насыпная масса;
- гранулометрический состав.

Одним из важнейших показателей, характеризующих фильтрационные свойства кизельгура, является проницаемость фильтровального материала, которая определяется в единицах Дарси.

Фильтровальный материал будет иметь проницаемость в 1 ед. Дарси, если слой из этого материала толщиной 1 см и площадью 1 см^2 при давлении 0,098 Мпа за 1 с пропускает 1 мл жидкости вязкостью 10 Па·с. В табл. 3 приведены сведения о значениях показателя проницаемости для некоторых марок кизельгура.

Таблица 3

Проницаемость различных марок кизельгура

Марки кизельгура	Проницаемость, ед. Дарси
Грубый	0,9–2,0
Средний	0,3–0,4
Среднетонкий	0,07–0,22
Тонкий	0,030–0,044

Объемная масса определяет расход кизельгура на фильтрование пива: чем меньше объемная масса влажного кизельгура, тем меньше расход кизельгура. Эта величина колеблется в пределах от 250 до 400 кг/м³.

Объемно-насыпная масса кизельгуров не должна превышать 200 кг/м³. Увеличение этого показателя свидетельствует о наличии в фильтровальном материале большого количества тяжелых частиц, которые оседают на дно дозатора или в нижних частях фильтра, в процессе фильтрования они не участвуют, вследствие чего наблюдается увеличение расхода материала.

Гранулометрический состав характеризует массовую долю частиц, разделенных на фракции по их величине (табл. 4). Размер частиц выражают эквивалентным диаметром, который соответствовал бы шару с таким объемом, какой имеет частица. Размер частиц по фракциям и их процентный состав вычисляются по суммарной кривой зернистости. Имеется определенная зависимость между гранулометрическим составом и пропускной способностью. Чем больше кривая смещена в сторону грубых частиц, тем выше пропускная способность. В табл. 5 приведены физико-химические показатели различных марок кизельгура.

Таблица 4

Гранулометрический состав различных марок кизельгура

Марка кизельгура	Массовая доля частиц (в %) при эквивалентном диаметре, мкм						
	0–2	2–6	6–10	10–20	20–40	40–60	Более 60
Тонкий	22	42	17,5	11	4,5	3,0	0
Средний	10	41	25	15	4,5	4,5	0
Грубый	4	25	26	30	11	4	0

Таблица 5

Физико-химические показатели кизельгуров (ТУ 9184-004-23063799–98)

Показатели	Марки кизельгура		
	Грубый	Средний	Тонкий
Влажность, %	1	4	4
рН водной вытяжки	9–10	5,5–7,5	5,5–7,5
Массовая доля водорастворимых веществ, % не более	1	1	1
Содержание частиц с размером не более 5 мкм, % не более	10	50	50
Коэффициент проницаемости (ед. Дарси)	0,04	0,22	1,0
Плотность, кг/м ³	2,33	2,25	2,25
Водопроницаемость, л/м ² мин (пропускная способность)	700	430	140

1. ВЛИЯНИЕ КИЗЕЛЬГУРА НА ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИВА

Цель работы: определение влияния кизельгура на вкус, запах, цветность пива и величину pH.

1.1. Определение цвета кизельгура

Цветовые оттенки типичны для некоторых видов кизельгуров и могут служить для ориентировочной идентификации.

Материалы:

- темная бумага;
- образцы известных марок кизельгура;
- исследуемые образцы.

Методика определения

Для определения цвета на темной бумаге раскладывают исследуемый образец и сравнивают его с известным образцом или стандартом. По интенсивности окраски можно судить также о содержании примесей (оксиды железа).

1.2. Влияние на цвет и вкус пива

Материалы:

- кизельгур разных марок;
- пиво светлое (12 % СВ);
- бумажные фильтры.

Приборы и посуда:

- фотоэлектроколориметр;
- прозрачные бутылки (4 шт.) вместимостью 500 см³;
- pH-метр.

Методика определения

В одну из двух бутылок по ГОСТ 10117 вместимостью 500 см³ всыпают 5 г кизельгура. Обе бутылки наполняют светлым пивом. Вторая бутылка (без кизельгура) – контрольная.

Бутылку с кизельгуром встряхивают, чем достигается равномерное распределение кизельгура в пиве. Затем бутылку ставят на три часа при комнатной температуре, после чего бутылку встряхивают еще раз, чтобы кизельгур смешался с пивом, и оставляют до следующего дня. На следующий день осторожно сливают пиво. Опытное пиво сравнивают с контрольным образцом и определяют органолептические изменения или их отсутствие во вкусе и запахе. Затем пиво фильтруют, освобождают от углекислоты и определяют цветность.

Определение цветности пива

Перед определением цветности пиво тщательно фильтруют через двойной бумажный фильтр и измеряют оптическую плотность фильтрата на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром, максимум светопропускания которого находится при длине волны 540–545 нм.

Цветность пива (цв.) выражают в см³ 0,1 н раствора йода (цв. ед.). Для этого величину измеренной оптической плотности D подставляют в формулу

$$\text{Цв.} = D/0,075 \cdot V,$$

где 0,075 – коэффициент пересчета оптической плотности в см³ 0,1 н раствора йода; V – толщина кюветы.

1.3. Определение pH в экстракте пива

Материалы:

- кизельгур разных марок;
- пиво светлое (12 % СВ).

Приборы и посуда:

- pH-метр;
- бутылки с кронен-пробками (4 шт.).

Методика определения

В бутылку с кронен-пробкой вносится 2,5 г кизельгура и заливается 0,5 л пива, закрытую бутылку оставляют на 24 ч при комнатной температуре. По истечении этого времени пиво осторожно сли-

вается и на рН-метре измеряется величина рН. Одновременно измеряется и стандартный образец. Изменение рН на 0,1 для практики не играет роли.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ КИЗЕЛЬГУРА

Цель анализа: установление правильности хранения кизельгура.

Приборы и посуда:

- бюкс;
- эксикатор;
- шкаф сушильный;
- термометр с пределами измерения от 0 до 200 °С и ценой деления 1 °С;
- весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом измерения 200 г и ценой деления не более 0,1 мг.

Методика определения

Около 5 г кизельгура в предварительно высушенном до постоянной массы стаканчике помещают на три часа в сушильный шкаф, в котором поддерживается постоянная температура 105–110 °С. Стаканчик должен быть открыт, а крышка должна лежать в шкафу рядом с ним. По истечении трех часов стаканчик вынимают из шкафа и под неплотно закрытой крышкой охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры. После этого стаканчик взвешивают на весах с точностью до 0,001 г, предварительно плотно закрыв крышкой.

Для проверки постоянной массы проводят повторное высушивание навески в течение 30 мин.

Массовую долю влаги (влажность) в процентах вычисляют по формуле

$$M_B = (A - B)/(A - C)100,$$

где A – масса стаканчика с навеской до высушивания, г; B – масса стаканчика с навеской после высушивания, г; C – масса пустого стаканчика, г.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ, ЭКСТРАГИРУЕМЫХ ВОДОЙ

Приборы и посуда:

- весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой деления не менее 0,1 мг;
- эксикатор;
- шкаф сушильный;
- чашка фарфоровая;
- бумага фильтровальная лабораторная.

3.1. Определение экстрагируемых водой веществ

Метод 1

10 г высушенного до постоянной массы кизельгура суспензируют в 100 мл дистиллированной воды и время от времени перемешивают. По истечении двух часов данную суспензию фильтруют через бумажные фильтры до полного осветления. Фильтрат помещают в фарфоровую чашку и выпаривают досуха. Осадок высушивают до постоянной массы при температуре 105 °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Обработка результатов

Массовую долю водорастворимых веществ X (в процентах) определяют по формуле

$$X = (Q_1 - Q_2) 100 / Q,$$

где Q – масса навески кизельгура, г; Q_1 – масса фарфоровой чашки с осадком, г; Q_2 – масса пустой фарфоровой чашки, г.

Метод 2

Навеску кизельгура массой 2 г, взвешенную на аналитических весах и высушенную в течение 4 ч при температуре 107 °С до постоянной массы, перемешивают в 100 мл кипящей дистиллированной воды и спустя 5 мин фильтруют через стеклянный фильтр 1G4. Остаток высушивается в течение 4 ч при температуре 107 °С и взвешивается.

Обработка результатов

Содержание веществ (L), экстрагируемых водой:

$$L = 100(G_S - G_{SL})/G_N = [G_N(100 - M_B) - 1000 G_{SL}]/G_N,$$

где L – содержание выщелачиваемых водой веществ, %; M_B – содержание воды в кизельгуре, г; $G_S = G_N(100 - M_B)/100$ – масса сухого остатка образца, г; G_{SL} – масса образца после экстрагирования водой и просушивания, г; G_N – навеска образца, г.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ КИЗЕЛЬГУРА

Приборы:

- пикнометр ПТ-50;
- эксикатор по ГОСТ 25336;
- шкаф сушильный;
- термометры с пределами измерения от 0 до 50 °С и ценой деления 0,1 °С;
- весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом измерения 200 г и ценой деления не более 0,1 мг;
- термометр с пределами измерения от 0 до 105 °С и ценой деления 0,5 °С;
- баня водяная.

Методика определения

В чистый, высушенный до постоянной массы и тарированный на весах пикнометр вместимостью 50 см³ всыпают 1,5–2,0 г кизельгура.

После измерения массы навески кизельгура в пикнометр наливают небольшими порциями дистиллированную воду до 2/3 его вместимости. Для удаления воздуха из кизельгура пикнометр помещают в водяную баню с температурой воды 60–65 °С, время от времени содержимое пикнометра слегка взбалтывают. После удаления пузырьков воздуха пикнометр доливают водой почти до метки и 0,5 ч выдерживают в водяной бане при температуре 20 °С. После охлаждения до 20 °С объем жидкости в пикнометре доводят точно до метки, осушают поверхность и взвешивают на весах с точностью до 0,0001 г.

Обработка результатов

Плотность кизельгура (Π) определяют по формуле

$$\Pi = [M \cdot \rho - (m_2 - m_1)D] / [M - (m_2 - m_1)],$$

где M – масса кизельгура, г; m_1 – масса пикнометра с дистиллированной водой при температуре 20 °С; m_2 – масса пикнометра с дистиллированной водой и кизельгуром при температуре 20 °С; D – плотность воздуха, равная 0,0012 г/см³; ρ – плотность дистиллированной воды при температуре 20 °С, равная 1,0 г/см³.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМНО-НАСЫПНОЙ МАССЫ КИЗЕЛЬГУРА

Приборы и посуда:

- сосуд цилиндрической формы высотой и диаметром около 10 см;
- весы лабораторные общего назначения (класс точности 3);
- воронка типа В по ГОСТ 25336 или полиэтиленовая бутылка вместимостью 1 л со срезанным дном;
- штатив и линейка.

Методика определения

Кизельгур насыпают в сосуд через конусообразную воронку, установленную на штативе с таким расчетом, чтобы конец трубки воронки находился на высоте 5 см от края сосуда. Цилиндр заполняют с горкой, а затем излишек кизельгура осторожно снимают ребром линейки, не допуская уплотнения продукта, затем его взвешивают на технических весах с точностью до 0,05 г.

Обработка результатов

Объемно-насыпная масса кизельгура P определяется по формуле

$$P = G_1 - G_2/V,$$

где P – насыпная масса, кг/м³ (г/см³); G_1 – масса сосуда с кизельгуром, г; G_2 – масса пустого сосуда, г; V – вместимость сосуда, см³ (определяется взвешиванием резервуара, наполненного водой).

Определение проводят трижды. За окончательный результат принимают среднее арифметическое трех определений.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

Приборы и посуда:

- pH-метр с интервалом измерения pH от минус 1 до плюс 14 с ценой деления 0,05;
- весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой деления не менее 0,1 мг;
- бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026;
- часовое стекло;
- стакан вместимостью 200 мл.

Проведение испытания

В стеклянный стакан, содержащий 100 мл дистиллированной воды, всыпают 10 г кизельгура и кипятят в течение 10 мин, прикрыв стакан часовым стеклом. После кипячения содержимое стакана фильтруют через бумажный фильтр, фильтрат охлаждают до 20 °С и определяют pH с помощью pH-метра.

Обработка результатов

За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ

Приборы:

- шкаф сушильный;
- весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой деления не менее 0,1 мг;
- набор сит с ячейками 100×100 мкм.

Проведение испытания и обработка результатов

Навеску массой 25 или 50 г высушенного до постоянной массы кизельгура просеивают через сито № 0,1. Остаток на сите взвешивают и определяют в процентах массовую долю частиц размером более 100 мкм относительно массы испытуемой навески.

8. ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА

В отчете должны быть отражены все этапы исследования влияния кизельгуров на органолептические свойства пива, а также физико-химические данные кизельгура. Полученные результаты внести в табл. 6 и 7.

Таблица 6

Влияние кизельгура на органолептические свойства пива

Показатель	Значения показателя в пиве	
	до внесения кизельгура	после внесения кизельгура
Вкус		
Цвет, ед		
pH		

Таблица 7

Физико-химические показатели кизельгура

Показатели	Значения показателей		
	Рекомендуемое	Образец кизельгура № 1	Образец кизельгура № 2
Массовая доля влаги, % не более	1–4		
pH водной вытяжки	6,0–8,0		
Плотность кизельгура, г/см ³	350 грубый; 370–400 – средний; 380–450 – тонкий		
Объемно-насыпная масса, кг/м ³	Менее 200		
Объем во влажном состоянии, кг/м ³	250–390		
Дополнительные сведения			
Дисперсность, остаток на сите № 0,1, %	Не более 6		
Массовая доля водорастворимых веществ, %	Не более 1,0		

Заключение. В результате проведения лабораторной работы должны быть указаны соответствие кизельгура показателям качества и обоснование режима намывки кизельгура при фильтровании светлого пива с массовой долей сухих веществ 12 %.

Лабораторная работа № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПИВА

Антиоксиданты (антиокислители) – ингибиторы окисления, природные или синтетические вещества, способные тормозить окисление. В перечне ЕС этот класс пищевых добавок обозначен номерами в интервале от E300 до E324.

Методы определения антиоксидантной активности (АОА) различаются между собой по типу источника окисления, окисляемых соединений и способу измерения окисленных соединений. При этом выделяют три типа методов в зависимости от вида регистрирования процесса, основанные на потреблении O_2 , образовании продуктов окисления, поглощении (связывании) свободных радикалов. Большая часть методов основана на принципах прямого или косвенного измерения скорости или полноты реакции взаимодействия антиоксидантов с соответствующими реагентами в моделируемых средах. На рис. 1 приведена классификация методов измерения антиоксидантной активности по способу измерения.

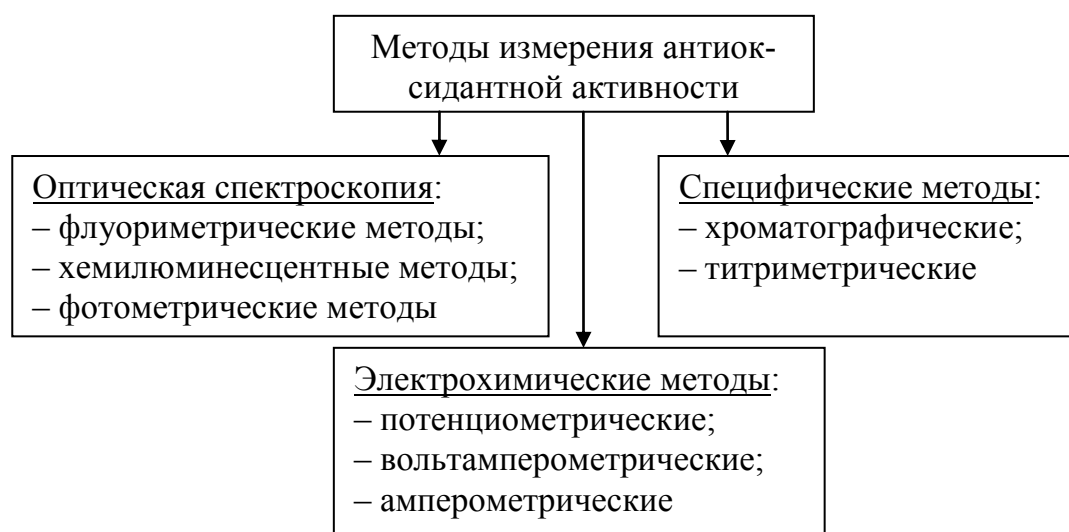


Рис. 1. Методы определения антиоксидантной активности (АОА)

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ РАСТВОРОВ ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Основными процессами, обеспечивающими жизнедеятельность любого организма, являются окислительно-восстановительные реакции, т. е. реакции, связанные с передачей или присоединением электронов.

Во время окислительных или восстановительных реакций изменяется электрический потенциал окисляемого или восстанавливаемого вещества: одно вещество, отдавая свои электроны и заряжаясь положительно, окисляется, другое, приобретая электроны и заряжаясь отрицательно, восстанавливается. Разность электрических потенциалов между ними и есть окислительно-восстановительный потенциал (ОВП).

Окислительно-восстановительный потенциал является мерой химической активности элементов или их соединений в обратимых химических процессах, связанных с изменением заряда ионов в растворах. ОВП, называемый также редокс-потенциал (от английского *RedOx* – *Reduction/Oxidation*), характеризует степень активности электронов в окислительно-восстановительных реакциях, т. е. реакциях, связанных с присоединением или передачей электронов. При измерениях (в электрохимии) величина этой разности обозначается как Eh и выражается в милливольтках. Чем выше концентрация компонентов, способных к окислению, к концентрации компонентов, могущих восстанавливаться, тем выше показатель редокс-потенциала. Такие вещества, как кислород и хлор, стремятся к принятию электронов и имеют высокий электрический потенциал, следовательно, окислителем может быть не только кислород, но и другие вещества (в частности, хлор), а вещества типа водорода, наоборот, охотно отдают электроны и имеют низкий электрический потенциал. Наибольшей окислительной способностью обладает кислород, а восстановительной – водород, но между ними располагаются и другие вещества, присутствующие в воде и менее интенсивно выполняющие роль либо окислителей, либо восстановителей. Значение окислительно-восстановительного потенциала для каждой окислительно-восстановительной реакции может иметь как положительное, так и отрицательное значение.

Цель работы: определить окислительно-восстановительный потенциал различных напитков.

Приборы и посуда:

- рН-метр,
- химический стакан вместимостью 250 мл.

Реактивы:

- 1 н раствор желтой кровяной соли.
- 1 н раствор красной кровяной соли.

Материалы:

- исследуемый напиток.

Перед началом проведения исследований проводится калибровка рН-метра по раствору желтой и красной кровяных солей. Для этого смешивают 100 мл 1 н раствора красной кровяной соли со 100 мл 1 н раствора желтой кровяной соли. Калибровка проводится перед каждым измерением.

Методика проведения работы

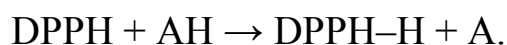
200 мл напитка, освобожденного от диоксида углерода, наливают в химический стакан и на рН-метре измеряют значения Eh и рН.

Окислительно-восстановительный потенциал определяют по формуле

$$rH = Eh/29 + pH \cdot 2.$$

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ НАПИТКОВ ПО DPPH-МЕТОДУ

Одним из способов оценки антиоксидантной активности является колориметрия свободных радикалов, основанная на реакции DPPH (2,2-дифенил-1-пикрилгидразил), растворенного в метаноле, с образцом антиоксиданта (АН) по схеме:



В результате восстановления DPPH ($C_{18}H_{12}N_5O_6$ – молекулярная масса 394,33) антиоксидантом снижается пурпурно-синяя окраска

DPPH в метаноле, а реакция контролируется по изменению оптической плотности при 517 нм методами спектрофотометрии.

Цель работы: определить антиоксидантную активность напитков.

Приборы и посуда:

- спектрофотометр;
- кюветы;
- пробирки;
- пипетки 2 см³.

Реактивы:

- этиловый спирт, 96 %-й;
- DPPH реактив концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ М.

Материалы:

- исследуемые напитки.

Методика проведения работы

Напиток, если необходимо, освобождают от диоксида углерода.

2 мл напитка, освобожденного от диоксида углерода, смешивают с 2 мл DPPH реактива и тщательно перемешивают.

Для сравнения готовится раствор, состоящий из 2 мл DPPH реактива и 2 мл 96 %-го этилового спирта.

Спектрофотометр настраивается на ноль по спирту. Определение проводится через 30 мин после приготовления необходимых растворов на спектрофотометре при длине волны 517 нм. Определение производится каждые 15 мин в течение часа.

Антиоксидантная активность (АА) выражается в единицах активности (ед. акт.) и вычисляется по формуле

$$AA = [1 - (A_i - A_j) / A_c] 100,$$

где A_i – антиоксидантная активность исследуемого раствора с DPPH реактивом; A_j – антиоксидантная активность раствора DPPH в этаноле для определения размеров поглощения на длине волны; A_c – антиоксидантное поглощение DPPH раствора.

Далее строится калибровочная кривая (рис. 2): время определения, мин; антиоксидантная активность, ед. акт. Антиоксидантная

активность исследуемого раствора определяется по графику при длительности реакции 30 мин. Погрешность метода составляет 5 %.

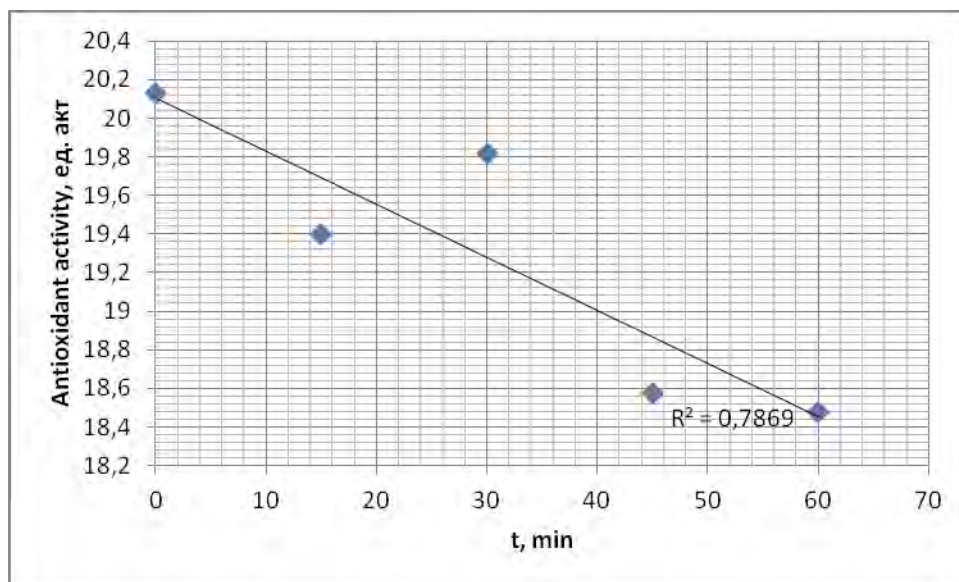


Рис 2. Калибровочная кривая антиоксидантной активности

Лабораторная работа № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПИВЕ

Метод основан на изменении окраски раствора, содержащего фенольные соединения, щелочной среды в присутствии железа лимонноаммиачного, с последующим определением оптической плотности при 600 нм опытных растворов холостого опыта.

Цель работы: определить содержание фенольных соединений в различных напитках.

Приборы и посуда:

- спектрофотометр;
- центрифуга;
- весы лабораторные общего назначения с пределом взвешивания 200 г;
- цилиндр мерный вместимостью 1 л;
- кюветы емкостью 10 мм;
- мерные колбы со стеклянными пробками объемом 25 мл;
- пипетки емкостью 0,5; 1; 10 мл.

Реактивы:

- карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ);
- этилдиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК);
- цитрат железа (содержит 16 % железа);
- раствор концентрированного аммиака плотностью 0,92 г/см³.

Приготовление раствора КМЦ и ЭДТК (раствор А):

Медленно при перемешивании добавляют 10 г натриевого КМЦ и 2 г динатриевой соли ЭДТК (трилона Б) к 500 мл воды. После полного растворения компонентов или после выдержки в течение 1–3 ч объем в мерной колбе доводят до 1 л. Если в растворе имеются комочки, их удаляют центрифугированием.

Приготовление раствора В

Для получения раствора железа, содержащего 5,6 г/дм³ Fe³⁺, растворяют 3,5 г зеленого лимонноаммиачного железа (цитрат со-

держит 16 % железа) в 100 мл. Раствор должен быть полностью прозрачным. Его готовят не реже чем раз в неделю.

Приготовление раствора С

100 мл концентрированного аммиака плотностью 0,92 г/см³ доводят водой до объема 300 мл.

Методика проведения работы

Пиво освобождают от диоксида углерода встряхиванием (мутное пиво осветляют центрифугированием, но не фильтрованием). Затем пробу термостатируют при 20 °С. После этого 10 мл пива (или сусла) и 8 мл реактива А вносят в колбу вместимостью 25 мл, закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Далее, тщательно перемешивая, добавляют 0,5 мл раствора Б и 0,5 мл раствора С, объем доводят дистиллированной водой до 25 мл и снова тщательно перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность в кювете шириной 10 мм при длине волны 600 нм. Перед этим следует убедиться в прозрачности исследуемого реактива в кювете.

Холостой опыт (контроль) готовят следующим образом. Смешивают 10 мл пива и 8 мл реактива А в мерной колбе емкостью 25 мл, добавляют 0,5 мл раствора аммиака и хорошо перемешивают. Объем доводят водой до 25 мл, выдерживают 10 мин и измеряют оптическую плотность. Перед измерением следует убедиться в прозрачности образца.

Содержание общего числа фенольных соединений рассчитывают по формуле

$$P = A \cdot 820,$$

где Р – содержание фенольных соединений, мг/л; А – оптическая плотность при 600 нм.

Содержание полифенолов в пиве колеблется от 150 до 240 мг/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пиво всегда содержит коллоидные частицы. Их природа и количество определяют коллоидную стойкость продукта. Для получения пива длительного срока хранения необходимо уметь прогнозировать коллоидную стабильность и знать критические точки технологического процесса, когда увеличивается количество коллоидов.

Существует ряд технологических приемов повышения коллоидной стойкости пива:

- использование для солодоращения ячменя с низким содержанием белка, антоцианогенов и оксалатов;
- использование воды с низкой щелочностью;
- исключение белковой паузы при проведении затирания;
- использование подкисления промывных вод;
- удаление горячих и холодных взвесей;
- проведение мероприятий, направленных на интенсификацию брожения;
- проведение коллоидной стабилизации (дображивания) при температуре от 0 до $-1,5^{\circ}\text{C}$;
- осуществление стабилизации пива на этапе его фильтрования с помощью вспомогательных материалов;
- исключение попадания воздуха на всех стадиях технологического процесса, за исключением стадии аэрирования сусла перед брожением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Андреева О.В., Шувалова Е.Г.** Осадки в пиве – М.: ООО МИЦ «Пиво и напитки XXI век», 2004. – 173 с.
2. **Ермолаева Г.А.** Справочник работника лаборатории пивоваренного предприятия. – СПб.: Профессия, 2004. – 356 с.
3. **Каглер М., Воборский Я.** Фильтрация пива. – М.: Агропромиздат, 1986. – 279 с.
4. Кизельгур для фильтрации пива. Технические условия ТУ 10-05031531-378–94. – МОСКОН, 1994. – 17 с.
5. **Клейтон Р.** Фотосинтез. Физические механизмы и химические модели. – М.: Мир, 1984. – 350 с.
6. **Меледина Т.В.** Сырье и вспомогательные материалы в пивоварении. – СПб.: Профессия, 2003. – 304 с.
7. **Меледина Т.В., Дедегкаев А.Т., Афонин Д.В.** Качество пива: стабильность вкуса и аромата, коллоидная стойкость, дегустация. – СПб.: Профессия, 2011. – 220 с.
8. **Нарцисс Л.** Вкус пива и технологические факторы//Мир пива. 1996. № 2. С. 21–24.
9. **Нарцисс Л.** Пивоварение. Т.1. Технология солодоращения. Пер. с нем. Под общ. ред. Г.А. Ермолаевой и Е.Ф. Шаненко. – СПб.: Профессия, 2007. – 584 с.
10. **Хертель М., Дилленбургер М.** Потенциал экономии первичной энергии путем снижения общего испарения в процессе кипячения сусла // Мир пива. 2009. № 2. С. 12–18.
11. **Awika J.M., Rooney L.W., Xianli Wu, Prior R.L. and Cisneros-Zevallos L.** Screening methods to measure antioxidant activity of sorghum (*sorghum bicolor*) and sorghum products // Agric. Food Chem. 2003. № 51 (23). P. 6657–6662.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Часть 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ	4
1. Коллоидное помутнение пива	4
1.1. Холодное помутнение	4
1.2. Необратимое помутнение	5
1.3. Химическая природа помутнений в пиве	6
1.4. Редокс-потенциал (rH) пива	9
2. Пути повышения коллоидной стойкости пива	10
2.1. Влияние технологии сусла на коллоидную стабильность пива	11
2.2. Влияние технологии брожения на коллоидную стойкость пива ..	23
2.3. Сепарирование пива	27
2.4. Фильтрация пива	27
2.5. Вспомогательные материалы для повышения коллоидной стойкости пива	31
Часть 2. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	40
Лабораторная работа № 1. Исследование природы коллоидных осадков в пиве	40
1. Методы окрашивания частиц осадка	42
2. Микроскопирование неокрашенных препаратов	42
3. Идентификация коллоидов с помощью окрашивания специфическими красителями	46
3.1. Идентификация белков, декстринов и полисахаридов	46
3.2. Идентификация адсорбентов	48
4. Идентификация коллоидов в пиве	52
5. Ферментативные методы исследования мутности пива	53
6. Оформление отчета	53
Лабораторная работа № 2. Прогнозирование коллоидной стойкости пива	54
1. Методы определения мутности пива	54
1.1. Косвенные методы определения коллоидной стойкости пива с применением нефелометра	55
1.2. Экспресс-методики	56
1.3. Прогнозирование коллоидной стойкости пива	56
2. Определение мутности пива на нефелометре	57
3. Определение чувствительных белков	61

4. Определение стойкости пива к охлаждению.....	61
4.1. Методика МЕВАК для стабилизированного пива.....	62
5. Определение стойкости пива методом ускоренного состаривания.....	63
6. Оформление отчета	64
Лабораторная работа № 3. Исследование физико-химических свойств кизельгура разных марок	65
1. Влияние кизельгура на органолептические свойства пива.....	69
1.1. Определение цвета кизельгура.....	69
1.2. Влияние на цвет и вкус пива	69
1.3. Определение рН в экстракте пива.....	70
2. Определение влажности кизельгура.....	71
3. Определение веществ, экстрагируемых водой.....	72
3.1. Определение экстрагируемых водой веществ	72
4. Определение плотности кизельгура	73
5. Определение объемно-насыпной массы кизельгура	74
6. Определение рН водной вытяжки	75
7. Определение дисперсности	75
8. Оформление отчета	76
Лабораторная работа № 4. Определение антиоксидантной активности пива	77
1. Определение антиоксидантной активности растворов путем измерения окислительно-восстановительного потенциала	78
2. Определение антиоксидантной активности напитков по DPPH-методу	79
Лабораторная работа № 5. Определение общего содержания фенольных соединений в пиве	82
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	84
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	85



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена программа его развития на 2009–2018 годы. В 2011 году Университет получил наименование «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»

ИНСТИТУТ ХОЛОДА И БИОТЕХНОЛОГИЙ



Институт холода и биотехнологии является преемником «Санкт-Петербургского государственного университета низкотемпературных и пищевых технологий (СПбГУНиПТ)», который в ходе реорганизации (приказ Министерства образования и науки Российской Федерации № 2209 от 17 августа 2011г.) в январе 2012 года был присоединен к «Санкт-Петербургскому национальному исследовательскому университету информационных технологий, механики и оптики».

Созданный 31 мая 1931г. СПбГУНиПТ стал крупнейшим образовательным и научным центром, одним из ведущих вузов страны в области холодильной, криогенной техники, технологий и в экономике пищевых производств.

В институте обучается более 6500 студентов и аспирантов. Коллектив преподавателей и сотрудников составляет около 900 человек, из них 82 доктора наук, профессора; реализуется более 40 образовательных программ.

Действует 6 факультетов:

- холодильной техники;
- техники пищевых производств;
- пищевой инженерии и автоматизации;
- криогенной техники и кондиционирования;

- экономики и экологического менеджмента;
- заочного обучения.

За годы существования вуза сформировались известные во всем мире научные и педагогические школы. В настоящее время фундаментальные и прикладные исследования проводятся по 20 основным научным направлениям: научные основы холодильных машин и термотрансформаторов; повышение эффективности холодильных установок; газодинамика и компрессоростроение; совершенствование процессов, машин и аппаратов криогенной техники; теплофизика; теплофизическое приборостроение; машины, аппараты и системы кондиционирования; хладостойкие стали; проблемы прочности при низких температурах; твердотельные преобразователи энергии; холодильная обработка и хранение пищевых продуктов; тепломассоперенос в пищевой промышленности; технология молока и молочных продуктов; физико-химические, биохимические и микробиологические основы переработки пищевого сырья; пищевая технология продуктов из растительного сырья; физико-химическая механика и тепло-массообмен; методы управления технологическими процессами; техника пищевых производств и торговли; промышленная экология; от экологической теории к практике инновационного управления предприятием.

В институте создан информационно-технологический комплекс, включающий в себя технопарк, инжиниринговый центр, проектно-конструкторское бюро, центр компетенции «Холодильщик», научно-образовательную лабораторию инновационных технологий. На предприятиях холодильной, пищевых отраслей реализовано около тысячи крупных проектов ученых и преподавателей института.

Ежегодно проводятся международные научные конференции, семинары, конференции научно-технического творчества молодежи.

Издается журнал «Вестник Международной академии холода» и электронные научные журналы «Холодильная техника и кондиционирование», «Процессы и аппараты пищевых производств», «Экономика и экологический менеджмент».

В вузе ведется подготовка кадров высшей квалификации в аспирантуре и докторантуре по 11 специальностям.

Действуют два диссертационных совета, которые принимают к защите докторские и кандидатские диссертации.

Вуз является активным участником мирового рынка образовательных и научных услуг.

Меледина Татьяна Викторовна
Дедегкаев Александр Тазаретович

КОЛЛОИДНАЯ СТОЙКОСТЬ ПИВА

Учебное пособие

Ответственный редактор
Т.Г. Смирнова

Редактор
Р.А. Сафарова

Компьютерная верстка
Д.Е. Мышковский

Дизайн обложки
Н.А. Потехина

Подписано в печать 20.10.2014. Формат 60×84 1/16
Усл. печ. л. 5,35. Печ. л. 5,75. Уч.-изд. л. 5,5
Тираж 50 экз. Заказ № С 54

НИУ ИТМО. 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49
ИИК ИХиБТ. 191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Санкт-Петербургский национальный исследова-
тельский университет
информационных технологий,
механики и оптики
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49
Институт холода и биотехнологий
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

