

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

ИНСТИТУТ ХОЛОДА И БИОТЕХНОЛОГИЙ



Т.В. Меледина, И.П. Прохорчик, Л.И. Кузнецова

БИОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СОЛОДА

Учебное пособие



2013

УДК 663.4
ББК 36.87
М 47

Меледина Т.В., Прохорчик И.П., Кузнецова Л.И. Биохимические процессы при производстве солода: Учеб. пособие. — СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2013. — 89 с.

Даны сведения о морфологии зерна, его химическом составе и процессах, происходящих на всех стадиях солодоращения. Рассматривается роль ферментов и их воздействие на зерно. Представлен методологический подход к оценке качества солода, степени его растворения. Рассмотрена взаимосвязь между отдельными показателями ячменя и солода. Учебное пособие предназначено для магистров.

Рецензенты: кафедра пищевой биотехнологии Санкт-Петербургского института управления и пищевых технологий (зав. кафедрой канд. 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, 2013
© Меледина Т.В., Прохорчик И.П., Кузнецова Л.И., 2013

ВВЕДЕНИЕ

Основным сырьем в производстве пива является ячменный солод, который представляет собой искусственно пророщенный и высушенный ячмень. Качество солода зависит от большого количества различных факторов: сорта ячменя, агротехнологии возделывания, климатических условий, технологии солодоращения. Основной задачей солодовщиков является получение солода, в котором растворение клеточных стенок эндосперма достигает 70–80 %. Этот процесс называется цитолизом. Вышеназванный процесс сопровождается протеолизом – расщеплением 45–50 % конструктивного и резервного белка. Важной задачей является накопление амилолитических ферментов, когда при производстве пива осуществляется биоконверсия крахмала в растворимые углеводы, сбраживаемые дрожжами.

Цель пособия – дать представление об основных процессах, происходящих при солодоращении, определении требований к зерну ячменя, качеству готового солода и установлении взаимосвязи между этими показателями.

1. СОРТА ЯЧМЕНЯ

Ячмень (*Hordeum*) относится к семейству злаковых. По морфологическим признакам ячмень делится на двурядный (*H. distichon*) и многорядный, в частности шестирядный (*H. vulgare*).

Колос двурядного ячменя состоит из двух правильных рядов зерен, так как зерно развивается только в среднем колоске с каждой стороны стержня. Колос шестирядного ячменя в поперечном разрезе имеет вид шестилучевой звезды с шестью обособленными рядами зерен, отстоящими друг от друга на угол в 60°. Развиваясь, зерна давят друг на друга, поэтому в шестирядном ячмене они имеют неодинаковую величину и форму.

По агротехническим признакам ячмени делят на озимые, высеваемые в сентябре, и яровые, высеваемые в марте – апреле.

Пивоваренные свойства ячменя определяются, прежде всего, сортовыми особенностями культуры. Предпочтение отдается сортам двурядного ярового ячменя, однако в последнее время для солодоращения используют озимый ячмень обоих типов. Весьма существенную роль в формировании промышленно важных свойств ячменя играют климатические условия и агротехника.

Основным методом селекции ячменя является скрещивание (гибридизация) в сочетании с направленным отбором и оценкой культуры по потомству. В растениеводстве также используются современные методы генной инженерии, с помощью которых получены сорта ячменей (в том числе и пивоваренные), устойчивые к заболеваниям.

Селекционные сорта должны обладать оптимальной продолжительностью роста и созревания (вегетационного периода) с учетом почвенно-климатических факторов. Эти сорта должны быть устойчивы к засухам и к полеганию. Селекция новых сортов пивоваренных ячменей идет в направлении увеличения урожайности культуры, повышения крупности, выровненности зерна, экстрактивности, снижения содержания белка. Одной из основных задач является повышение иммунитета к грибковым, вирусным и бактериальным болезням.

В последнее время в области селекции ячменя получены сорта с низкой липоксигеназной активностью.

В табл.1.1. приведены основные направления селекционной работы для получения новых сортов ячменя.

Направления селекции ячменя

Направление селекции	Результаты
Культивирование растений для улучшения их устойчивости	Повышение сопротивляемости к возбудителям болезней ячменя, сельскохозяйственным вредителям, засухе, составу почв и т.д.
Получение ячменя для увеличения выхода (урожайности)	Рост урожая в расчете на затраченную работу (внесение удобрений, защита растений). Повышение индекса урожая (масса собранного зерна на единицу поверхности, ц/га)
Возделывание ячменя в целях улучшения качественных показателей	Улучшение обработки собранного урожая
Выращивание пивоваренного ячменя для улучшения показателей качества	Повышение выхода солода. Ускорение процесса солодоращения. Улучшение потребительских свойств пива (запаха, полноты вкуса, горечи, цвета, пены). Улучшение вкусовой и коллоидной стабильности пива

В России, как и в других странах, для производства солода используют в основном сорта двурядных ячменей. Из-за разнообразия климатических условий в разных областях Российской Федерации возделывается очень большое количество пивоваренных сортов. В начале XXI века большое распространение получили районированные зарубежные сорта Скарлетт, Тюрингия, Мареси, Урса, Барк, Престиж, Биатрикс, Сисси, Штеффи и некоторые другие. Проходят испытание различные, не содержащие липоксигеназу (*nul-Lox*) сорта ячменя Шармей, Чиф, Чил, Ча-ча.

Для повышения коллоидной стойкости пива проведена селекция безантоцианогенного ячменя. Примерами таких сортов ячменя являются Галант (*Galant*) и Каминант (*Caminant*). Этот же эффект можно получить при использовании голозерного ячменя, не содержащего цветочную оболочку.

2. МОРФОЛОГИЯ ЗЕРНА ЯЧМЕНЯ

Зерно ячменя представляет собой зерновку, оболочка которой состоит из семи клеточных слоев, которые объединяются в мякинную

(или цветочную), плодовую (или перикарп) и семенную (или теста) оболочки. Среди культур, используемых в пивоварении, только ячмень имеет мякисную оболочку. Эта оболочка состоит в основном из целлюлозы, которая практически не изменяется при солодоращении.

Кроме целлюлозы содержатся кремниевая кислота, полифенолы, липиды, которые ухудшают вкус и стабильность пива при хранении. В семенной оболочке содержится много фенольных соединений, которые снижают коллоидную стойкость пива. Плодовая оболочка очень тонкая и не оказывает значительного воздействия на качество пива.

Эндосперм (мучнистое тело) покрыт алейроновым слоем. Он состоит из многочисленных клеток, богатых белками (рис. 2.1). Эти клетки не содержат крахмал, но имеют алейроновые зерна, состоящие из белка. При солодоращении они также разрушаются.

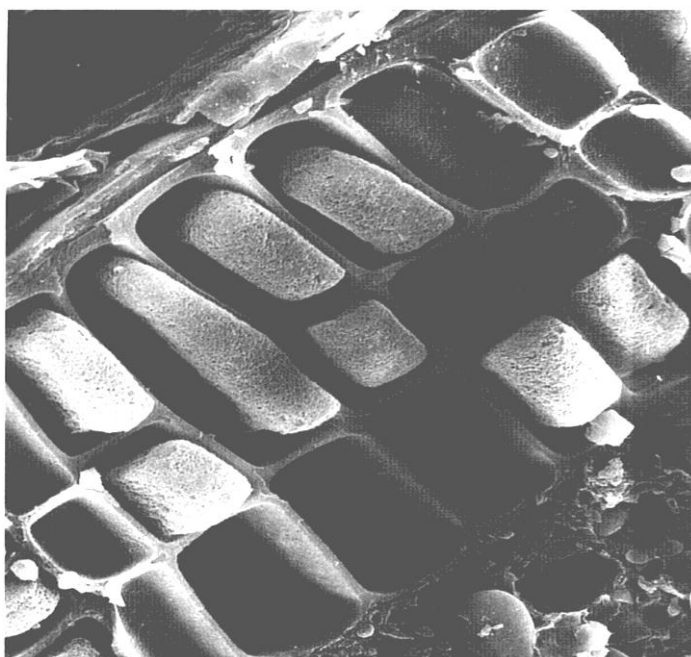


Рис. 2.1. Электронная микрофотография клеток алейронового слоя ячменя с крахмальными зёрнами

В прорастающем ячмене алейроновый слой является местом образования ферментов. Основным компонентом клеточных стенок алейронового слоя являются пентозаны (70 %), остальные 30 % представлены β -глюканом.

Важной структурной единицей ячменя является эндосперм, который состоит из клеток с крахмальными зёрнами разного размера: крупные диаметром от 20 до 30 мкм и мелкие – соответственно диаметром от 1 до 5 мкм (рис. 2.2). Количественное содержание в эндосперме мелких зёрен приближается к 90 %, в то время как их масса составляет лишь 10 %. Около 98 % сухого вещества зёрен приходится на крахмал.

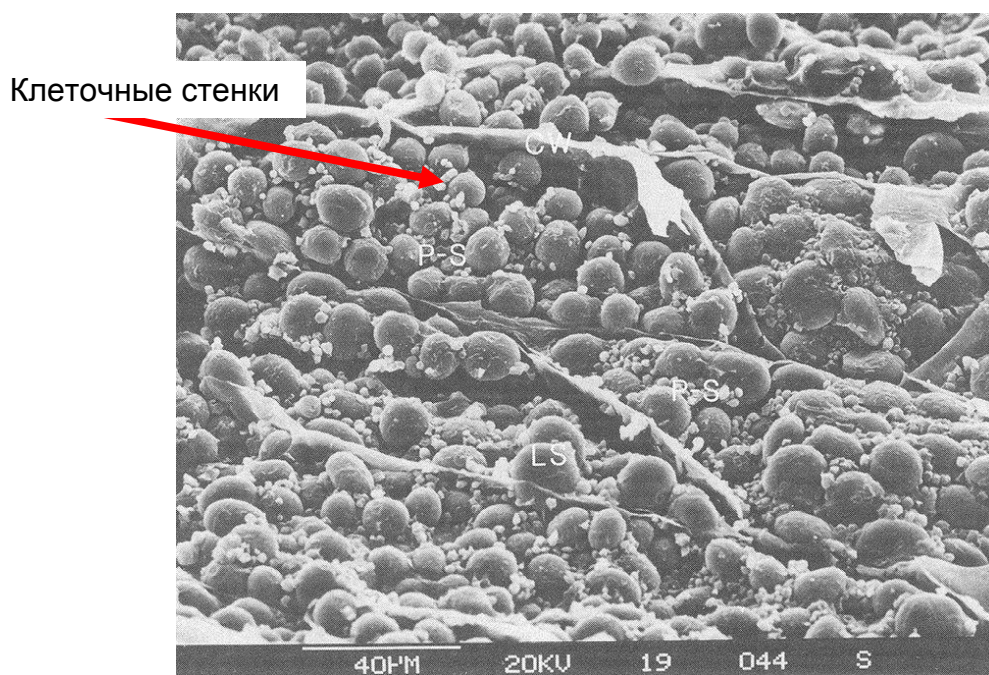


Рис. 2.2. Электронная микрофотография клеток эндосперма ячменя с крахмальными зёрнами

LS – большие крахмальные зёрна; *P-S* – маленькие крахмальные зёрна;
CW – клеточная стенка

Стенки клеток состоят в основном из β -глюканов (табл. 2.1.). От соотношения в клетках эндосперма крахмала и некрахмалистых углеводов зависит выход экстракта и качество солода.

Таблица 2.1

Состав клеточной стенки

Компоненты	Количество, %
β -Глюкан	70
Пентозан	20
Белок	5
Маннан	2
Целлюлоза	2
Фенольные кислоты	0,5
Уроновые кислоты	0,5

3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЯЧМНЯ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СОЛОДORAЩЕНИЕ И ПИВОВАРЕНИЕ

Ячмень является основным сырьем в производстве пива. Он используется как сырье для получения солода или в виде несоложенного материала.

Химический состав ячменя зависит от сорта, агротехнических и метеорологических условий. Сухое вещество ячменя представлено в основном органическими веществами, содержание которых достигает 85 % от общей массы зерна. Сведения по составу пивоваренного ячменя приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Химический состав ячменя

Вещества, входящие в состав злака	Количество, г/100 г сухих веществ	
	max	min
Вода	–	8,0
Крахмал	70,0	50,0
Целлюлоза	6,0	4,0
Гемицеллюлоза	5,0	4,0
Пентозаны	10,0	5,0
Аминокислоты	–	–
Белок	16,0	8,0
Жиры (липиды)	5,0	2,0

Вещества, входящие в состав злака	Количество, г/100 г сухих веществ	
	max	min
Моно-, ди- и трисахариды	2,0	1,0
Гуммиобразные вещества	1,4	0,6
Минеральные вещества	3,0	2,0
Дубильные вещества (полифенолы)	0,3	0,1

Важной составной частью зерна является вода. Влажность ячменя может колебаться от 8 до 20 %. Для 1-го класса влажность ячменя не должна превышать 15 %. В целях сохранения жизнеспособности зерна содержание влаги в ячмене не должно быть ниже 10 %. Дальнейшее уменьшение влажности может привести к необратимым процессам свертывания белков клеточной протоплазмы, что также отрицательно отразится на прорастаемости зерна. Следует учитывать, что каждый процент воды уменьшает выход экстракта в среднем на 0,76 %. Кроме того, транспортирование, хранение и переработка сухого зерна обходятся значительно дешевле, чем те же расходы для влажного зерна.

При изучении биохимических процессов, происходящих при солодоращении, следует обратить внимание на следующие компоненты, входящие в состав ячменя: углеводы, азотистые вещества, фенольные соединения, липиды, минеральные вещества, витамины, неорганические соединения и витамины.

3.1. Углеводы

Углеводы в ячмене представлены моносахаридами и полисахаридами. К моносахаридам относятся пентозы, гексозы. Полисахаридами называются сложные углеводы (полигликозиды), способные подвергаться кислотному гидролизу с образованием моносахаридов или их производных. В отличие от моносахаридов они, как правило, не имеют сладкого вкуса, аморфны, нерастворимы в воде (образуют коллоидные растворы).

3.1.1. Моносахариды и их производные

В состав ячменя входят в основном пентозы, имеющие в составе пять углеродных атомов ($C_5H_{10}O_5$) и гексозы, содержащие шесть атомов углерода ($C_6H_{12}O_6$).

Пентозы

Из пентоз следует обратить внимание на *D*-ксилозу (древесный сахар) и *L*-арабинозу, которые находятся в зерне в свободном состоянии, а также являются мономерными единицами таких полисахаридов, как гуммивещества, гемицеллюлозы.

Гексозы

Гексозы представлены *D*-глюкозой (*D*-гл), которую называют декстрозой, или виноградным сахаром, *D*-фруктозой (*D*-фр), также называемой левулезой, или плодовым сахаром; *D*-галактозой (*D*-гал) и *D*-маннозой (*D*-ман). Глюкоза входит в состав молекул крахмала, целлюлозы, гемицеллюлозы, декстринов, сахарозы, мальтозы, раффинозы и ряда других соединений. Фруктоза является структурной единицей таких олигосахаридов, как сахароза, мелибиоза и раффиноза. Галактоза (отличается от глюкозы положением гидроксильной группы у четвертого атома углерода) входит в состав мелибиозы и раффинозы, а также является одной из структурных единиц гуммивеществ и гемицеллюлозы. В состав двух последних сахаридов также входит *D*-манноза (отличается от глюкозы положением гидроксильной группы у второго атома углерода).

Производные моносахаридов. Уроновые кислоты

Уроновые кислоты являются продуктами окисления моносахаридов. Окисление происходит с образованием карбоксила только по месту первичной спиртовой группы. Из глюкозы образуется глюкуроновая, из галактозы – галактуроновая, из маннозы – маннуроновая кислоты.

Уроновые кислоты легко образуются в растении. Они входят в состав пектиновых веществ, некоторых слизей (гуммивеществ) и других сложных полисахаридов.

3.1.2. Полисахариды первого порядка. Олигосахариды

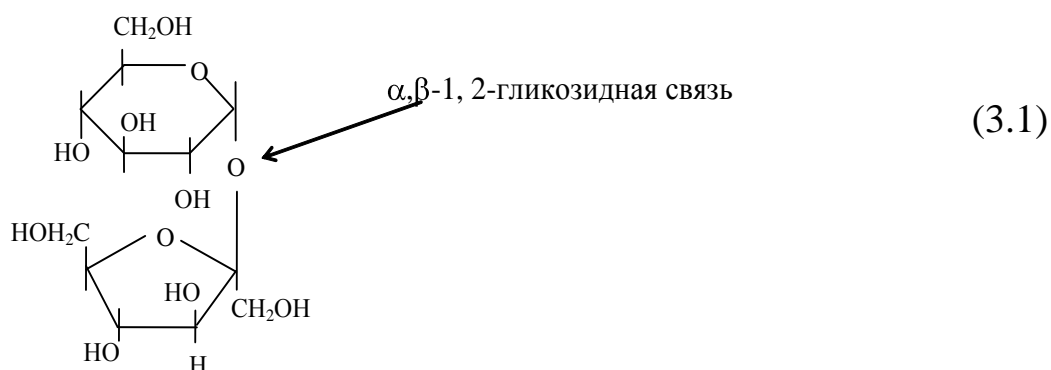
Полисахариды подразделяются на олигосахариды и высшие гомо- и гетерополисахариды. При гидролизе олигосахаридов образуются соединения, содержащие от 2 до 10 остатков моносахаридов. К высшим полисахаридам относятся углеводы, в молекулы которых входят сотни и тысячи моносахаридных остатков.

При гидролизе гомополисахаридов образуются остатки только одного моносахарида, при гидролизе гетерополисахаридов – смесь различных моносахаридов и их производных.

Олигосахариды (числом от 2 до 10) состоят из остатков моносахаридов, соединенных гликозидными связями. В ячмене находятся в свободном состоянии сахароза (D-гл–D-фр) – дисахарид и раффиноза (D-гал–D-гл–D-фр) – трисахарид. В связанном состоянии в ячмене присутствуют дисахариды мелибиоза (D-гал– α -1,6–D-гл), мальтоза (D-гл– α -1,4–D-гл), целлобиоза (D-гл– β -1,4–D-гл), изомальтоза (D-гл– α -1,6–D-гл) и ламинарибиоза (D-гл– β -1,3–D-гл). При гидролизе олигосахаридов образуются остатки различных моносахаридов.

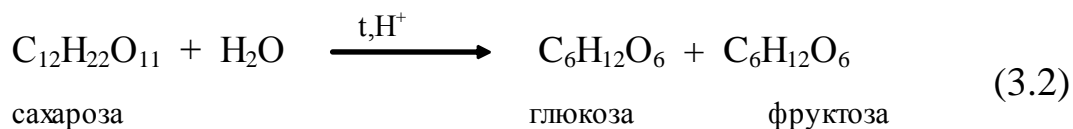
Сахароза

Сахароза представляет собой дисахарид, состоящий из остатков глюкозы и фруктозы, которые соединены между собой α,β -(1,2)-гликозидной связью (формула 3.1):



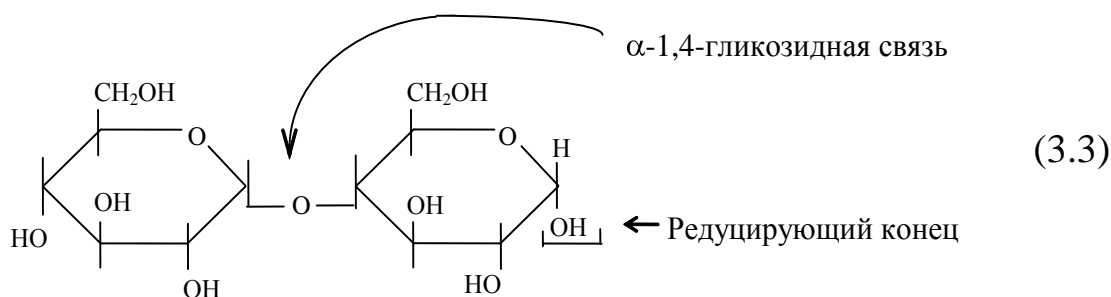
Следует заметить, что сахароза вращает плоскость поляризации света вправо на $+66,5^\circ$. При кислотном или ферментативном гидролизе сахарозы образуется эквимолекулярная смесь D-глюкозы и D-фруктозы (формула 3.2), которая обладает левым вращением

(-82°). Таким образом, в процессе гидролиза сахарозы происходит изменение направления вращения плоскости поляризации с правого на левый, т. е. инверсия, поэтому продукты гидролиза сахарозы называют **инвертным сахаром**:

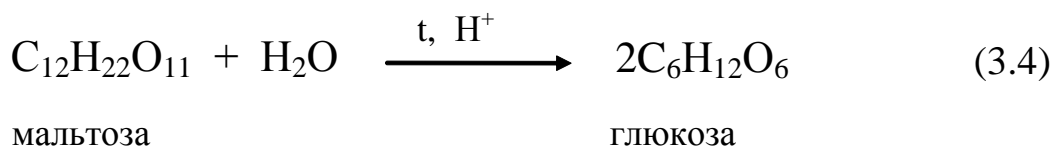


Мальтоза

Мальтоза – солодовый сахар, образуется при гидролизе (осахаривании) крахмала под действием ферментов. Мальтоза состоит из двух остатков глюкопираноз (глюкоз), соединенных между собой α -1,4-гликозидной связью (формула 3.3):



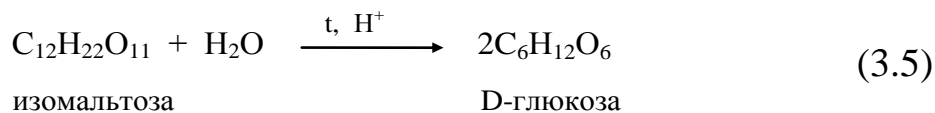
При гидролизе мальтозы образуются две молекулы глюкозы (формула 3.4):



Изомальтоза

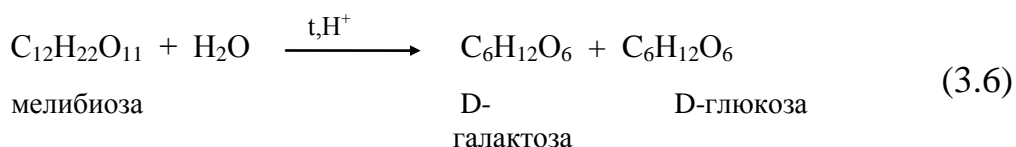
Изомальтоза образуется при гидролизе крахмала (амилопектина). Она состоит из двух остатков глюкоз, соединенных между собой

α -1,6-связью. При гидролизе изомальтозы образуются две молекулы глюкозы (формула 3.5):



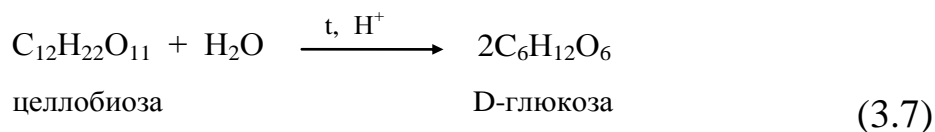
Мелибиоза

Мелибиоза состоит из остатков галактозы и глюкозы, соединенных между собой α -1,6-гликозидной связью. При гидролизе мелибиозы образуются галактоза и глюкоза (формула 3.6):



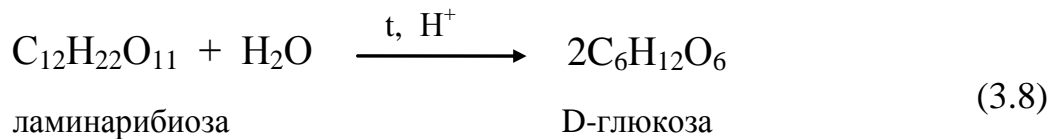
Целлобиоза

Целлобиоза является основной структурной единицей клетчатки (целлюлозы). Молекула целлобиозы состоит из двух остатков глюкоз, соединенных между собой гликозидной связью β -1,4. При гидролизе целлобиозы образуются две молекулы глюкозы (формула 3.7):



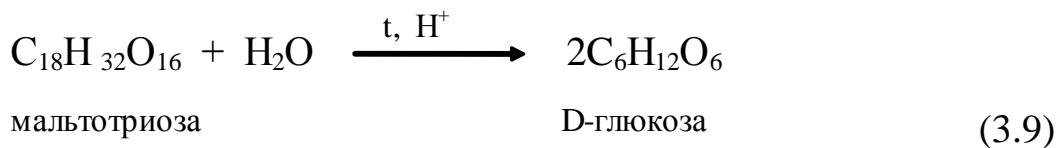
Ламинарибиоза

Ламинарибиоза состоит из двух остатков глюкоз, соединенных между собой гликозидной связью β -1,3. При гидролизе ламинарибиозы образуются две молекулы глюкозы (формула 3.8):



Мальтотриоза

Мальтотриоза – трисахарид, образуется при гидролизе крахмала. Мальтотриоза состоит из трех остатков глюкоз, соединенных между собой гликозидной связью α -1,4. При гидролизе мальтотриозы образуются три молекулы глюкозы (формула 3.9):



Раффиноза

Раффиноза состоит из остатков галактозы (α -галактопиранозы), глюкозы (α -глюкопиранозы) и фруктозы (β -фруктофуранозы). При гидролизе раффиноза расщепляется с образованием фруктозы, глюкозы и галактозы. Ферментативный гидролиз раффинозы идет по двум направлениям. Под действием фермента β -фруктофуранозидазы (инвертазы) от раффинозы сначала отщепляется фруктоза и остается мелибиоза. При действии фермента α -галактозидазы из мелибиозы образуются глюкоза и галактоза (см. формулу 3.6).

3.1.3. Полисахариды второго порядка

К полисахаридам, которые обнаруживаются в злаках, и в частности в ячмене, относятся крахмал, целлюлоза, гемицеллюлоза, гумми вещества, пектиновые вещества. Крахмал является запасным полисахаридом, все остальные – структурные.

3.1.4. Запасные полисахариды. Крахмал

Крахмал $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ – основной запасной полисахарид растений, который откладывается в клетке. Крахмал неоднороден и состоит из двух фракций – амилозы и амилопектина. Содержание амилозы

возрастает (до 40 %) в мелких зернах (табл. 3.2). Кроме того, в них содержится больше белка, клетчатки, минеральных веществ (фосфатов и солей кремниевой кислоты) и липидов, поэтому они хуже клейстеризуются и осаживаются.

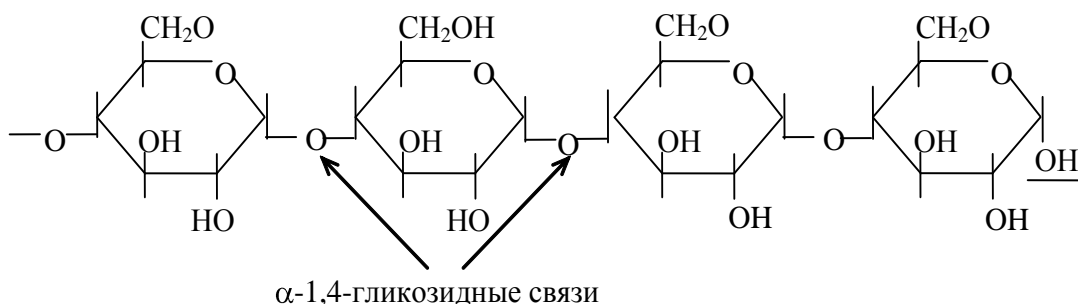
Таблица 3.2

Состав крахмала некоторых злаков

Культура	Количество, % *	
	амилозы	амилопектина
Ячмень (мелкие крахмальные зерна)	40	60
Ячмень (крупные крахмальные зерна)	17–24	76–83
Пшеница	24	76
Кукуруза	21–23	77–79
Рис	17	83

* Соотношение между амилозой и амилопектином может изменяться в зависимости от сорта культуры.

α -Амилоза состоит из 60 – 2000 остатков α ,D-глюкопиранозы, связанных в линейную последовательность α -1,4-гликозидными связями (формула 3.10). Макромолекула амилозы имеет α -спиральную структуру, в которой на каждый виток спирали приходится шесть моносахаридных звеньев.



(3.10)

Спиральная структура этого соединения объясняет реакцию амилозы с йодом, которая изменяется в зависимости от числа гликозидных остатков в молекуле (табл. 3.3).

Таблица 3.3

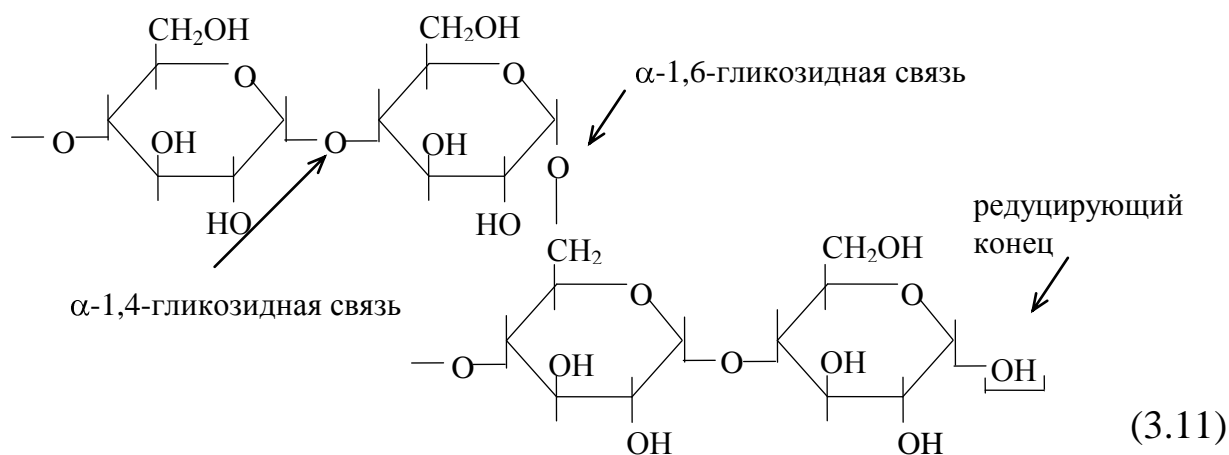
Зависимость йодного окрашивания от длины цепи молекулы амилозы и амилопектина

Количество гликозидных остатков в цепи	Число спиральных колец в цепи	Цвет раствора йода
Более 45	8	Синий
От 40 до 45	7	Фиолетовый
От 36 до 40	6	Фиолетово-пурпурный
От 31 до 36	5	Коричнево-красный

С технологической точки зрения важно, что амилоза не образует клейстер, а в теплой воде образует золь, при длительной выдержке при температуре от 50 до 60 °С выпадает в осадок.

Амилопектин в отличие от амилозы имеет разветвленное строение. Количество гликозидных остатков от 6000 до 40 000 и молекулярная масса – от 10^6 до 10^9 Да. В цепи молекулы амилопектина α , D-гликопиранозные остатки связаны α -1,4-гликозидными связями, а в точках разветвления – α -1,6-гликозидными связями (формула 3.11). Установлено, что доля α -1,6-связей в амилопектине составляет 4–5 % от суммы α -1,4-связей.

В настоящее время установлено, что молекула амилопектина крахмала ячменя разветвляется через каждые 18–24 гликозидных остатка, а внешние цепочки состоят из 13–15 гликозидных остатков. Амилопектин, так же как амилоза, имеет спиральную структуру и окрашивает раствор с йодом (см. табл. 3.3).



Поведение амилопектина в воде отличается от амилозы: в холодной воде идет медленное поглощение воды; начиная с 50 °С наблюдаются набухание зерен и при 70–72 °С – разрушение зерен крахмала, образование коллоидного раствора и клейстеризация крахмала.

Крахмал не растворяется в воде и не имеет вкуса. Декстрины, которые образуются в результате гидролиза крахмала, растворимы в воде и имеют сладкий вкус. В табл. 3.4 приведены сравнительные данные о сладости различных сахаридов. За 100 % принята сладость 3 %-го раствора сахарозы.

Таблица 3.4

Сладость растворов сахаридов

Сахарид	Сладость, %
Сахароза	100
Фруктоза	173
Глюкоза	74
Ксилоза	40
Мальтоза	32
Галактоза	32
Раффиноза	23

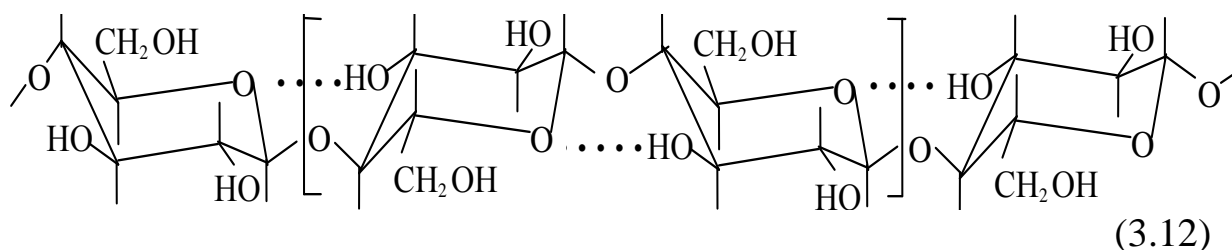
При солодоращении в ячмене под действием ферментов, расщепляющих гликозидные связи (α -1,4) амилозы и амилопектина и α -1,6-связи амилопектина, происходит гидролиз крахмала. Конечными продуктами гидролиза являются глюкоза и мальтотриоза.

Структурные полисахариды злаков

Структурными полисахаридами являются: целлюлоза, гемицеллюлоза и гумми вещества.

Целлюлоза

Целлюлоза (клетчатка) представляет собой линейный гомополисахарид, состоящий из β ,D-глюкопиранозы, молекулы которой соединены β -1,4-гликозидными связями (формула 3.12). Этот полисахарид в основном содержится в цветочной оболочке зерна.



Структурным повторяющимся фрагментом в целлюлозе является дисахарид целлобиоза.

Этот полисахарид нерастворим в воде, трудно поддается действию многих реагентов, в том числе и ферментов, поэтому при солодоращении и при затирании зернопродуктов он не претерпевает изменений и является фильтрующим слоем при фильтровании затора.

Гемицеллюлоза и гумми вещества

Гемицеллюлоза (ГЦ) и гумми вещества, которые входят в состав клеточных стенок эндосперма, имеют схожее строение (состоят на 80–90 % из β -глюкана и на 10–20 % из пентозанов), но отличаются молекулярной массой и растворимостью в горячей воде. Гумми вещества имеют меньшую, чем ГЦ, массу и растворяются в горячей воде. Гемицеллюлозы растворяются в разбавленных щелочах.

Кроме того, в состав ГЦ входят полиурониды, т.е. производные полисахаридов, состоящие из уроновых кислот. Структурными единицами этих полисахаридов являются остатки галактуроновой кислоты и ксилозы, либо остатков галактуроновой кислоты и арабинозы. β -Глюкан является полимером глюкозы, в котором 74 % связей представлены связями β -1,4, в результате при гидролизе образуется целлобиоза, а 26 % связей составляют β -1,3 (при гидролизе образуется ламинарибиоза). В ячмене β -глюкан связан эфирными связями с белками (рис. 3.1).

Кроме того, небольшое количество ГЦ входит в состав цветочной оболочки, в которой преобладают как пентозаны, так и уроновые кислоты.

Пентозаны представлены полисахаридами, которые являются остатками, соединенными β -1,4-связями. Кроме того, в них могут быть боковые цепочки, состоящие из ксилозы, арабинозы и уроновых кислот. Пентозаны клеточных стенок эндосперма и алейронового слоя содержат феруловую кислоту. Благодаря этому образуются

эфирные связи с аминокислотой тирозином и происходит связь белка и пентозанов.

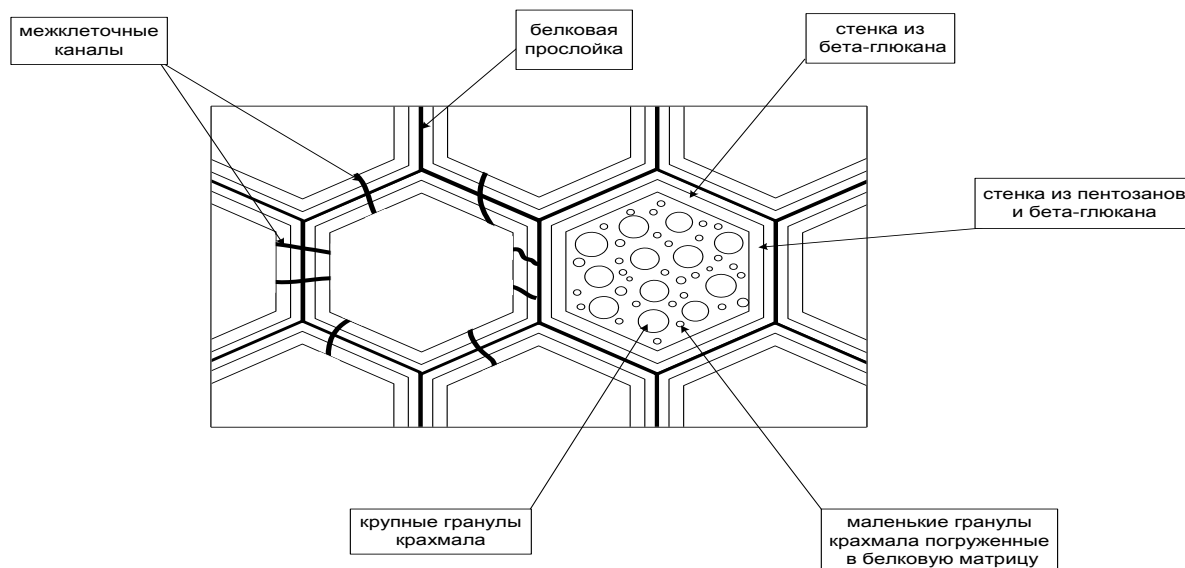


Рис. 3.1. Схематическое изображение клеток эндосперма

3.2. Азотсодержащие вещества

Азот ($N_{\text{общ}}$), содержащийся в ячмене, включает в себя белковый и небелковый азот. Небелковые азотсодержащие соединения в ячмене представлены аминокислотами (аминный азот и амидный азот), солями органических кислот (аммиачный азот), солями азотной кислоты (минеральный азот). Белковый азот входит в состав простых и сложных белков. Соотношение между фракциями азота зависит от агротехники, например количества и времени внесения азотистых удобрений, и от климатических условий.

3.2.1. Белки

Аминный азот (NH_2 -) входит в состав большинства аминокислот. Амидный азот содержится в аспарагине и глутамине. В состав белков ячменя входят двадцать различных аминокислот, причем набор их одинаков для различных сортов. Аминокислоты, имеющие важное значение в биохимии солода и пива, делятся на алифатические (глицин, аланин, валин, лейцин и изолейцин), серосодержащие

(метионин и цистеин), ароматические, имеющие фенольное кольцо (фенилаланин, тирозин, триптофан), циклические (пролин), нейтральные (серин, треонин, аспарагин и глютамин), кислые (глутаминовая и аспарагиновая кислоты) и основные (гистидин, аргинин и лизин).

Основной структурной единицей белков и полипептидов являются аминокислоты. В каждую аминокислоту входят щелочная аминогруппа, кислотная карбоксильная группа, водород и определенная – R-группа или боковая цепь, поэтому в водном растворе имеется группа NH^{+3} и COO^- . Аминокислоты соединяются между собой пептидной связью. По аналогии с сахарами соединение двух кислот дает дипептид. Пептид, содержащий до десяти аминокислот, является олигопептидом. Соединения, имеющие в своем составе более десяти аминокислот, представляют собой полипептид.

Белки содержат одну или несколько полипептидных цепей, которые называются субъединицами. Каждый белок имеет свою последовательность АК и четко определенную трехмерную структуру. Различают простые белки (протеины) и сложные белки (протеиды).

Простые белки

Альбумины – водорастворимые белки с молекулярной массой (м.м.) до 70 кДа. Их содержание в белке ячменя составляет, по данным разных авторов, от 4 до 11 %. Эти белки определяют ферментативную активность зародыша. Так, около 60 % активности эндопептидаз связано с альбуминовой фракцией белков. Они коагулируют при температуре около 52 °С и величине рН от 4,6 до 5,8.

Исследования последних лет показали наличие в ячмене протеина Z, который связывается с β-амилазой. Этот белок не гидролизует и является причиной коллоидного помутнения пива при его хранении.

Глобулины – солерастворимые белки. Различают следующие фракции глобулинов: α-глобулин с м.м. 26 кДа.; β-глобулин с м.м. 100 кДа, γ-глобулин с м.м. 166 кДа; σ-глобулин с м.м. 300 кДа. Около 40 % активности эндопептидаз определяется в глобулиновой фракции белков ячменя.

В пивоварении уделяют внимание β-глобулину, в состав которого входит сера. Этот белок из-за низкого значения изоэлектриче-

ской точки ($pH = 4,9$) полностью не осаждается при кипячении, что является причиной снижения коллоидной стойкости пива.

Проламины (гордеины) представляют собой резервные белки, растворимые в 50–90 %-м этиловом спирте. На их долю приходится от 35 до 40 % в зависимости от содержания белка в ячмене. При гидролизе проламинов возникает значительное количество пролина и глютаминовой кислоты, а также цистеина и цистина.

Содержание проламинов в ячмене обуславливается его сортовыми особенностями и зависит от климатических условий. Ячмень легче проращивается, если в нем меньше гордеина, который отвечает за стекловидность ячменя.

Глютелины (глутенины) – белки, которые содержатся в клеточных стенках. Эти белки локализируются в алейроновом слое и переходят в дробину в практически неизменном виде.

Глютелины растворяются в разбавленных растворах щелочей. Их доля в белке ячменей достигает 30 %. Некоторые фракции этих белков являются гидрофобными и способны адсорбировать липиды.

Сложные белки

В состав сложных белков входят вещества небелковой природы. Среди них важное биологическое значение имеют нуклеопротеиды, которые при гидролизе образуют пуриновые и пиримидиновые основания, сахар и фосфорную кислоту, гликопротеиды, белки, связанные с углеводородной группой ковалентной связью, например, они могут быть связаны с гидроксильной группой серина и треонина.

Существует тесная прямая корреляция между количеством растворимых фракций белка и экстрактивностью, а также между содержанием белка, протеолитической и амилолитической активностью. Отрицательная корреляция обнаружена между запасным белком и экстрактивностью. Шестирядный ячмень содержит больше запасных белков, чем двурядный, поэтому его экстрактивность ниже.

3.2.2. Ферменты ячменя

По химической природе ферменты представляют собой простые или сложные белки.

С точки зрения технологии солодоращения и пивоварения представляют интерес ферменты, относящиеся к классам гидролаз

(3-й класс) и оксидоредуктаз (1-й класс). Гидролазы расщепляют гликозидные (карбогидролазы), эфирные (эстеразы) и пептидные связи (пептидазы) путем присоединения радикалов воды. Оксидоредуктазы катализируют отделение или присоединение водорода. Это каталаза, пероксидаза, полифенолоксидаза, липоксигеназа. Все эти ферменты находятся либо в зародыше, либо в алейроновом слое или в зародыше и алейроновом слое одновременно, например, β -амилаза, пептидаза.

В табл. 3.5 приведены сведения об активности некоторых наиболее важных, с точки зрения пивоварения, находящихся в зерне ферментов и механизме их действия во время солодоращения и за-тирания.

Таблица 3.5

Локализация, активность и механизм действия ферментов ячменя

Фермент	Активность фермента в зерне ячменя	Механизм действия
<i>Пептидазы</i>		
Эндопептидазы (протеиназы)	Низкая, либо отсутствует	Гидролизуют высокомолекулярные протеины до полипептидов. При длительном воздействии – до пептидов и аминокислот
Экзопептидазы (аминопептидазы, корбоксипептидазы)	В активной форме	Гидролизуют высокомолекулярные протеины, полипептиды и пептиды до пептидов с меньшей м.м. и аминокислот
Дипептидазы	В активной форме	Гидролизуют дипептиды до аминокислот
<i>Карбогидразы</i>		
β -Амилаза	В активной форме. Наивысшая активность в алейроновом слое, к центру зерна активность уменьшается. С увеличением содержания белка в ячмене активность возрастает	Гидролиз амилопектина до мальтозы, мальтотриозы и декстринов Гидролиз амилозы до мальтозы и декстринов, при длительном воздействии – до мальтозы

Продолжение табл. 3.5

Фермент	Активность фермента в зерне ячменя	Механизм действия
<i>Карбогидразы</i>		
α -Амилаза	В неактивной (латентной) форме	Гидролиз амилозы до олигосахаридов (6 – 7 гликозидных остатков). При длительном воздействии на амилозу образуются глюкоза, мальтоза, мальтотриоза, низкомолекулярные декстрины. Гидролиз амилопектина до линейных декстринов с α -1,4-связью и декстринов с α -1,6-связью. При длительном воздействии на амилопектин образуются глюкоза, мальтоза, изомальтоза
Предельная декстриназа	Присутствует в свободной и связанной форме	Гидролиз α -1,6-связей в предельных декстринах, которые образуются при гидролизе амилопектина. Конечные продукты: глюкоза, мальтоза, мальтотриоза и линейные декстрины
Пуллуланаза		Гидролиз α -1,6-связей в предельных декстринах и амилопектине. Действует в основном на внешние ветви амилопектина. Образует небольшое количество мальтозы и мальтотриозы
Эндо- β -1,4-глюканаза	Низкая, либо отсутствует	Гидролиз в β -глюканах и целлюлозе с образованием глюканодекстринов и олигосахаридов
Эндо- β -1,3-глюканаза	Низкая, либо отсутствует	Гидролиз с образованием глюканодекстринов и олигосахаридов
Экзо- β -1,3-глюканаза	В активной форме	Гидролиз β -1,3-связей с образованием глюканодекстринов и дисахаридов
<i>Эстеразы</i>		
Липаза	В активной форме	Гидролиз глицериновых эфиров жирных кислот с образованием глицерина и жирных кислот
Фитин (кислая фосфатаза)	В активной форме в алейроновом слое	Гидролизует фосфорнокислые эфиры с образованием неорганического фосфата

Фермент	Активность фермента в зерне ячменя	Механизм действия
<i>Эстеразы</i>		
β -Глюкан-соллюбилаза	В активной форме	Высвобождает β -глюкан из соединений с белками (см. рис. 3.1)
Ферулэстераза	В активной форме	Расщепляет эфирные связи между феруловой кислотой и арабинозой и способствует высвобождению гемицеллюлозы из соединений с белками (см. рис. 3.1)
<i>Оксидоредуктазы</i>		
Каталаза	Активность незначительная. Находится в алейроновом слое и эндосперме	Расщепляет перекись водорода на воду и кислород
Пероксидаза	Активность незначительная. Находится в алейроновом слое и эндосперме	Расщепляет перекись водорода или органические перекиси в присутствии доноров водорода (фенолов, ароматических аминов и ароматических кислот)
Липоксигеназа	В активной форме	Окисляет ненасыщенные жирные кислоты до гидропероксидов жирных кислот. В ячмене присутствует липоксигеназа, окисляющая только линолевую и линоленовую кислоту с образованием 9-гидроперекисных кислот
Полифенолоксидаза	В активной форме	Окисление антоцианогенов

Амилолитические ферменты

К группе амилолитических ферментов относятся α - и β -амилаза, глюкоамилаза, изоамилаза, пуллуланаза и некоторые другие. По принципу воздействия на субстрат ферменты разделяют на эндо- и экзоферменты.

Окончание «оза» означает, что это *вещество* (или субстрат), на которое действует фермент: например, амилоза. Окончание «аза» оз-

начает, что это фермент, который воздействует на вещество (субстрат): например, амилаза.

Эндоферменты. Примером эндофермента является α -амилаза, которая разрывает внутримолекулярные связи в высокополимерных цепях амилопектина и амилозы (рис. 3.2).

К эндоферментам также относится пуллуланаза, но в отличие от α -амилазы этот фермент гидролизует α -1,6-связи в амилопектине и предельных декстринах.

Экзоферменты атакуют субстрат с нередуцирующего конца, отщепляя, в зависимости от свойств фермента, либо моно-, либо дисахариды, т. е. действуют как бы с конца молекулы. В качестве примера можно привести β -амилазу, отщепляющую мальтозу и глюкоамилазу, которая в свою очередь отщепляет глюкозу.

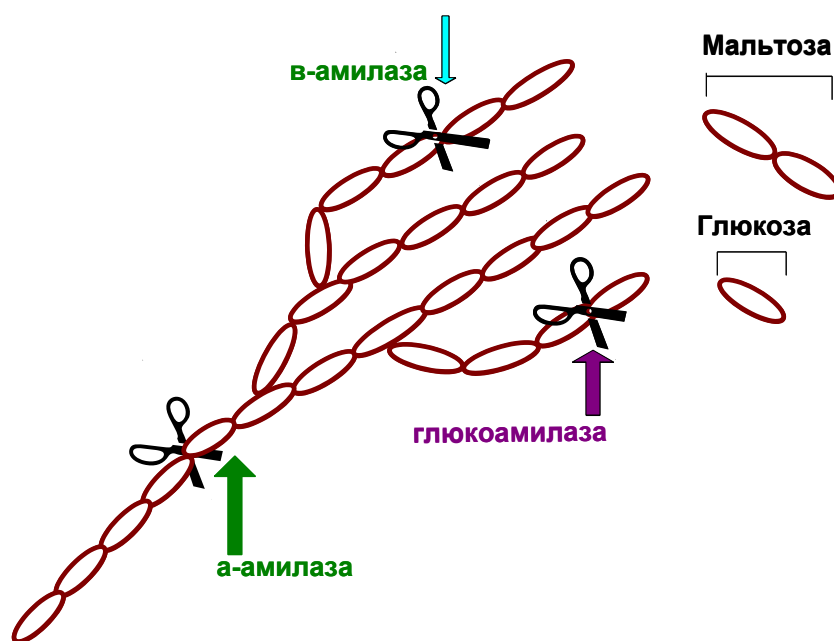


Рис. 3.2. Схема действия различных амилалитических ферментов

При переработке больших количеств несоложенного зерна промышленные ферменты восполняют прежде всего недостаток α -амилазы, таким образом обеспечивая полное осахаривание заторов.

В связи с тем, что ферменты имеют много синонимов, в табл. 3.6 приведены названия, используемые в пивоварении.

Название ферментов и механизм их действия

Фермент	Синонимы	Механизм действия
α -Амилаза (α -1,4-глюкан-глюканогидролаза)	–	Расщепление α -1,4-гликозидных связей внутри молекул (эндофермент)
β -Амилаза (α -1,4-глюкан-мальтогидролаза)	–	Гидролиз α -1,4-связей в молекуле крахмала с нередуцирующего конца (экзофермент)
Глюкоамилаза (α -1,4-глюкан-глюкогидролаза)	Амилоглюкозидаза, кислая мальтаза, экзо-1,4- α -D-глюкозидаза	Гидролиз α -1,4- и α -1,6-связей в молекуле крахмала (экзофермент)
Пуллуланаза (пуллулан-6-глюканогидролаза)	R-фермент, амилопектин-6-глюканогидролаза, дебранчинг-фермент	Гидролиз α -1,6-связей в пуллулане, амилопектине, гликогене (эндофермент)

α -Амилаза

α -Амилаза является эндоферментом. В первой фазе она быстро расщепляет α -1,4-гликозидные связи амилозы преимущественно на декстрины с низкой молекулярной массой. В связи с этим происходит быстрое изменение цвета йодного раствора. В течение первой фазы расщепляется от 20 до 45 % амилозы. Потом наступает вторая фаза с более низкой скоростью реакции, когда α -амилаза расщепляет низкомолекулярные декстрины и в реакционной смеси повышается содержание мальтотриозы, мальтозы и глюкозы.

β -Амилаза

β -Амилаза действует в цепной реакции с α -амилазой, отщепляя постепенно мальтозу от нередуцирующего конца цепи. Ее действие осахаривающее. β -Амилаза не может обойти α -1,6-гликозидные связи в молекулах амилопектина, гидролиз крахмала останавливается на двух или трех единицах глюкозы перед разветвлением и образуются предельные декстрины. Кроме того, в отличие от α -амилазы она практически не гидролизует неклеистеризованный крахмал, только после клейстеризации крахмала начинает действовать этот фермент. Причем, если субстратом является амилоза, она полностью гидроли-

зуются до мальтозы, если амилопектин, то накапливается от 54 до 58 % мальтозы и 42 – 46 % декстринов.

Предельная декстриназа и пуллуланаза

Эти ферменты расщепляют полисахариды и продукты их гидролиза в местах разветвления молекулы, т.е. эти ферменты гидролизуют α -1,6-глюкозидные связи. В результате в растворе увеличивается содержание мальтозы и мальтотриозы.

В табл. 3.7 и 3.8 приведены сведения о проявлении максимальной активности данных ферментов в заторе.

Таблица 3.7

Условия для проявления максимальной активности и температура инактивации амилолитических ферментов при приготовлении затора

Фермент	Температура, °С		Оптимальная величина pH
	оптимальная	инактивации	
α -Амилаза	70–75	80	5,6–5,8
β -Амилаза	60–65	70	5,4–5,6
Предельная декстриназа	55–60	65	5,1
Пуллуланаза	40	70	5,3

Таблица 3.8

Активаторы и ингибиторы амилолитических ферментов

Фермент	Активаторы	Ингибиторы	Стимуляторы
α -Амилаза	Ca^{+2} , Zn^{+2} , Cl^-	Сульфаты железа, хрома, цинка, меди	Гибберелловая кислота
β -Амилаза		Cu^{+2} , Hg^{+2} , галогены и озон	

Протеолитические ферменты

Протеолитические ферменты – это ферменты, которые гидролизуют пептиды, освобождая белковые фрагменты или свободные аминокислоты.

По новой классификации протеолитические ферменты разделяют на две основные группы: пептидазы (КФ 3.4.11–15) и протеиназы (КФ 3.4.21–24). Деление пептидаз по подклассам (от 11 до 15) осуществляется на основе механизма расщепления пептидных связей в пептидах, например, к ним относятся дипептидгидролазы (КФ 3.4.13), которые гидролизуют дипептиды. Протеиназы состоят из четырех подклассов, в которых ферменты подразделяются в зависимости от особенностей механизма катализа. Например, к этой группе относят кислые протеиназы (КФ 3.4.23), которые имеют оптимум рН ниже 5.

При переработке больших количеств несоложенного зерна необходимо вносить соответствующие препараты протеолитических ферментов, которые в несоложенном зерне имеют низкую активность. При этом протеазы гидролизуют высокомолекулярные азотистые вещества до низкомолекулярных пептидов и аминокислот. Они играют существенную роль в обогащении суслу растворимыми азотистыми веществами и способствуют хорошей фильтруемости пива. Под действием протеаз образуются аминокислоты. С технологической точки зрения протеазы имеют значение для обеспечения оптимальной концентрации аминокислот, необходимых для питания дрожжей в ходе главного брожения. Так, они влияют и на прирост дрожжей, и косвенно, на органолептические свойства пива.

Оптимальное расщепление высокомолекулярных азотистых веществ в ходе приготовления суслу имеет большое значение для улучшения коллоидной стойкости пива

Гемицеллюлазы

Ферменты, которые расщепляют гемицеллюлозы, называются гемицеллюлазами.

Гемицеллюлозы – полисахариды (их также называют некрахмалистыми полисахаридами), состоящие из различных моносахаров. К гемицеллюлозам относится такой проблемный для пивоварения

полисахарид, как глюкан, который входит в состав клеточных стенок эндосперма.

Гемицеллюлазы представлены комплексами ферментов. Так, β -D-глюканазы состоят из шести ферментов, катализирующих расщепление β -1,2-, β -1,3-, β -1,4-, β -1,6-связей (эндоферменты); β -ксилазы – из пяти ферментов (эндо- и экзоферменты); β -глюкозидазы (экзоферменты).

Важнейшим из этой группы ферментов для пивоварения является эндо- β -глюканаза, которая расщепляет высокомолекулярный β -глюкан. Гемицеллюлазы освобождают крахмал клеток для действия амилаз, также они освобождают белки и гидролизуют некрахмальные полисахариды, что снижает вязкость и улучшает фильтрование охмеленного сусла. При этом увеличивается выход экстракта и улучшаются фильтруемость и качество пива.

Липаза

Липаза, или триацилглицерол липаза (КФ 3.1.1.3), относится к эстеразам (класс гидролаз), которые расщепляют эфирные связи. Этот фермент гидролизует высокомолекулярные глицериновые эфиры жирных кислот с образованием ди-, моноглицеридов и жирных кислот. Образовавшиеся в результате гидролиза триглицеридов жирные кислоты склонны к ферментативному и радикальному окислению.

Липазная активность выявляется, в основном, в зародыше ячменя (2/3 активности), а также в его алейроновом слое. В результате действия липазы в процессе приготовления сусла значительно уменьшается доля триглицеридов по сравнению с зерном и увеличивается содержание высокомолекулярных свободных жирных кислот. Это следует из данных табл. 3.9, в которой приведена сравнительная характеристика липидного состава зерна и сусла с массовой долей сухих веществ 12 %.

Содержание некоторых липидов в ячмене и сусле

Липиды	Содержание в зерне, % от общего количества жирных кислот	Концентрация в сусле, мг/л, с массовой долей сухих веществ 12 %
Свободные жирные кислоты C ₄ – C ₁₀	–	0–1
Жирные кислоты C ₁₄ – C ₁₈	55,6	18–26
Триглицериды	43,2	5–8
Диглицериды	–	0,2–0,5
Моноглицериды	0,2	1,6–1,8

Липазы ячменя имеют два пика активности: при 35 °С и при 65 °С. В процессе солодоращения активность фермента возрастает более чем в два раза по сравнению с его активностью в ячмене. При сушке солода липазная активность изменяется незначительно и выходит на уровень 86–92 % в сравнении с ее активностью в свежепросоленном солоде.

При затирании одним из наиболее благоприятных условий для проявления липазной активности является температура от 35 до 40 °С. Инактивация фермента наступает при температуре более 70 °С. Следовательно, исключение цитолитической паузы из режимов затирания будет способствовать понижению концентрации жирных кислот и их пероксидов как в сусле, так и в пиве.

Установлено, что инфузионный или декокционный способы затирания незначительно влияют на содержание жирных кислот в сусле. Так, применение декокционного способа приводит к увеличению концентрации линолевой кислоты в сусле примерно на 7 % в сравнении с настойным способом.

Липоксигеназа

Липоксигеназа (КФ 1.13.11.12) относится к ферментам класса оксидоредуктаз. К этому классу ферментов относятся также каталаза, пероксидаза и полифенолоксидаза. Липоксигеназа окисляет ненасыщенные жирные кислоты в соответствующие гидропероксиды. Высокий уровень липоксигеназы приводит к росту тканей. Найдена положительная корреляция с процессом удлинения клеток при прорастании злаков. Важно, что от активности этого фермента зависит длительность хранения продуктов без изменения их органолептических характеристик. Известно, что липоксигеназа играет активную роль в процессах старения растений и способствует сопротивлению растений поражающим их вредителям и инфекциям.

Для двурядного ячменя (*Hordeum disticum* L.) выделяют два типа липоксигеназы: липоксигеназа-1 (LOX-1), которая есть как в исходном, так и в прорастающем зерне, и липоксигеназа-2 (LOX-2), которая образуется в зерне только после прорастания.

Липоксигеназная активность, наблюдающаяся в листке и корешке, продолжает повышаться при подвяливание зеленого солода (первый этап сушки). Однако во время протекания второго этапа сушки (отсушки) происходят значительные изменения в активности фермента. При температуре отсушки от 80 до 85 °С, т.е. именно той температуре, которая необходима для получения светлого солода, липоксигеназная активность падает до уровня активности в ячмене. Повышение температуры сушки солода свыше 80–85 °С приводит к значительной инаktivации фермента, поэтому активность липоксигеназы в темном солоде приближается к нулю.

Липоксигеназная активность в солоде зависит от сорта ячменя. В солоде, полученном из ярового ячменя, активность липоксигеназ примерно в два раза больше, чем в озимом солоде. Два изофермента липоксигеназы LOX-1 и LOX-2 существенно отличаются по своим свойствам. Например, LOX-1 производит главным образом 9-гидропероксиды (9-НРОД) из линолевой кислоты, тогда как LOX-2 способствует образованию 13-гидропероксидов (13-НРОД) (рис. 3.3).

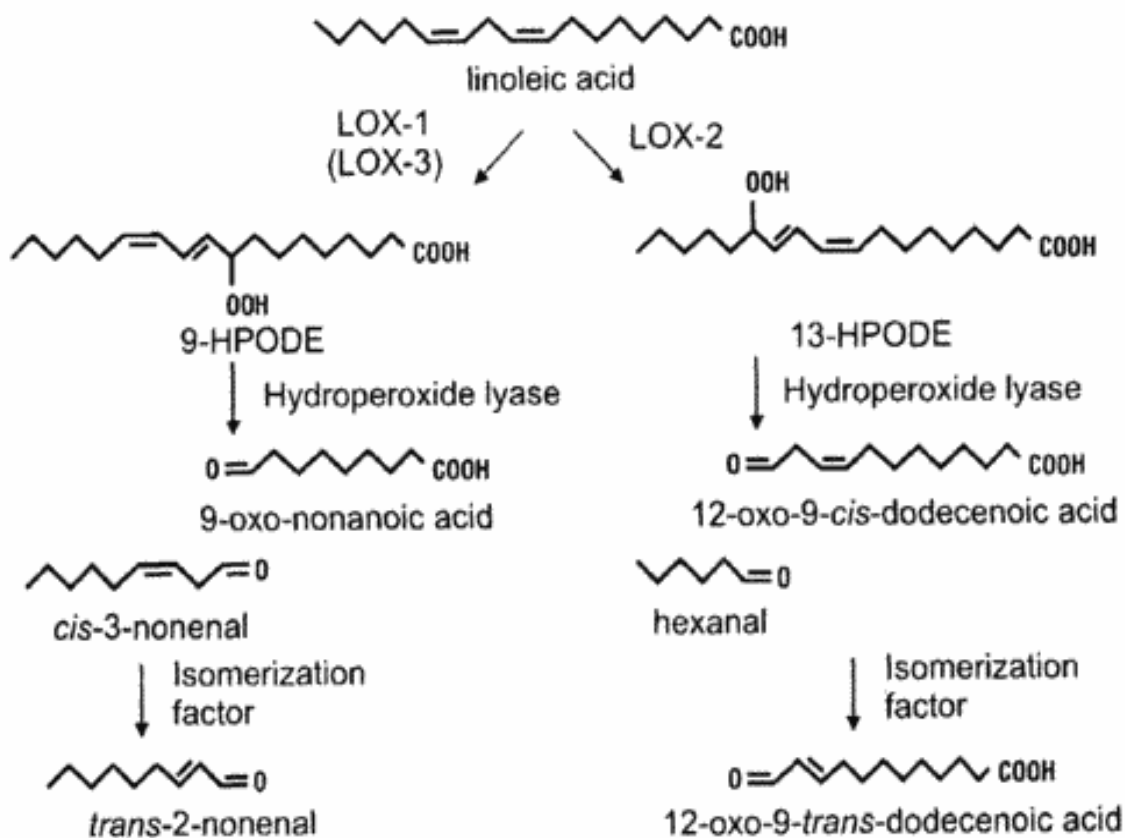


Рис. 3.3. Образование 9- и 13-гидропероксидов (9-НРОD, 13-НРОD) под действием LOX-1 и LOX-2 в пивоваренном ячмене при солодоращении

Активность той или иной формы липоксигеназы зависит от температуры и pH. Это следует учитывать при затирации. Оптимальным условием для действия LOX-1 является температура от 35 до 40 °С. При этой же температуре наблюдается максимальная активность липазы. Активность LOX-2, которая образует 13-гидропероксид, начинает существенно снижаться только по достижении температуры 55 °С (рис. 3.4). Таким образом, для снижения содержания гидропероксидов в сусле из режима затирации солода следует исключить как цитолитическую, так и протеолитическую паузы, а величину pH снизить до 5,2–5,3. Инактивация фермента наступает при температуре свыше 65 °С.

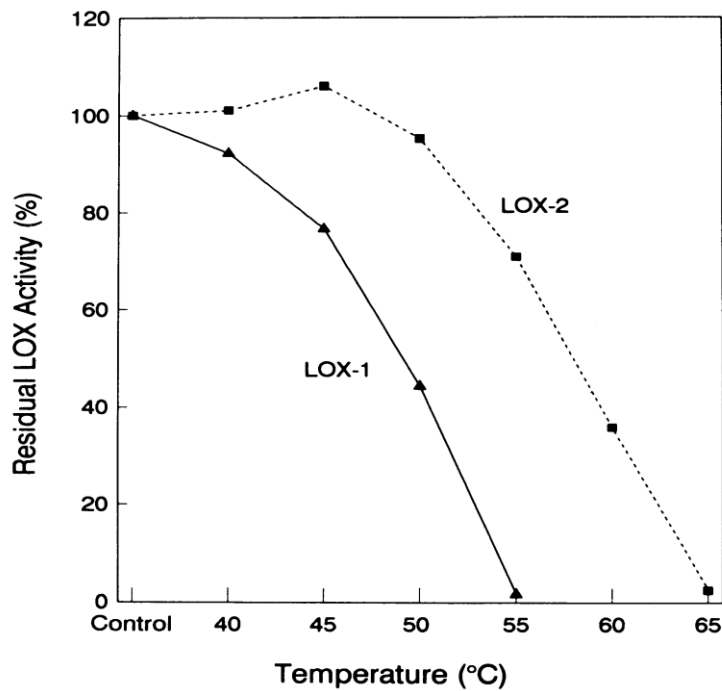


Рис. 3.4. Влияние температуры на активности LOX-1 и LOX-2

Эти две формы липоксигеназы также отличаются по значению величины рН, при которой наблюдается их максимальная активность: для LOX-1 это значение составляет 5,8; для LOX-2 – 6,2 (рис. 3.5). При снижении рН ниже значения 5,1 активность обеих форм липоксигеназы значительно понижается.

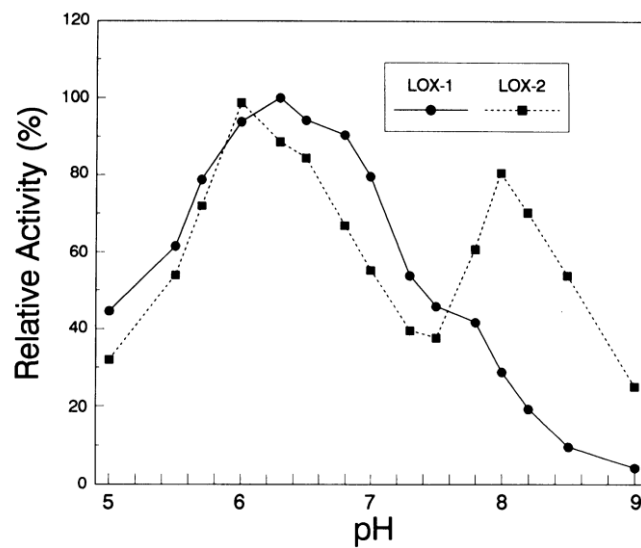


Рис. 3.5. Зависимость активности ферментов LOX-1 и LOX-2 от рН

3.3. Жиры (липиды)

Жиры составляют до 5 % от сухого веса зерна ячменя: более 50 % из них – это триглицериды (нейтральные жиры), от 10 до 20 % – фосфолипиды и менее 10 % – гликолипиды. Они содержатся в основном в алейроновом слое (6–12 % от СВ алейронового слоя) и зародыше (10–40 % от сухого веса зародыша). Эндосперм практически лишен липидов – менее 2 % от массы эндосперма. Они ассоциированы с крахмальными гранулами.

Жиры выполняют различные биологические функции в процессе солодоращения, так как они входят в состав клеточных мембран и являются высокоэнергетическим резервным веществом, которое используется при проращивании ячменя.

При проращивании зерно теряет до 30 % липидов вследствие их гидролиза на глицерин и жирные кислоты. Часть жирных кислот в дальнейшем участвует в обмене веществ – синтезе корешка и ростка. Другая же часть подвергается дальнейшему расщеплению липоксигеназами, содержащимися в листке и корешке. Образовавшиеся при этом продукты расщепления ответственны за появление огуречного запаха в зеленом солоде. Максимальная активность этого фермента достигается на 3–4-й день солодоращения. В готовом солоде активность липоксигеназы почти в два раза ниже, чем в ячмене, и приближается к нулю, в то время как активность липазы, в зависимости от температуры сушки, составляет от 81 до 98 % от активности фермента в солоде.

Кроме липидов ячмень в среднем содержит до 1,7 % от сухих веществ жирных кислот, большая часть которых представлена ненасыщенными жирными кислотами (табл. 3.10).

Таблица 3.10

Содержание основных жирных кислот в зерне ячменя

Жирная кислота	Содержание, % от общего количества жирных кислот
Пальмитиновая (C16:0)	20
Олеиновая (C18:1)	10
Линолевая (C18:2)	55
Линоленовая (C18:3)	5
Свободные жирные кислоты	10

Состав жирных кислот важен с точки зрения их влияния на пенообразование. Установлено, что на пенообразование отрицательно влияют высокомолекулярные ненасыщенные жирные кислоты, такие как линолевая, пальмитиновая, олеиновая и линоленовая, т. е. те кислоты, которые входят в состав жиров и образуют пул свободных жирных кислот в ячмене (см. табл. 3.10). Кроме того, ненасыщенные жирные кислоты ячменя могут являться причиной «старения пива», изменяя его химический состав во время длительного хранения. С другой стороны, именно эти кислоты необходимы дрожжам для построения клеточных мембран, т.е. для роста и размножения клеток, особенно при недостатке кислорода в начале процесса брожения пива.

3.4. Фенольные соединения

Фенольные соединения находятся в основном в алейроновом слое и в мякинной оболочке. Содержание фенольных веществ колеблется от 0,1 до 0,3 % и зависит от сорта, климатических условий, а также от степени зрелости. Эти вещества оказывают прямое или косвенное влияние на процесс солодоращения и качество пива, а именно:

- при солодоращении они являются ингибиторами прорастания ячменя;

- в пивоварении отрицательно влияют на вкус, цветность и коллоидную стабильность пива.

Благодаря своей высокой восстановительной способности эти вещества снижают стабильность вкуса во время хранения пива. В то же время они положительно влияют на пеностойкость пива.

В состав зерна ячменя входят мономерные, олигомерные и полимерные фенольные соединения.

3.4.1. Мономерные фенольные соединения

К мономерным фенольным соединениям относятся соединения рядов C_6-C_1 (оксibenзойные кислоты) и C_6-C_3 (оксикоричные кислоты) и кумарины, а также $C_6-C_3-C_6$ (флавоноиды).

Фенольные кислоты редко обнаруживаются в свободной форме, обычно они входят в состав глюкозидов и эфиров. Их количество невелико по сравнению с флавоноидами.

В зернах ячменя обнаружены галловая, прокатехиновая, гентибиновая, *p*-гидроксibenзойная, ванилиновая, кофейная, *p*-кумариновая, феруловая, коричная хлорогеновая кислоты. Их состав и количество определяются сортовыми особенностями ячменя.

Оксикоричные кислоты (кумариновая, феруловая, кофейная, синаповая), которые являются предшественниками в биосинтезе флавоноидов (лейкоцианидина, катехина, проантоцианидина) и лигнинов.

Кумарины – производные коричной (кумариновой) кислоты. Они придают пиву запах свежескошенного сена.

Феруловая кислота, которая при инфицировании пива декарбоксируется грамм-отрицательными бактериями *Klebsiella spp* с образованием 4-винилгваякола и 4-этилгваякола. Декарбоксилирование феруловой и кумариновой кислот также осуществляется штаммами *S.cerevisiae*, (прежнее название *S. diastaticus*) с образованием 4-винилгваякола и 4-этилгваякола соответственно. Эти соединения придают пиву фенольный привкус. Установлено также, что некоторые фенольные кислоты играют роль ингибиторов при проращивании ячменя. Они входят как в оболочки ячменя, так и в алейроновый слой. Например, показана зависимость между содержанием феруловой кислоты и активностью α -амилазы.

Флавоноиды представляют собой наиболее распространенную группу мономерных фенольных соединений. В зависимости от степени окисленности или восстановленности они делятся на 10 основных подгрупп, среди которых наиболее значимы антоцианидины, катехины и лейкоантоцианидины, к которым относятся антоцианогены.

Катехины легко окисляются как при аутоокислации (самоокислении), так и при ферментативном окислении с помощью оксидоредуктаз (например, полифенолоксидазы), в этом случае образуется флорафен, который имеет красный цвет. В результате возрастает показатель цветности сусле и пива.

Лейкоантоцианидины окисляются значительно легче катехинов, они растворяются в воде и легко конденсируются с катехинами,

образуя димеры – проантоцианидины. Проантоцианидины и катехины часто называют полифенолами и таннинами.

Примечательно, что ячмень является единственным злаком, в зернах которого встречаются антоцианогены (АЦГ) – фенолы, которые при нагревании с соляной кислотой переходят в антоцианидины. Антоцианогены находятся в алейроновом слое. Их количество возрастает с увеличением содержания белка в ячмене, в частности, в его гордеиновой фракции.

Мономерные фенолы – флавоноиды при их высокой молекулярной массе не обладают дубильными свойствами, поэтому они не образуют взвесей (брух) при кипячении сусла. Такими свойствами обладают олигомерные и полимерные фенольные соединения. Полимерные фенольные вещества представлены в зерне дубильными веществами и лигнином.

3.4.2. Олигомерные и полимерные фенольные соединения

Олигомерные и полимерные фенольные соединения относятся к полифенолам или дубильным веществам. Они получают путем конденсации, полимеризации и окисления мономерных фенолов. Эти соединения характеризуются дубильными свойствами, т.е. оказывают дегидратирующее (водоотнимающее) действие на протеины, в результате чего образуются комплексы белок – полифенолы, или, как принято их называть, белково-дубильные комплексы.

Дубильные вещества по классификации Фрейденберга делятся на гидролизуемые и негидролизуемые (конденсированные). Конденсированные дубильные вещества являются производными катехинов и лейкоантоцианидинов. Эти димеры носят название проантоцианидины. Они сконцентрированы в семенной оболочке прямо на внешней стороне алейронового слоя.

Проантоцианидины обладают способностью осаждать белки, что приводит к образованию коллоидного осадка в пиве. В связи с этим ведутся интенсивные работы по селекции ячменей, свободных от проантоцианидинов.

Таннины – полимеры, образующиеся конденсацией от 2 до 10 мономеров (в основном катехинов и лейкоантоцианидинов). Эти вещества имеют ярко выраженный вяжущий вкус. При кипячении сусла с хмелем они участвуют в образовании горячих взвесей.

Высококонденсированные танины очень нестойкие соединения и постепенно выпадают в осадок при дображивании пива, увлекая за собой белки и полисахариды, которые входят в состав комплексов таннин–белок, таннин–полисахарид.

Лигнины представляют собой трехмерный полимер фенольной природы.

К фенольным соединениям относится тестин. Это горькое вещество, состоящее из белка и дубильных веществ. Уже при 0,1%-й концентрации в пиве оно может отрицательно повлиять на его вкус и цветность. Тестин, так же как и другие фенольные соединения, растворяется в слабых растворах щелочей и может быть частично удален из оболочек во время замачивания ячменя.

3.5. Минеральные вещества и витамины ячменя

Минеральные вещества. Количество минеральных веществ в ячмене колеблется от 2,4 до 3,0 %. Основная их часть приходится на фосфаты калия, кальция и магния (табл. 3.11). Фосфаты необходимы как для размножения дрожжей, так и для процесса брожения. Их содержание в зерне определяется сортовыми особенностями ячменя и агротехнологией, в частности количеством вносимых фосфорных удобрений. Нормальным считается содержание от 260 до 350 мг фосфора в 100 г СВ ячменя. Минеральный состав ячменя богаче, чем у двух других (рис и кукуруза), используемых в пивоварении злаков.

Таблица 3.11

Минеральный состав ячменя, рисовой крупы и кукурузы

Компоненты, мг/100 г продукта, содержащего 86 % СВ	Ячмень	Рисовая крупа	Кукуруза
Калий	453	100	340
Кальций	93	8	34
Кремний	600	100	60
Магний	150	50	104
Натрий	32	12	27
Сера	88	46	114
Фосфор	353	150	301

Первичные фосфаты (ортофосфорная кислота и ее соли) имеют большое значение при солодоращении, участвуя в энергетическом обмене. В пивоварении важны одно- и двузамещенные фосфаты, способные образовывать буферные системы, в результате чего поддерживается определенная величина рН в сусле и пиве.

Ячмень содержит большее по сравнению с рисом и кукурузой количество силикатов, что отрицательно сказывается на коллоидной стойкости пива и его вкусе.

Витамины локализованы в зародыше и алейроновом слое. Они являются коферментами многих ферментов ячменя. В нем присутствуют практически все водо- (витамины группы В и витамин С) и жирорастворимые (А, D, Е) витамины.

4. КАЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ЯЧМЕНЯ ДЛЯ ПИВОВАРЕНИЯ

Ячмень как основное сырье для получения пивоваренного солода своими свойствами оказывает решающее влияние на качество солода и пива, поэтому сорт ячменя выбирается по определенным качественным признакам.

4.1. Органолептические показатели

Цвет. Ячмень должен иметь блестящую поверхность светло-желтого, желтого, серовато-желтого цвета. Серый, красновато-желтый, желто-коричневый, зеленоватый цвет зерен ячменя, ячмень с почерневшими кончиками свидетельствуют о нарушении технологии при уборке зерна. Зерна без блеска, с серым налетом говорят о том, что зерно в период уборки было мокрым. Такой ячмень для солодоращения непригоден, так как при его замачивании и ращении наблюдается интенсивное развитие плесени, а солод имеет характерный запах.

Запах. Запах здорового зерна специфический, приятный, аналогичный запаху ячменной соломы. Не допускается присутствие затхлого, солодового, плесневого и других не свойственных ячменю запахов. Ячмень, убранный под дождем, обладает затхлым запахом, который удерживается и в готовом солоде после сушки. Такой ячмень имеет плохую всхожесть и для солодоращения непригоден.

Форма. Форма зерна является наследственным признаком сорта. Различают три группы ячменей по внешней форме зерна: короткозерный тип, средний тип (с тонкой цветковой оболочкой), длиннозерный (с утолщенной цветковой оболочкой и большой массой тысячи зерен). Самое лучшее соотношение размеров зерна, т.е. отношение длины к ширине – 2,5: 1.

Под выравненностью практически понимают степень однородности зерновой массы по размерам зерен. Равномерно развитое и полностью созревшее зерно одного сорта, одинаковой окраски и выравненных размеров дает однородный и выравненный солод. Только выравненное зерно равномерно замачивается, равномерно прорастает, достигая требуемого растворения и обеспечивая равномерное протекание биохимических процессов при ращении, сушке и отлежке солода.

Выравненность ячменя характеризуется наибольшим суммарным остатком на двух соседних ситах. При этом по выравненности ячмень делят на три группы: высокая выравненность при сумме более 80 %, средняя – от 70 до 80 %, низкая – менее 70 %. Для пивоварения используются 1-я и 2-я группы зерен. По зарубежным и российскому стандартам (ГОСТ 5060–86), ячмень высокого качества содержит более 85 % зерен на ситах с отверстиями 2,8 и 2,5 мм.

Крупность – это отношение массы зерен ячменя (схоче на сите с отверстиями 2,5x20 мм) к массе образца солода. Ячмень 1-го класса содержит более 85 % зерен на ситах с отверстиями 2,8 и 2,5 мм. Использование зерна с пониженной крупностью и высоким содержанием мелкого зерна невыгодно как с экономической, так и технологической точки зрения. Так, при соложении более мелкого зерна уменьшается выход готового солода из-за потерь сухих веществ.

Стекловидность. Эндосперм ячменя может быть мучнистым, стекловидным и полустекловидным. Стекловидность ячменя вызывается, прежде всего, большим содержанием белков. Но иногда и при сравнительно небольшом содержании белков эндосперм бывает стекловидным вследствие цементации крахмальных зерен гумми-веществами и белками. Эта стекловидность исчезает, если зерно замочить, а затем высушить при низкой температуре. Зерна с исчезающей стекловидностью называют полустекловидными. Нормы допустимой стекловидности ячменя не установлены.

Пленчатость. Пленчатостью называют количество цветочных пленок (мякинной оболочки), выраженное в процентах от общей массы зерна. С увеличением пленчатости соответственно уменьшается доля других сухих веществ зерна, прежде всего крахмала. Следовательно, экстрактивность толстопленчатых ячменей ниже, чем тонкопленчатых. Кроме того, толстая пленка содержит больше дубильных и горьких веществ, понижающих качество пива. Для пивоваренного ячменя она должна быть в пределах 7–10 %.

Засоренность и примеси. Ячмень, принимаемый на завод, должен подвергаться очистке и сортировке. Только чистый ячмень без битых зерен, без отходов можно хранить в зерноскладах или силосах. Количество присутствующей в зерне сорной и зерновой примеси затрудняет его очистку. Зерно с большим количеством примесей склонно к самосогреванию и порче, так как интенсивность дыхания у примесей выше, чем у основного зерна. Поврежденные зерна, семена и остатки сорных трав часто оказываются перенасыщенными влагой и могут повысить ее в ячмене, снизив устойчивость ячменя при хранении, так как эндосперм их не защищен и создаются благоприятные условия для развития микроорганизмов. В ячмене высокого качества сорной и зерновых примесей должно быть менее 2 %.

Зараженность зерна зерновыми вредителями (ГОСТ 5060) не допускается.

4.2. Физиологические показатели

О физиологическом состоянии зерна судят по показателям энергии и способности его прорастания, а также по уровню водочувствительности.

Энергия и способность прорастания. Энергия прорастания соответствует процентному содержанию проросших зерен через трое суток проращивания. Способность прорастания определяется через пять суток. В ГОСТ 5060–86 указана способность прорастания для зерна, поставляемого не ранее чем через 45 дней после его уборки. Она составляет для ячменей 1-го класса 95 %, для ячменя 2-го класса –90 %.

Высокое значение показателя прорастания является одной из характеристик, показывающей готовность зерна для перерабатывания

в солод. Но указанные в стандарте сведения по способности прорастания без данных по энергии прорастания теряют свое значение, потому что очень важно знать разницу между этими показателями. Разница свыше 2 % нежелательна, так как в процессе прорастания зерна параллельно с активацией имеющихся в зерне ферментов происходит и образование новых. Разница более чем в 2 % приводит к неравномерному растворению веществ эндосперма зерна и не позволяет полностью осуществить растворение зерна и накопить достаточный потенциал ферментных систем в готовом солоде. Большая разница между энергией и способностью прорастания ячменя приводит не только к снижению качественных характеристик получаемого из него солода, но способствует появлению плесени на непроросших зернах, которая будет служить источником контаминации здоровых зерен.

Водочувствительность. Установлено, что у некоторых ячменной избыток воды при определении прорастаемости приводит к резкому снижению их способности к прорастанию, а при оптимальной влажности они прорастают нормально. Это свойство ячменя называется водочувствительностью. По разности в количестве проросших зерен за трое суток в чашках Петри с 4 и 8 мл воды судят о водочувствительности ячменя. Ячмень считается водочувствительным, если разница превышает 20 %. Согласно аналитике Европейской пивоваренной конвенции, оценка водочувствительности происходит по шкале (*Pollock Test*): менее 10 % – нечувствителен к воде; от 10 до 25 % – малочувствителен к воде; от 26 до 45 – чувствителен к воде; более 45 % – очень чувствителен к воде. Этот показатель является характеристикой периода послеуборочного дозревания зерна. Повышенная водочувствительность объясняется наличием в зерне феруловой кислоты, которая оказывает тормозящее действие на процесс прорастания. Длительность периода послеуборочного созревания зависит от климатических условий (температуры и влажности) в период созревания зерна. Водочувствительность повышается при поздней уборке и увеличении роста микроорганизмов, с которыми связано повышение потребности в кислороде.

4.3. Химические показатели

Влажность. Основное значение влажности зерна ячменя в том, что при ее изменении меняется содержание сухих веществ, а следова-

тельно, и выход экстракта из единицы массы ячменя. Зерно считается сухим при влажности до 14,5 %, средней сухости – свыше 14,6–16,0 %, влажным – свыше 16 % и сырым – свыше 17 %. Нормативный показатель по влажности пивоваренного ячменя для первого класса –15 %, для 2-го класса –15,5 % (ГОСТ 5060).

Кроме того, с влажностью связаны потери сухих веществ при хранении ячменя. Дыхание ячменя при хранении в большей степени зависит от влажности, чем от температуры: повышение влажности на 2 % ведет к увеличению потерь зерна при хранении в 80 раз. Это объясняется тем, что к обычным потерям сухих веществ зерна добавляются потери из-за активизации жизнедеятельности зерна, а также микроорганизмов и вредителей, что приводит к самосогреванию зерна и его порче. В результате зерно, имеющее влажность 16 %, может храниться без изменения своих качественных характеристик не более 4–5 месяцев; при влажности 12–13 % – до следующего урожая; сухое, обеззараженное, очищенное и охлажденное зерно 2–3 года (в силосах) и 4–5 лет (на складе).

Экстрактивность. Под экстрактивностью ячменя понимают то максимальное количество сухих веществ зерна, которое может быть использовано в процессе производства пива. Экстрактивность выражается в процентах к сухому веществу ячменя. Пивоваренный ячмень должен иметь экстрактивность от 70 до 82 %.

Содержание крахмала. Крахмал составляет от 50 до 65 % в сухом веществе зерна. Разница между экстрактивностью и количеством крахмала в ячмене колеблется в пределах 10–20 %.

Титруемая кислотность. В нормальном состоянии зрелый ячмень имеет слабокислую реакцию, которая обуславливается главным образом присутствием кислых солей фосфорной кислоты, а также небольших количеств органических кислот (молочной, муравьиной и др.). Титруемую кислотность выражают в градусах. 1° кислотности равняется 1 мл 1н. раствора гидроксида натрия, пошедшего на нейтрализацию кислот в 100 г зерна. Кислотность здорового ячменя колеблется в пределах 1,8 – 2,5°.

Содержание белка. Основными факторами, определяющими содержание белковых веществ, являются сортовые особенности ячменя, агротехнические приемы возделывания. Зерно, содержащее более 12 % белка, характеризуется как «трудноразрыхляемое». Это связано с тем, что распад межклеточного белкового пространства, окру-

жающего крахмальные зерна, у высокобелковистых ячменей при его проращивании менее значителен, чем у низкобелковистых, так как белок более прочно связан с клеточными стенками. Таким образом, с повышением содержания белка в ячмене возрастают трудности по его переработке в солод.

Установлена определенная зависимость между содержанием белка в зерне, экстрактивностью солода и числом Кольбаха: при повышении доли белка на 1 % снижается массовая доля экстракта в солоде на 0,6 %, степень общего растворения – на 0,3–0,5 %, а число Кольбаха – на 0,4–2,0 %.

4.4. Болезни ячменя, снижающие его урожайность и качество

Наиболее распространенными болезнями являются мучнистая роса, ржавчина ячменя, коричневая пятнистость, ринхоспоровая пятнистость.

Мучнистая роса. Это заболевание наблюдается во время появления у растения побегов, что отрицательно сказывается на урожайности. В настоящее время ген, обладающий максимальной эффективностью в борьбе против мучнистой росы, заложен в его сорте.

Ржавчина ячменя появляется нерегулярно, но даже при малом поражении она снижает качество и урожайность ячменя. Заболевание проявляется на более позднем этапе вегетации. Сопrotивляемость сортов обусловлена генетически.

Коричневая пятнистость бывает чаще во влажных районах возделывания. Сопrotивляемость этому заболеванию генетически неспецифична.

Ринхоспоровая пятнистость наблюдается при влажных и холодных погодных условиях. Ячмень подвержен этому заболеванию до конца вегетации. Сопrotивляемость этой инфекции определяется несколькими генами.

5. ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ, БИОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СОЛОДА

В основе солодоращения лежат сложные процессы:

- *биологические* – прорастание зародыша и, соответственно, синтез новых веществ и дыхание зерна;
- *биохимические* – гидролиз запасных веществ эндосперма;
- *химические* – взаимодействие полученных в результате гидролиза растворенных и образование ароматических и вкусовых веществ (например, меланоидинообразование);
- *физические* – продвижение растворенных запасных веществ от эндосперма к зародышу и обратно.

Под воздействием ферментов прорастающего зерна начинается расщепление всех высокомолекулярных соединений (в основном это углеводы и белки) и переход их в низкомолекулярные вещества, которые могут быть использованы для питания зародыша. Расщепление запасных веществ зерна сопровождается образованием новых клеток в зародыше. Таким образом, процесс проращивания ячменя характеризуется двумя противоположно направленными, но неразрывно связанными процессами: гидролизом запасных веществ эндосперма и синтезом новых веществ в прорастающем зародыше. Оба процесса изменяют химический состав ячменя.

5.1. Хранение ячменя

При хранении ячменя протекают следующие биохимические и биологические процессы: дыхание зерна (вследствие чего повышается его влажность); жизнедеятельность микроорганизмов (как результат – повышение температуры).

Потери при хранении ячменя, связанные с биохимическими процессами, зависят от следующих параметров: влажности, температуры, степени очистки, крупности. В зависимости от времени года потери составляют от 0,3 до 1,3 % в месяц.

5.2. Замачивание

Извлечение экстрактивных веществ из ячменя при затирании зернопродуктов происходит под действием ферментов, активирующихся и синтезирующихся в процессе солодоращения. Во время солодоращения вещества зерна претерпевают морфологические, физико-химические, биохимические изменения, благодаря которым они становятся доступными для действия целого ряда ферментов.

Одним из результатов замачивания зерна ячменя является восстановление активности зародыша, вначале использующего для своей жизнедеятельности растворимые и усвояемые питательные вещества. Эти вещества уже есть в зерне. В щитке зерна активируются гидролитические ферменты, из щитка они диффундируют (проникают) в эндосперм, где начинают катализировать гидролиз части высокомолекулярных веществ и превращать их в растворимые соединения.

Уже в первые 6–12 ч замачивания щиток становится активным в обмене веществ, но он еще не способен производить гидролитические ферменты. Повышению активности ферментов способствуют стимуляторы роста – гиббереллины, которые попадают из корневой системы в зародыш, а затем к алейроновому слою. Параллельно с увеличением влажности зерна возрастает активность амилаз, рибонуклеаз и фосфатаз.

Вегетационная (поглощенная при замачивании) вода растворяет в зерне вещества, обеспечивающие зародышу питание и соответственно переход ферментов в активное состояние. В зародыше активизируется обмен веществ, и зерно ячменя начинает прорасти, что сопровождается усилением потребности в O_2 , необходимом для дыхания.

При замачивании преследуют цели:

- удалить пыль, легкую зерновую и незерновую примеси, оставшиеся в ячмене при обработке его на зерноочистительных и сортировочных машинах;
- продезинфицировать зерно;
- повысить влажность ячменя для светлого солода до 42–45 %, когда происходит нормальный процесс проращивания.

5.2.1. Роль воды

Решающее значение для прорастания ячменя имеет влажность зерна.

Вода в зерне выполняет функции:

- растворителя питательных веществ в зародыше и в субстратах, активизируя действие ферментов и продуктов их гидролиза;
- среды для действия гидролитических ферментов;
- транспортного средства в целях передачи питательных веществ эндосперма к зародышу и движения ферментов в эндосперме, а также исходных компонентов для образования ферментов.

Все функции воды проявляются только после выхода зерна из состояния покоя, в котором пребывает ячмень сразу же после уборки урожая. Этот период характеризуется низкой энергией прорастания, что связано с низкой активностью ферментов наличием в цветковой оболочке и алейроновом слое высокой концентрации ингибиторов роста (в основном это вещества фенольной природы) с низкой концентрацией стимуляторов роста (гибберелловой кислоты).

Длительность периода покоя ячменя составляет от 2 до 4 недель и зависит от состояния зародыша и степени проницаемости плодовой оболочки. Она определяется:

- сортом ячменя (на 15 %);
- климатическими условиями возделывания (на 55 %);
- водочувствительностью.

Водочувствительные ячмени обладают пониженной жизнеспособностью. Это связано с феруловой кислотой, содержащейся в оболочках зерна, которая тормозит его прорастание. Активаторы роста не влияют на водочувствительность.

По истечении периода дозревания зерно готово к проращиванию. Этот процесс начинается с замачивания, при этом имеет большое значение водопоглощение зерна.

Водопоглощение зависит от следующих факторов:

- температуры воды: чем выше температура, тем меньше время замачивания;
- размера зерна: крупное зерно требует большего времени замачивания;
- способа замачивания: чем длиннее воздушные паузы, тем короче процесс замачивания;

– климатических условий: при жаркой и сухой погоде поглощение воды замедляется;

– содержания белка (только в том случае, если были отклонения при возделывании).

Зерно перед замачиванием имеет влажность от 13 до 15 % и находится в состоянии вегетационного покоя. Оно содержит лишь связанную с полимерами зерна воду и в таких условиях не способно прорасти. Необходимая для прорастания свободная влага в зерне появляется в результате его замачивания или орошения.

Поглощение воды зерном происходит сначала более интенсивно, а затем этот процесс в значительной степени замедляется, причем водопоглощение отдельными частями зерна происходит неодинаково (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Водопоглощение отдельных морфологических структур зерна

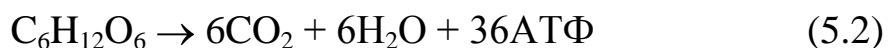
Морфологическая структура зерна	Продолжительность замачивания, ч			
	2	4	6	24
Щиток	18,5	36,8	50,0	57,9
Зародыш	33,0	43,6	51,3	57,9
Плодово-семенная оболочка	11,4	15,6	26,8	36,4
Эндосперм	10,0	12,5	21,6	35,0
Цветковая обложка	40,5	43,1	44,9	47,1
Зерно в целом	21,6	25,9	28,6	38,4

Условия замачивания существенно влияют на процесс проращивания зерна, его длительность, потери и качество солода. При замачивании в процессе насыщения водой к зерну необходимо подводить в достаточном количестве кислород, поскольку при большем вбирании зерном кислорода интенсивнее происходит поглощение воды и обмен веществ. В свою очередь, чем интенсивнее идет обмен, тем больше зерно нуждается в кислороде.

5.2.2. Роль кислорода

Нормальный ход процесса дыхания зерна связан с непрерывным потреблением кислорода. При отсутствии кислорода в среде может наступить анаэробное разрушение запасных углеводов зерна (спиртовое брожение) с образованием спирта, углекислоты (формула 5.1) и побочных продуктов брожения, например, щавелевой, лимонной, молочной, янтарной, протеиновой кислот.

Продукты, которые образуются при анаэробном процессе (формула 5.2), крайне нежелательны, поэтому отсутствие кислорода на стадии замачивания и начальном этапе проращивания недопустимо:



Около 20 % крахмала превращается в сахара, из них около 10 % приходится на дыхание. Остальные примерно 10 % остаются в солоде в виде сахара, придавая ему сладковатый вкус.

Средством обеспечения нормального дыхания зерна при замачивании служит искусственная его аэрация. Максимальное количество углекислоты появляется уже через 2 ч после замачивания, поэтому очень важно продувать зерно воздухом в первые часы замачивания.

Таким образом, доступ кислорода при замачивании, обеспечивающий более эффективное в энергетическом отношении аэробное дыхание, предохраняет зерно ячменя от траты углеводов (что характерно для процесса брожения) и создает условия для сохранности экстрактивных веществ при солодоращении (см. формулы 5.1 и 5.2).

5.3. Проращивание зерна

В созревших зернах большая часть содержащихся ферментов адсорбирована протоплазмными структурами клеток и находится в неактивном состоянии. В процессе прорастания происходит активация уже имеющихся в зерне ферментов, а также увеличение количества этих ферментов.

При солодоращении происходят следующие процессы:

- биологические, связанные с прорастанием зародыша и синтезом новых веществ, а также дыханием зерна. Длина листа увеличивается до $2/3 - 3/4$ длины зерна;
- биохимические, обеспечивающие гидролиз запасных веществ эндосперма;
- химические, представляющие собой взаимодействие полученных в результате гидролиза веществ, вследствие чего образуются вкусо-ароматические соединения;
- физические: передвижение растворенных запасных веществ от эндосперма к зародышу и обратно.

Главная задача при солодоращении заключается в накоплении ферментов и осуществлении цитолиза и протеолиза, при этом потери сухих веществ и ферментов должны быть минимальными.

Цитолиз – растворение клеточных стенок при гидролизе β -глюканов и пентозанов, входящих в состав клеточных стенок. Схема растворения представлена на рис. 5.1.

схема цитолитического растворения эндосперма ячменя

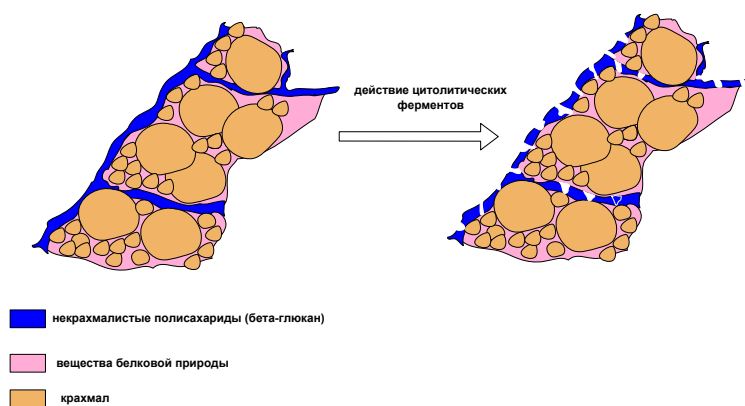


Рис. 5.1. Схема цитолитического растворения клеточных стенок эндосперма

В этом процессе участвуют следующие ферменты:

- β -глюкансолюбилаза, которая высвобождает β -глюкан, связанный с белком. Этот фермент имеет высокую активность в зерне ячменя;
- эндо- β -глюканазы, катализирующие расщепление гликозидных связей в β -глюкане. Ячмень содержит мало этих ферментов. При

проращивании зерна эндо- β -глюканазы синтезируются в клетках алейронового слоя. Они проникают в эндосперм и разрушают β -глюкан, входящий в клеточные стенки клеток эндосперма. Поскольку активность фермента резко уменьшается при сушке, его действие в основном ограничивается солодоращением;

– экзо- β -глюканазы, отщепляющие ди- и трисахариды с редуцирующих концов β -глюкана. Эти ферменты вырабатываются, в основном, щитком в присутствии ионов кальция и гибберелловой кислоты.

В прорастающем зерне разрушение клеточной стенки начинается возле зародыша и далее распространяется от щитка. Следовательно, в начале проращивания β -глюканаза выделяется эпителием щитка. Позднее она синтезируется под воздействием активируемой гибберелловой кислоты. Разрушение клеточных стенок наблюдается около алейронового слоя.

Максимальная активность β -глюканаз достигается на пятый день проращивания. Все цитолитические ферменты могут действовать только в комплексе общих ферментативных реакций, протекающих при солодоращении, и ни один из них в отдельности, каким бы эффективным ни было его действие, не может достичь такого превращения некрахмалистых полисахаридов, которое происходит при проращивании зерна ячменя.

Разрушение целлюлозы и гуммивеществ идет тем быстрее, чем выше активность ферментов, гидролизующих другие некрахмалистые полисахариды. Ферментативный гидролиз некрахмалистых полисахаридов ячменя в процессе проращивания имеет огромное практическое значение. При этом гидролизе стенки клеток эндосперма растворяются и образовавшиеся в солоде амилазы и протеиназы при затирании сырья свободно проникают в их содержимое, гидролизуя крахмал и белок.

Протеолиз – это процесс гидролиза белков, входящих в состав зерна, в частности в состав клеток эндосперма (рис 5.2).

При солодоращении активность всех пептидаз в наибольшей степени возрастает в первые трое суток. При сушке солода и в процессе затирания их активность значительно снижается. Значение активности пептидаз в солоде находится на таком же низком уровне, как и в начале прорастания ячменя.

Протеолитические ферменты различаются не только по способности гидролизовать белковые и полипептидные субстраты, но также и по отношению к рН среды, кислороду, к активаторам, ингибиторам и ряду других признаков.

Состав белковых фракций ячменя при проращивании существенно меняется (табл. 5.2).

схема протеолитического растворения эндосперма ячменя

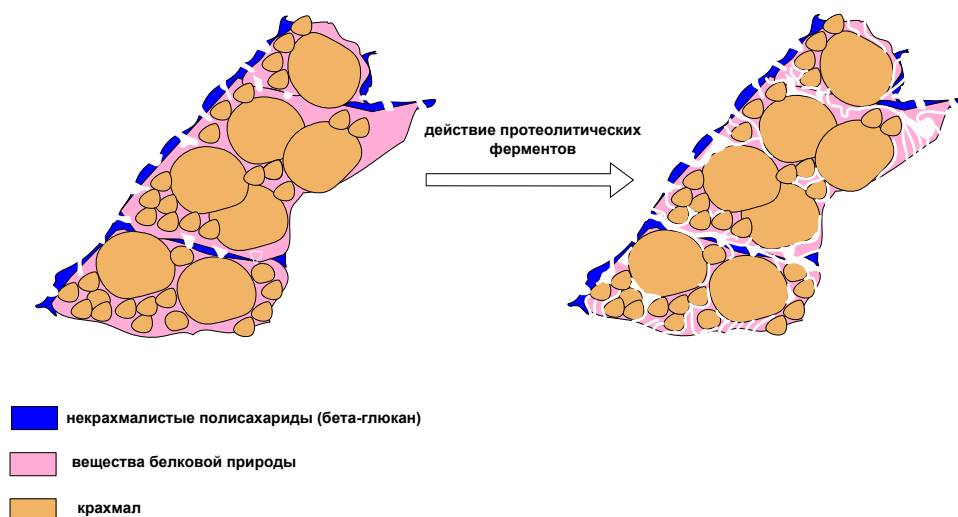


Рис. 5.2. Растворение белка в крахмальных клетках эндосперма

Таблица 5.2

Сравнительный состав азотистых веществ ячменя и солода (%) через 5 суток после проращивания

Фракция азотистых веществ	Ячмень	Солод
Небелковый азот	7	32
Альбумин	5	9
Глобулин	10	11
Проламин	37	17
Глютелин	30	21

Количество азотистых веществ, претерпевающих превращения при солодоращении, может достигать 50 %, но поскольку это результат гидролитических процессов и синтеза (на что тратится около половины продуктов белкового распада), то в готовом солоде величина распада белков колеблется в пределах 38–42 % растворимых белков (число Кольбаха). Это важный технологический показатель в пивоварении, позволяющий судить о глубине превращений, происходящих при солодоращении, и о степени белкового растворения солода.

Условия для проявления активности протеолитических ферментов солода в дальнейшем технологическом процессе создаются при затирании зернопродуктов.

Важнейшей задачей солодоращения является активация и образование амилолитических ферментов.

Амилазы ячменя и солода состоят из двух ферментов: α -амилазы и β -амилазы, различающихся механизмом своего воздействия на крахмал. Проникновение α -амилазы внутрь клеток эндосперма облегчается действием цитолитических ферментов, которые разрушают стенки крахмалосодержащих клеток, оставляя проницаемый для других ферментов каркас. Значительная часть образовавшихся сахаров перемещается к зародышу и участвует в дыхательном метаболизме, сопровождающемся синтезом АТФ, и промежуточных продуктов, необходимых для построения новых клеток.

В прорастающем зерне 7 % α -амилазы находится в зародыше, 93 % – в эндосперме. α -Амилаза активируется только при проращивании ячменя. Накопление α -амилазы активно происходит до четвертого дня рашения зерна, а затем ее содержание медленно возрастает до своего максимума в конце проращивания.

Активность ферментов зависит от влажности и содержания кислорода в воздухе. Активатором фермента являются ионы Ca^{+2} .

На рис. 5.3 показано точечное воздействие фермента на зерна крахмала и продолжающееся расщепление; при этом хорошо видно чашеобразное строение крахмальных зерен.

β -амилаза содержится в непроросшем ячмене в достаточном количестве, и по мере прорастания ячменя ее активность резко увеличивается. Максимальная активность β -амилазы проявляется на 4–5-е сутки проращивания.

схема амилолитического растворения эндосперма ячменя

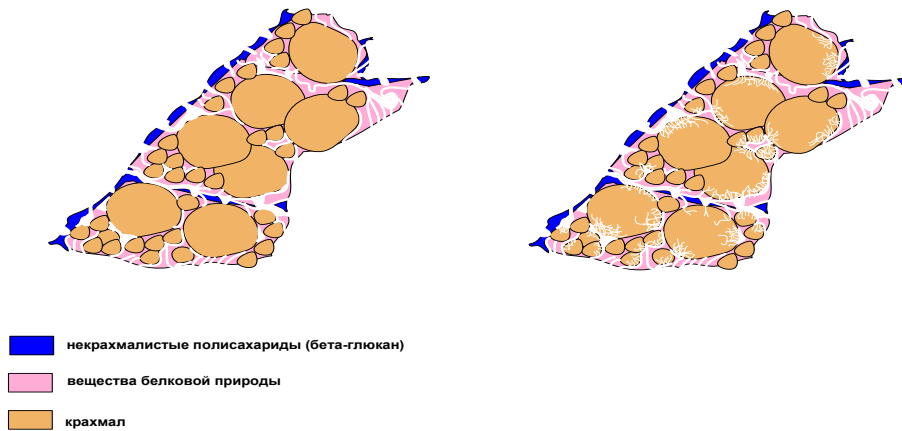


Рис. 5.3. Расщепление крахмала в клетках эндосперма амилолитическими ферментами солода

5.4. Процессы, происходящие при сушке солода

Основная цель сушки солода предусматривает следующее:

- снижение влажности при производстве светлого солода до 3,0–3,5 % для обеспечения его длительного хранения и транспортирования;
- подавление физиологических и ферментативных процессов;
- формирование сенсорных характеристик солода;
- придание хрупкости и ломкости солодовым росткам для их последующего удаления;
- сохранение комплекса синтезированных ферментов.

Свежепроросший солод перед сушкой содержит от 43 до 45 % влаги, высушенный же должен содержать от 3,0 до 3,5 % влаги. Благодаря такой низкой влажности все жизненные процессы в солоде сводятся к минимуму, о чем свидетельствует прекращение процесса прорастивания ячменя.

Сушку солода в зависимости от происходящих с зерном превращений делят на три основные фазы: физиологическую, ферментативную и химическую.

Физиологическая фаза

При физиологической фазе в зерне продолжается процесс солодоращения. В этот период активность ферментов значительно по-

вышается, поскольку влажность и температура приближаются к оптимальным для их действия. Процесс изменения структуры, т. е. процесс растворения, продолжается.

Ферментативная фаза

В этой фазе сушки температура постепенно повышается до 70 °С, при этом влажность снижается до 10 %. Различные группы ферментов ведут себя при этом по-разному. Группа цитолитических ферментов при сушке почти полностью инактивируется, так как уже при 60 °С в течение 15 мин эти ферменты теряют свою активность. Активность протеолитических ферментов солода зависит от температуры сушки. В светлом солоде при нормальном режиме сушки активность пептидаз сохраняется достаточно хорошо. В начале сушки их активность повышается, затем постепенно снижается до исходного уровня.

Амилолитические ферменты при сушке понижают свою активность. Так, β -амилаза теряет свою активность в большей степени, чем α -амилаза, которая способна переносить более высокие температуры.

Активность липаз солода при сушке, так же как и протеаз, возрастает. Фосфатаза уже через 4 ч сушки зерна теряет треть своей активности. Каталаза солода при сушке инактивирует на 90 %.

Химическая фаза

На третьей фазе сушки наблюдаются в основном химические процессы, приводящие к образованию в солоде специфических ароматических и вкусовых свойств и изменению цветовой окраски. Накопившиеся в солоде продукты ферментативного распада белков и углеводов взаимодействуют под влиянием высокой температуры сушки с образованием новых соединений – меланоидинов. В этой фазе часть ферментов полностью инактивируется, а та из них, что сохранила свою активность, не в состоянии ее проявлять за недостатком влаги и слишком высокой температуры среды.

Образование темноокрашенных меланоидинов на химической фазе сушки происходит за счет окислительно-восстановительных реакций между редуцирующими сахарами и аминокислотами, ди- и трипептидами солода. Интенсивность окраски и аромата, а также различие в характере аромата меланоидинов зависит от аминокислоты и углевода, вступивших в реакцию.

6. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ СОЛОДORAЩЕНИЯ

При производстве солода наблюдаются значительные потери из-за расхода сухих веществ на развитие ростков, корешков и дыхание зародыша. Эти процессы взаимосвязаны: подавление дыхания неизбежно вызывает торможение роста. Поэтому способы интенсификации производства солода связаны, прежде всего, с факторами, влияющими на эти процессы.

При замачивании диффузия биологически активных веществ из ячменного зерна в воду практически заканчивается после 24 ч. Эти вещества можно использовать в качестве регуляторов роста зерна.

Применяя принцип перезамачивания ячменя, можно уменьшить потери на дыхание за счет ингибирования фенолами активности окислительно-восстановительных ферментов в зародыше. Этот способ позволяет сократить продолжительность солодоращения на одни сутки при одновременном улучшении качества солода.

Добавляя в повторную замочную воду химические соединения, обладающие активирующим действием, в начальной стадии солодоращения можно наблюдать изменения в ходе процесса, приведенные в табл. 6.1. На проращивание зерна влияют различные физические факторы (табл. 6.2).

Таблица 6.1

Влияние активаторов роста на активность ферментов при замачивании

Технологическая операция	Интенсификация процесса
Перезамачивание ячменя	Ингибирование процессов дыхания и активации гидролитических процессов в зерне. Снижение количества антоцианогенов в готовом солоде и ускорение разрыхления солода
Применение молочной кислоты и диаммонийфосфата	Интенсифицируется процесс солодоращения, снижаются потери на дыхание и образование ростков
Гибберелловая кислота и бромид калия	Сокращение процесса солодоращения до четырех суток

Технологическая операция	Интенсификация процесса
Щелочные растворы концентрацией 0,1 %	Повышается скорость проникновения воды в зерно, стимулируется выщелачивание из оболочек ячменя фенольных и горьких веществ, способных регулировать ростовые процессы, происходящие в замоченном зерне. Повышается коллоидная стойкость полученного пива, уменьшается количество антоцианогенов и катехинов в солоде и пиве

Таблица 6.2

Воздействие физических факторов на зерно

Воздействие	Интенсификация процесса
Применение кварцевого преобразователя при частоте колебаний 800 кГц в течение 1–10 мин	Увеличивает энергию прорастания в 2 раза
Ультразвук	Сокращает процесс солодоращения на 25 %
Электромагнитные поля с частотой 20–80 мГц	Стимулируют рост зародыша и ускоряют ферментативные процессы
Обработка в электрическом поле при напряжении 12,8 кВ в течение 10 мин	Интенсифицирует накопление ферментов
Обработка γ -лучами	Угнетает дыхание зерна, тормозит развитие микроорганизмов, контаминирующих зерно

При механическом воздействии на ячмень добиваются частичного удаления оболочки зерна и более быстрого проникновения влаги внутрь зерна. Это в 2 раза сокращает сроки замачивания ячменя, повышает активность амилолитических ферментов в готовом солоде.

Обычно при солодоращении используют совместное действие различных факторов (табл. 6.3).

Стимуляторы проращивания в технологии солодоращения

Фактор	Влияние на параметр оптимизации
Применение гибберелловой кислоты (0,1–0,4 мг/кг ячменя)	Ускорение прорастания. Стимулирует обмен веществ в зародыше, затем идет стимуляция ферментов эндосперма
Добавление: бромата калия или натрия; аммиака 0,02–0,5 %; формальдегида	Балансирует нежелательные процессы, вызванные добавлением гибберелловой кислоты
Обработка ячменя молочной кислотой (добавление в замочную воду в количестве 1,5–2,0 г/кг)	Снижается рН, что создает благоприятные условия для действия ферментов, в результате ускоряется растворение эндосперма зерна
Обработка ячменя диаммонийфосфатом из расчета 0,5–0,7 г/кг ячменя на 2-й день проращивания	Повышение выхода солода (за счет ингибирования дыхания) без изменения амилитической активности
Совместное применение молочной кислоты и диаммонийфосфата Опрыскивание на 2-й день ращения из расчета 0,8 кг/т (диаммонийфосфат) и 1,5 кг/т (молочная кислота)	Увеличение ферментативной активности солода, повышение его выхода и экстрактивности за счет регулирования рН и буферности
Применение индолилуксусной кислоты. Расход 0,18–0,35 мг/кг ячменя. Вводят в замочную воду в конце замачивания	Повышение энергии и способности прорастания, увеличение гемицеллюлазной активности
Применение комплекса ферментных препаратов (целлюлаза, пектиназа, гемицеллюлаза, α -амилаза, β -амилаза, протеаза)	Процесс проращивания сокращается на 24 и более часов, выход экстракта увеличивается на 1–3 %, потери сухих веществ снижаются на 2–5 %

Из всех перечисленных способов интенсификации процесса солодоращения наиболее эффективны способы с применением биологически активных веществ, в частности таких, как гибберелловая кислота (ГБ). Она накапливается естественным путем при развитии растения (табл. 6.4). Для ускорения проращивания ее можно внести при замачивании солода. Механизм ее действия показан на рис 6.1.

Таблица 6.4

Образование эндогенных гиббереллинов во время замачивания

Время замачивания, ч	Сумма гиббереллинов в пересчете на ГБ кислоту, мкг/кг
0	Не обнаружены
24	46
48	50

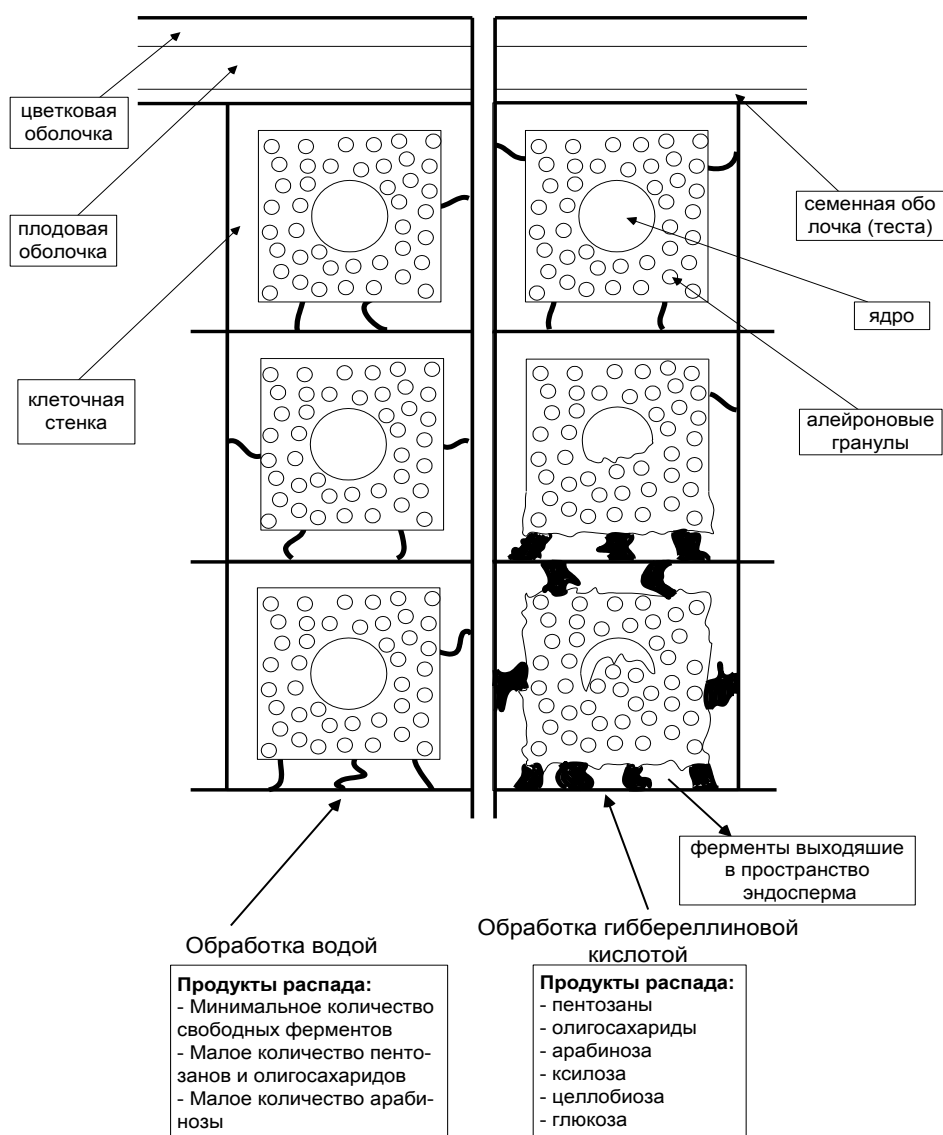


Рис. 6.1. Ферментативное расщепление клеточной стенки эндосперма

7. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА СОЛОДА

Качество светлого солода оценивают по органолептическим, физическим, механическим, физиологическим и химическим (технохимическим) показателям. В России для оценки качества солода используют такие органолептические характеристики, как внешний вид, цвет, запах и вкус. Из физико-механических показателей определяется проход через сито (с отверстиями $2,2 \times 20$ мм), массовая доля сорной примеси, количество мучнистых и стекловидных зерен. С помощью физико-химических методов непосредственно в солоде изучают содержание массовой доли влаги, белка, экстракта в сухом веществе тонкого помола, разницу в массовых долях экстрактов тонкого и грубого помолов. При затирании оценивают продолжительность осахаривания, а в конгрессном сусле определяют цвет, кислотность, прозрачность сусла и содержание в нем растворимого белка. На основании полученных данных по содержанию азота в сусле и солоде рассчитывают число Кольбаха. В соответствии с полученными данными светлый солод относят либо к солоду высокого качества, либо к солоду I и II классов (ГОСТ 29294–92).

Зарубежные производители солода к этим показателям добавляют массу 1000 зерен, фриабильность, содержание в солоде заплесневелых и битых зерен, вязкость, содержание β -глюканов, число Хартонга, развитие зародышевого листка, содержание формольного и α -аминного азота, диастатическую силу. Кроме того, вместо кислотности солода определяется величина рН конгрессного сусла.

7.1. Органолептические показатели

Органолептический метод анализа солода – это субъективный способ оценки. Тем не менее с его помощью него можно быстро выявить серьезные недостатки в качестве солода. Основными показателями, определяемыми с помощью органов чувств, являются запах, вкус, хрупкость зерен при раскусывании, цвет, форма и размер зерна.

Запах солода должен быть чистым, солодовым. Не должно быть затхлого запаха, запаха плесени. Запах плесени появляется в том случае, когда для получения солода был использован ячмень с большим количеством зерновой примеси. Запах плесени может

появиться при хранении солода в результате развития грибов на поверхности ячменя, содержащего поврежденные зерна. Поэтому присутствие заплесневелого и битого зерна в солоде не допускается.

Вкус солода должен быть приятно сладковатым, без постороннего привкуса, зерно при раскусывании должно быть хрупким, эндосперм – белым и рассыпчатым.

Цвет оболочки должен быть равномерным, светло-желтым. Не допускаются зеленые и темные тона, обусловленные плесенью. Серая окраска появляется при большом содержании ионов железа в замочной воде. Темная окраска кончиков свидетельствует о том, что для солодоращения был использован влажный ячмень.

Форма и размер зерен. Хорошо растворенное, рыхлое солодовое зерно сохраняет форму и свой размер и при переработке ячменя.

Выравненность (сортировка) солодов служит для определения гомогенности зерна. При гетерогенности (неоднородности) солода наблюдаются затруднения при дроблении и затирании, происходит снижение выхода экстракта. Различные размеры зерен встречаются у солодов, полученных из нестандартного ячменя. Солод высокого качества с выравненной крупностью имеет не менее 85 % зерен, оставшихся на ситах с отверстиями 2,8 и 2,5 мм (табл.7.1).

Таблица 7.1

Сортировка солода

Показатели качества	Рекомендуемые значения	
	ГОСТ 29294–92 для светлого солода высокого качества	Европейская пивоваренная конвенция
Сумма зерен на ситах с отверстиями 2,8 и 2,5 мм, %, не менее	–	85
Проход через сито (2,2×20 мм), %, не более	3	–
Гомогенность, %, более	–	7,5
Массовая доля влаги, %, не более	4,5	5,0

Влажность солода влияет на процесс его дробления и затира- ния. При дроблении как пересушенного, так и влажного солода воз- никает целый ряд проблем. В частности, при дроблении солода с низ- кой влажностью увеличивается доля муки в помоле, в том числе и за счет фракции шелухи. В результате наряду с увеличением выхода экстракта наблюдается снижение скорости фильтрации сусла, повы- шение его цветности и ухудшение вкуса пива. При дроблении влаж- ного солода, напротив, уменьшается доля муки и мелкой крупки в помоле, улучшается процесс фильтрования затора, но снижается выход экстракта, увеличивается содержание β -глюканов и, несмотря на достаточное содержание в помоле фракции «шелуха», может ухудшаться фильтруемость пива.

Обычно этот показатель в отлежавшемся солоде составляет от 4,5 до 5,0 % (см.табл. 7.1). Во время транспортировки влажность солода может несколько увеличиться, но она не должна превышать 6 %, так как во влажном солоде возобновляется действие ферментов и он теряет свои характерные свойства. Кроме того повышение мас- совой доли влаги снижает экстрактивность солода и вызывает про- блемы во время его хранения.

7.2. Показатели, характеризующие цитолитическую растворимость солода

Цитолиз – процесс растворения клеточных стенок, связанный с расщеплением гемицеллюлоз и белков, оказывает влияние на дроб- ление солода, фильтрование сусла, выход экстракта, длительность осахаривания, интенсивность брожения, частично на пенообразую- щие свойства и фильтруемость пива, а также на его вкус. Цитолиз оценивается с помощью таких показателей, как мучнистость, фриаб- ильность, разность массовых долей экстрактов тонкого и грубого помола, вязкость сусла и содержание в сусле β -глюкана, развитие за- родышевого ростка (табл. 7.2).

Таблица 7.2

Требования к солоду

Показатель качества	Рекомендуемые значения			Примечание
	ГОСТ 29294–92 для солода		Европейская пивоваренная конвенция (ЕВС)	
	высшего качества	1-го класса		
Экстрактивность сухого вещества солода, %, не менее	79	78	81	Определяются в конгрессном сусле (8,6% СВ)
Величина рН	–	–	5,70–5,95	
Кислотность, мл 1н. NaOH/100 мл суслу, или мл/100 г СВ	0,9–1,1 мл/100 мл	0,9–1,2 мл/100 мл	14,0 мл / 100 г СВ	
<i>Показатели, характеризующие цитолитическое растворение солода</i>				
Содержание мучнистых зерен, %, не менее	85	80	95	
Массовая доля стекло- видных зерен, %, не бо- лее	3	5	2	
Показатель по фриаби- лиметру, %, не менее	–	–	87	
Разность массовых до- лей экстракта в СВ тон- кого и грубого помола, %	Не более 1,5	1,5 – 2,5	1,2 – 1,8	Определяются в конгрессном сусле
Вязкость, мПа·с, не более	–	–	1,55	
β-Глюкан, мг/100 г СВ солода, не более	–	–	350	Определяется в сусле при 65 °С
Время фильтрования за- тора, мин, не более	60	–	–	–
Мутность, ед. ЕВС*	–	–	2	Сусло из све- жевысушен- ного солода дает опал, мутность бо- лее 2 ед. ЕВС

Продолжение табл. 7.2

Показатель качества	Рекомендуемые значения			Примечание
	ГОСТ 29294–92 для солода		Европейская пивоваренная конвенция (EBC)	
	высшего качества	1-го класса		
Развитие зародышево- го листка, % от общего количества зерен: 1/4 длины зерна	–	–	0	
1/2 длины зерна	–	–	3	
3/4 длины зерна	–	–	25	
Равен длине зерна	–	–	70	
Больше длины зерна	–	–	2	
<i>Показатели, характеризующие протеолитические процессы в солоде</i>				
Массовая доля белка в СВ солода, %, не бо- лее	11,5	11,5	9,5 – 11,0	Определяются в конгрессном сусле
Содержание раство- ренного азота, г/100 г СВ солода	–	–	0,64 – 0,74	
Число Кольбаха, %	39 – 41	–	38 – 42	
Содержание формоль- ного азота, мг/100 г СВ солода	–	–	180 – 220	
Содержание свобод- ного α-аминного азота (FAN), мг/100 г СВ солода	–	–	135 – 155	Определяется в конгрессном сусле. Составляет в среднем 21 % от рас- творимого азота
Число Хартонга, %, более	–	–	36	
Цвет до кипячения, не более	0,18 ц.е.**	0,20 ц.е.	3,8 ед. EBC	
Цвет после кипячения, не более	–	–	5,5 ед. EBC	

Показатель качества	Рекомендуемые значения			
	ГОСТ 29294–92 для солода		Европейская пивоваренная конвенция (ЕВС)	Примечание
	высшего качества	1-го класса		
<i>Показатели, характеризующие амилолитическую активность солода</i>				
Продолжительность осахаривания, мин, не более	15	20	15	Определяются в конгрессном сусле
Конечная степень сбраживания суслу, %, более	–	–	81,5	
Диастатическая сила, ед. Виндиша–Кольбаха	–	–	240 – 260	
<i>Прочие показатели</i>				
Предшественники ди- метилсульфида, мг/кг СВ солода, не более	–	–	4	
Нитрозодиметиламин (НДМА), мкг/кг СВ солода, не более	3	3		

Примечание

(–) – значение не нормируется.

*ед. ЕВС – единицы цвета суслу, принятые в странах, входящих в Европейскую пивоваренную конвенцию.

** ц.е. – мл раствора йода концентрацией 0,1 моль/л на 100 мл воды.

Мучнистость служит критерием оценки растворения солода, в частности его эндосперма. Равномерность растворения эндосперма является важнейшим показателем качества солода и влияет на процесс получения суслу и пива, а именно на выход экстракта, осветление суслу, процессы брожения и дображивания пива, его фильтруемость и коллоидную стойкость.

Для оценки мучнистости используется проба на укус, а также рассматривается продольный разрез зерна. Однако оба метода не могут достоверно охарактеризовать этот показатель из-за их субъективности и малого количества исследуемого образца. Более надежные результаты могут быть получены с помощью фриабиметра, принцип действия которого основан на механическом разделении пробы

солода на мягкие и твердые частицы. Значение показателя «фриабильность», или «рыхлость», соответствует количеству мучнистых зерен, содержание которых в солоде высокого качества должно превышать 87 % (табл. 7.1).

Стекловидность солода связана с недостаточной прорастаемостью и гомогенностью зерен ячменя, неправильным ведением технологии солодоращения, особенно сушки солода. Иногда это связано с использованием стекловидных ячменей, число которых возрастает в засушливые года. Для солода высокого качества количество стекловидных зерен не должно превышать 2–3 % (табл. 7.1). Увеличение доли стекловидных зерен приводит к повышению разницы в массовых долях экстракта тонкого и грубого помола. Это отрицательно сказывается на выходе экстракта, фильтровании и осветлении сусла, брожении, дображивании и осветлении готового пива.

Мучнистость и стекловидность зерна можно определить путем просвечивания в диафоноскопе, при этом стекловидные зерна прозрачны, мучнистые – непрозрачны.

Разность массовых долей экстрактов тонкого и грубого помола ($\Delta\text{Э}$, %) характеризует степень растворения стенок крахмальных зерен эндосперма, т.е. указывает на степень модификации (растворения) солода. Этот показатель представляет собой разность массовых долей экстракта, полученного при затирании затора, состоящего из 90 % муки тонкого помола, и экстракта, полученного при затирании затора, содержащего только 25 % муки. При этом для помола следует использовать специальную дисковую мельницу *Buhler-Miag DLFU*.

Нормально растворенный солод имеют значение $\Delta\text{Э}$ в пределах от 1,2 до 1,8 %.

Вязкость конгрессного сусла позволяет оценить, насколько хорошо расщеплены гумми вещества и гемицеллюлоза до низкомолекулярных соединений. Следовательно, по этому показателю можно судить о цитолитическом растворении солода, которое происходит под действием эндо- β -глюканаз при солодоращении, а также при затирании солода при температуре от 40 до 50 °С.

Вязкость в конгрессном сусле с массовой долей сухих веществ 8,6 % определяется вязкозиметром Освольда. Для конгрессного сусла вязкость не должна превышать 1,6 мПа·с. Для того, чтобы приблизить данные по вязкости к производственным условиям, ее опреде-

ляют при температуре 65 °С, так как именно при этой температуре активно действует фермент β-глюкан-солюбилаза, который способствует выделению β-глюкана из клеточных стенок, в то время как ферменты, расщепляющие β-глюкан (эндо-β-глюканазы), уже имеют низкую активность. Поэтому вязкость такого затора будет на 0,06–0,15 мПа·с выше, чем у конгрессного сусла.

Необходимо иметь в виду, что современные методы получения солода предполагают использование технологии с перезамачиванием ячменя (особенно для высокобелковых ячменей), в результате чувствительные к недостатку кислорода эндо-β-глюконазы имеют меньшую активность, чем в солоде, полученном по классической технологии. При этом может не наблюдаться корреляции между показателями разности массовых долей экстрактов тонкого и грубого помола и вязкостью сусла.

β-глюканы определяются с целью установления цитолитического растворения солода. Их содержание в солоде не должно превышать 200 мг/100 г СВ. Однако такое содержание β-глюканов в конгрессном сусле не гарантирует отсутствия проблем при фильтрации пива. Для получения более достоверных сведений проводят затирание при 65 °С в течение часа, затем затор фильтруют и в нем анализируют содержание β-глюканов. Если массовая доля глюканов не превышает 350 мг/100 г СВ солода, можно сделать заключение о его хорошем цитолитическом растворении.

Повышение уровня глюканов во втором случае объясняется тем, что при затирании солода происходят процессы, связанные с деятельностью трех глюканаз: эндо-β-глюканазы, экзо-β-глюканазы и β-глюкан-солюбилазы. Первые два фермента осуществляют гидролиз β-глюканов при температуре от 45 до 47 °С, но их активность практически падает до нуля при 60 °С, в то время как β-глюкан-солюбилаза активно действует в интервале температур 60–65 °С (температура инактивации 70 °С), т.е. именно при тех температурах, при которых обычно проходит мальтозная пауза. В результате в сусле увеличивается содержание β-глюканов, которые высвобождаются из ранее нерастворимых гемицеллюлоз. Ввиду того что в сусле уже нет активных цитолитических ферментов, высвободившиеся β-глюканы остаются в сусле и увеличивают его вязкость. Ситуация с β-глюканами ухудшается с повышением тонкости помола. Благодаря тон-

кому помолу экстрагируется больше β -глюканов, но полностью расщепляются только те глюканы, которые экстрагировались в сусло в начале процесса затирания (при 35–55 °С).

Время фильтрования служит критерием оценки фильтруемости сусла. Если первые фракции сусла проходят через фильтр быстро и процесс заканчивается в течение часа, то фильтрование считается нормальным. Сусло из хорошо растворенного солода, как правило, прозрачное с блеском. Мутное, медленно фильтрующееся сусло характерно для плохо растворенных солодов. Использование переработанных солодов также может являться одной из причин повышенной мутности сусла. Вместе с тем длительность фильтрования сусла и степень его прозрачности, определенные в лаборатории, не всегда совпадают с результатами, получаемыми в производственных условиях. Однако, если сусло в лабораторных исследованиях быстро фильтруется и имеет блеск, а также продолжительность осахаривания и выход экстракта соответствуют обычному стандарту, то солод считается хорошим, и при его переработке не возникает трудностей. При этом остальные признаки, такие как цвет и влагосодержание, также должны отвечать действующим стандартам.

Прозрачность сусла (или мутность) определяют с помощью детектора, установленного под углом 90°. Этот показатель не должен превышать 3 ед. мутности *EBC*, но, по мнению финских специалистов, эта величина должна быть не более 2 ед. *EBC*. В соответствии с ГОСТ 29294–92, мутность конгрессного сусла оценивается визуально, и оно характеризуется как прозрачное или непрозрачное.

Развитие зародышевого листка является одним из показателей, характеризующих растворение солода. Оптимальными величинами считают следующее распределение в пробе солода по развитию зародышевого ростка (% от длины зерна): $\frac{1}{4}$ –0; $\frac{1}{2}$ –3; $\frac{3}{4}$ –25; $\frac{1}{1}$ –70; >1 – 2. Если в пробе солода преобладают зерна с длиной зародышевого листка менее 70 % от длины зерна, то эти партии солода относят к недоразработанным. В том случае, когда в солоде преобладают зерна с длиной ростка более длины зерна, солод характеризуется как переработанный. На рис. 7.1 приведена схема изменения длины ростка в процессе солодоращения. Вариант А и Б – недоразработанный солод, вариант В – нормально растворенный солод. Однако следует иметь в виду, что растворение солода не происходит одновременно с развитием зародышевого листка. Развитие зародыше-

вого листка дает, главным образом, возможность установить ход прорастания и равномерность роста.

СХЕМА РОСТА РОСТКА

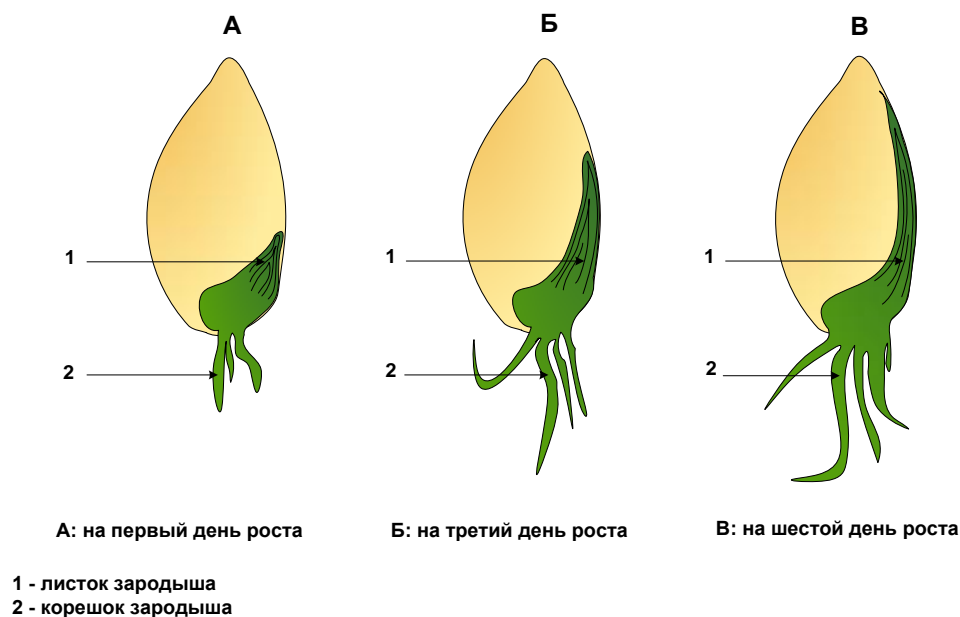


Рис. 7.1. Длина ростка в солоде при различных сроках проращивания

7.3. Показатели качества солода, характеризующие степень расщепления белков

Протеолиз – биохимический процесс, определяющий растворение солода, в частности гидролиз белковых соединений. Протеолиз в значительной мере определяет качество пены, коллоидную стойкость, полноту вкуса и цвет пива. Степень протеолиза оценивается по массовой доле белка в солоде, числу Кольбаха и Хартонга (Гартонга), по концентрации растворимого и α -аминного азота в конгрессном сусле, по цветности конгрессного сусли до и после кипячения.

Массовая доля белковых веществ в сухом веществе солода свидетельствует о содержании так называемого «сырого протеина» в солоде. Сырой протеин, или, как принято его называть, белок, определяется путем умножения содержания общего азота (азота белков, аминокислот, нитратного азота, аммиачного азота, азота нуклеиновых кислот), определенного методом сжигания по Кьельдалю, на коэффициент 6,25. Этот коэффициент получен исходя из среднего 16 %-го содержания азота в белке. В связи с этим массовая доля белка в солоде зависит не только от сортовых особенностей ячменя, но и от агротехнологии, в частности, от количества и времени внесения азотных удобрений. Кроме того, массовая доля белка в солоде определяется режимами солодоращения и сушки солода. Как правило, содержание белка в солоде на 0,1–0,5 % ниже, чем в ячмене, и не должно превышать 11,5 % (см. табл. 5.2). Этот показатель важен при совместном рассмотрении с данными показателя «растворимый азот», который представляет собой азот, перешедший в раствор при затирации, и характеризуется числом Кольбаха.

Число Кольбаха выражает отношение растворимого азота к общему содержанию азота в солоде и выражается в процентах. Следовательно, число Кольбаха является показателем степени расщепления белков. Значение этого числа для солода хорошего качества колеблется в пределах от 36 до 42 % (см. табл. 7.2).

Степень протеолитического растворения зависит от содержания общего азота в солоде, поскольку при одном и том же числе Кольбаха содержание растворенного азота в сусле будет определяться массовой долей белка в солоде (табл. 7.3).

Таблица 7.3

Взаимосвязь между содержанием белка в солоде и фракциями растворимых азотсодержащих соединений

Наименование показателя	Содержание белка, % от СВ	
	9,5	11,5
Степень растворения белка (число Кольбаха), %	40	40
Растворимый азот, мг/100 г СВ солода	580	750
Формольный азот, мг/100 г СВ солода	208	208
α-Аминный азот, мг/100 г СВ солода	130	143

Число Кольбаха свидетельствует не о количестве «расщепленного» белка при солодоращении, а о количестве растворимого азота, образующегося в результате процесса затирания, т. е. азота, содержащегося в конгрессном сусле. Так, при затирании происходит дополнительное воздействие протеолитических ферментов солода на оставшиеся неизменными белковые и вновь возникшие вещества в процессе солодоращения. В действительности же количество азотистых веществ, растворенных при солодоращении, значительно меньше образующихся в процессе затирания. Это касается как содержания растворимого азота, так и его фракций, причем менее всего изменяется фракция аминного азота, так как массовая доля α -аминного азота возрастает при затирании лишь на 20–25 % по сравнению с содержанием аминокислот в солоде.

Аминный азот. Практический интерес представляет та часть растворенных азотистых соединений, которая участвует в метаболизме дрожжей, т. е. α -аминный азот. Его определяют спектрофотометрическим методом с нингидриновым реактивом. Оптимальным считается содержание α -аминного азота в солоде в пределах 130–150 мг/100 г СВ солода. Установлено, что уменьшение α -аминного азота на 15 % приводит к увеличению времени брожения на 20–30 %. Кроме того, как низкое, так и высокое содержание α -аминного азота приводит к увеличению концентрации сивушных масел (высших спиртов) в пиве.

Число Хартонга (Гартонга) свидетельствует об активности протеолитических ферментов в солоде, т. е. о расщеплении белков солода и содержании в сусле аминного азота. Его рассчитывают путем отношения величины экстракта, полученного при затирании солода в течение часа (при температуре 45 °С), к экстракту конгрессного затора и выражают в процентах. Оптимальным является значение того показателя, которое колеблется от 33 до 39 %. В том случае, когда величина Хартонга ниже 33 %, солод характеризуется низкой активностью протеолитических ферментов и ограниченным расщеплением белков, что является результатом низкой способности ячменя к прорастанию, неправильному ведению процесса замачивания. Сусло, полученное из такого солода, будет содержать недостаточное количество аминного азота, необходимого как для размножения дрожжей, так и для их бродильной активности, а полученное пиво будет характеризоваться низкой сенсорной и коллоидной стабильностью.

По **цветности** конгрессного сусла оценивают качество солода с точки зрения использования его для получения светлого пива. Согласно ГОСТу 29294–92, цвет сусла оценивается, так же как и цвет пива, в цветовых единицах (ц. ед.). Единица цвета соответствует цвету раствора, состоящего из 100 см³ воды и 1 см³ раствора йода концентрацией 0,1 моль/дм³. В зависимости от класса солода нормативный показатель цветности может колебаться от 0,18 ц. ед. или 1 см³ раствора йода концентрацией 0,1 моль/дм³ на 100 см³ воды (для солода высокого качества) до 0,40 ц. ед. (для солода II класса).

В странах, входящих в Европейскую пивоваренную конвенцию (*ЕВС*), цветность сусла определяют с помощью компаратора Hellige – прибора, имеющего девять стеклянных дисков цветовых стандартов *ЕВС*. Светлый солод имеет цветность от 2,5 до 4,5 ед. *ЕВС*.

Для сравнения показателей цветности сусла, определенных разными методами, можно использовать следующее уравнение:

$$\text{цветность (ед. ЕВС)} = \text{цвет (см}^3\text{)}: 0,0625 .$$

За рубежом с целью выяснения цветности пива, которое получится из данного солода, определяют цветность конгрессного сусла после кипячения. Для этого сусло кипятят в течение 2 ч с обратным холодильником и осветляют через мембранный фильтр. Различие между показателями цветности до и после кипячения составляет от 1,5 до 3,5 ед. *ЕВС*. Эта разница возрастает при: увеличении степени растворения солода; использовании гибберелловой кислоты; солодоращении; нарушении режима сушки солода. Увеличение температуры способствует возрастанию содержания в солоде продуктов реакции Майяра.

Для определения термической нагрузки можно измерять тиобарбитуровое число и концентрацию гидрооксиметилфурфузола. Кроме того термическую нагрузку на солод при высушивании можно найти по концентрации ДМС-предшественников.

7.4. Показатели активности амилолитических ферментов и степени расщепления крахмала

Амилолиз – процесс, обуславливающий гидролиз крахмала при затирации. От степени амилолиза зависит фильтрование сусла, выход экстракта, отделение взвесей, брожение, осветление и фильтруемость пива и, в конечном счете, его стойкость. Глубина амилолиза контролируется пробой с йодом на полноту осахаривания, однако продолжительность осахаривания дает общую, но недостаточную информацию. Поэтому дополнительно изучают диастатическую силу, экстрактивность солода при температуре 65 °С (VZ 65 °С) и 80 °С (VZ 80 °С), конечную степень сбраживания сусла и йодное число лабораторной дробины.

Время осахаривания зависит от растворения солода и активности амилолитических ферментов (α - и β -амилазы). Солод короткого ращения и плохо растворенный, а также солод, изготовленный из неотлежавшихся или стекловидных ячменей, осахаривается медленнее. Солод, высушенный при высоких температурах, характеризуется низкой активностью ферментов и медленным осахариванием. Быстро осахариваются переработанные солода или солода, высушенные при низких температурах (ниже 80 °С). Светлый солод высокого качества осахаривается за 10–15 мин. Если время осахаривания у светлого солода превышает 20 мин, необходимо установить причину этого и определить развитие зародышевого листка, долю непроросшего зерна, стекловидность, а также измерить амилолитическую активность (диастатическую силу).

Диастатическая сила является показателем активности амилаз, она выражается в единицах Виндеша – Кольбаха (WK). Хороший светлый солод, полученный из ярового ячменя, должен иметь активность более 220 ед. WK, из озимого ячменя – 350 ед. WK, темный – 150–170 ед. WK. Высокая активность амилолитических ферментов особенно важна при переработке зерновых несоложенных материалов (ячменя, риса, кукурузы).

Величина $VZ_{65}^{\circ C}$ характеризует активность β -амилазы и определяется при температуре 65 °С. Оптимальная величина этого показателя составляет 98,7 %. Величина VZ_{65} ниже стандартной указывает на слабую активность ферментов и недостаточное растворение эндосперма. Следствием этого является недостаточное сбраживание

пива в бродильном отделении и неудовлетворительное осветление в лагерном подвале. Величина VZ_{65} выше 98,7 % свидетельствует о хорошем растворении эндосперма. Величина VZ_{65} , превышающая значение 99,5 %, характеризует перерастворение солода и большие потери на процессы дыхания при солодоращении.

Величина VZ_{80} определяется при 80 °С и характеризует разжижающую способность солода (активность α -амилазы). Стандартной считают величину VZ_{80} , равную 93,7 %. Значение VZ_{80} зависит от ферментативной активности солода. По ее величине можно судить о протекании процесса затирания, фильтрации и варки сусла с хмелем, главном брожении, а также осветлении пива в лагерном отделении. Солод с низким значением VZ_{80} плохо осахаривается, это ведет к преждевременному осаждению дрожжей при брожении. Если величина VZ_{80} выше стандартной, то солод имеет хорошую разжижающую способность. Величина VZ_{80} выше 96,0 % указывает на недостаточную отсушку солода.

Важным показателем качества солода является скорость фильтрования горячего сусла при температуре затора 80 °С: быстрая фильтрация свидетельствует о высокой активности α -амилазы; медленная – о неудовлетворительном качестве солода.

Экстрактивность солода выражается суммой экстрактивных веществ, которые при затирании стандартным настольным способом (в соответствии с ГОСТ 29294–92) переходят в раствор. Для хороших солодов массовая доля экстракта составляет 79–82 % от сухого вещества солода. Эти показатели выше, чем те, которые получают в производственных условиях. Объясняется это тем, что при лабораторном затирании используются тонкий помол (90 % муки), дистиллированная вода и заторные стаканы, в которых процесс затирания отличается от процессов, проходящих в промышленном заторном аппарате.

Выход экстракта является одним из главных экономических и технoхимических показателей при оценке качества солода. Он зависит от сортовых особенностей ячменя, в частности, от содержания в нем белка, пленчатости, района возделывания и климатических условий. Наряду с этим также имеет значение режим солодоращения, который обуславливает цитолитическую, протеолитическую и амилитическую активность ферментов в солоде, а следовательно, и степень его растворения.

Конечная степень сбраживания лабораторного сусле (КСС) характеризует степень растворения солода и обеспечивает более широкое представление о его переработке в варочном и бродильном отделениях. Этот показатель связан как с амилалитической активностью солода, так и со степенью растворения белков, в частности, с концентрацией растворимого и α -аминного азота в сусле. Хорошо растворенный солод характеризуется значением величины КСС более 78 %.

Йодное число лабораторной дробины (ΔE при 578 нм) определяется с целью прогнозирования амилолиза при затирании. Для дробины тонкого помола йодное число составляет от 0,5 до 6,5; грубого – от 1,0 до 12,0. Нормальным значением йодного числа для тонкого помола является величина не более 2,5, для грубого – не более 3,5.

7.5. Дополнительные сведения

Величину рН конгрессного сусле определяют через 30 мин после начала его фильтрования. Важность этого параметра заключается в том, что от величины рН зависит активность всех ферментов солода. Например, снижение рН затора с 5,9 до 5,7 увеличивает активность амилалитических ферментов, в результате наблюдается повышение выхода экстракта на 0,7–1,0 %. Уменьшение величины рН также способствует протеолизу и цитолизу, что отражается на снижении содержания коллоидов в пиве, увеличении концентрации растворенного и аминного азота в сусле. Поэтому, для того чтобы избежать погрешности при определении некоторых показателей солода (таких, как вязкость сусле, число Кольбаха, число Хартонга), зависящих от рН, Кольбах предложил определять их при стандартном значении величины рН 5,85. Однако этот пересчет следует делать только в том случае, когда рН сусле значительно ниже 5,85, что бывает крайне редко.

Величина рН сусле коррелирует с кислотностью солода, величина которой регламентируется ГОСТом. Эти показатели зависят от качества ячменя (прежде всего от климатических условий его возделывания) и от режимов солодоращения, определяющих степень растворения солода. Установлено, что очень хорошая растворимость солода и высокая температура сушки приводит к снижению величины рН и, соответственно, повышению кислотности солода. Ограничен-

ная растворимость солода и низкие температуры обуславливают увеличение рН.

Индекс полимеризации. В состав сусла входят мономерные полифенолы, в частности, катехины и антоцианогены, а также продукты их конденсации и полимеризации, имеющие высокую молекулярную массу (истинные танины). Эти соединения и особенно антоцианогены (АЦГ), которые также называют лейкоантоцианидинами, или проантоцианидинами, отрицательно влияют на цветность пива, его вкус и коллоидную стойкость. Положительная роль ПФ заключается лишь в стабилизации пены за счет связывания их с белками, углеводами и горькими веществами хмеля. В пиве 70–90 % всех присутствующих ПФ имеют происхождение из солода. В зависимости от сорта ячменя и режимов солодоращения содержание полифенолов колеблется в пределах от 60 до 130 мг/л конгрессного сусла (370–450 мг/г СВ солода), в том числе антоцианогенов – от 13 до 50 мг/л (100–200 мг/г СВ солода).

Для оценки физико-химической стабильности пива используется показатель «индекс полимеризации», который представляет собой отношение общего количества полифенолов к количеству антоцианогенов. Этот индекс отражает окисляемость пива, т. е. определяет как химическую, так и вкусовую стабильность пива. Индекс полимеризации (ИП) колеблется в широких пределах от 1,5 до 4,4.

Индекс полимеризации зависит от сорта ячменя и степени его зрелости, от режимов солодоращения, сушки солода, режимов варки. ИП падает (в основном, за счет увеличения АЦГ) с повышением влажности ячменя при замачивании (более 42 %) и сокращением длительности солодоращения, а также с увеличением температуры сушки. Индекс полимеризации возрастает при увеличении содержания кислорода во время фильтрования сусла. Например, при увеличении содержания кислорода в сусле с 1 до 10 мг/л индекс полимеризации возрастает с 2,2 до 3,4 за счет полимеризации полифенолов при интенсивном кипячении сусла.

Эффект Гашинга. Это явление связано с самопроизвольным вспениванием пива после открытия бутылки. При этом на стенках или доньшке бутылки непрерывно выделяются пузырьки диоксида углерода, в результате чего постепенно объем над пивом заполняется пеной. Этот эффект чаще встречается в пшеничном пиве верхового брожения, но наблюдается и у сортов пива низового брожения.

Ниже указаны причины фонтанирования пива в порядке убывания их значимости:

- поражение ячменя микроорганизмами, в частности *Fusarium graminearum* и *F.culmorum*. Даже менее 2 % инфицированных зерен может вызвать эффект фонтанирования. Грибы рода *Fusarium*, особенно его видов *Fusarium graminearum* и *F.culmorum*, чаще других образуют микотоксины;

- ионы металлов в воде (ионы железа и никеля с изогумулоном образуют в пиве поверхностно активные комплексы, которые стабилизируют пузырьки);

- ионы тяжелых металлов и остаточная протеолитическая активность в пиве ответственны за так называемое явление «зимнее фонтанирование», наблюдаемое в США, Канаде и Японии, где пиво пьют сильно охлажденным;

- кристаллы оксалата кальция в пиве. Щавелевая кислота попадает в пиво с солодом, она образует в пиве аморфный осадок, на котором закрепляются пузырьки;

- большой объем воздуха в верхней части бутылки;

- избыточное взбалтывание пива в бутылке;

- длительное хранение, в результате чего происходит увеличение дисперсности коллоидных частиц пива;

- шероховатые поверхности старых бутылок;

- наличие инородных тел в бутылке, оставшихся после мойки.

До сих пор не выявлена природа веществ, вызывающих фонтанирование. Однако считают, что основной причиной появления этого эффекта является присутствие в пиве белков или полипептидов, которые образуют полевые грибы рода *Fusarium*.

Предшественники диметилсульфида (ДМС-II). Интерес к этому показателю связан с тем, что в процессе кипячения суслу с хмелем предшественники диметилсульфида переходят в диметилсульфид, который при концентрации более 50 мкг/л придает пиву запах и привкус вареных овощей (капустный, кукурузный).

Солод содержит предшественников диметилсульфида – это S-метил-метионин, или витамин U (*SMM*) и диметилсульфоксид (*DMSO*), однако первостепенное значение имеет S-метил-метионин (ДМС-II).

Содержание предшественников диметилсульфида (ДМС-П) в ячмене определяется не только сортом ячменя (табл. 7.4), но и климатическими условиями при его возделывании. Например, для одного и того же сорта ячменя *Alexis* колебания в содержании ДМС-П, в зависимости от климатических условий возделывания, могут составлять от 4,9 до 8,6 мг/кг ячменя. Жаркое, сухое лето с коротким вегетационным периодом приводит к большему накоплению в солоде ДМС-П, чем во влажное холодное лето с продолжительным периодом между посевом и сбором урожая. Установлено также, что к увеличению содержания ДМС-П в ячмене приводит длительное его хранение.

Таблица 7.4

Содержание предшественников ДМС в солоде, выращенном из различных сортов ячменя

Сорт ячменя	Содержание ДМС-П, мг/кг
<i>Scarlett</i>	2,96–3,75
<i>Barke</i>	3,82
<i>Lux 1</i>	2,12–2,27
<i>Prestige</i>	3,00
<i>Esterel</i>	3,02
<i>Ortoli</i>	2,99
<i>Nevada</i>	3,11

В процессе солодоращения количество ДМС-П увеличивается. Биосинтезу ДМС-П благоприятствуют высокая влажность, повышенная температура и продолжительное проращивание. Значительное влияние оказывает и процесс сушки солода. При подвяливание часть ДМС-П удаляется с влагой, причем это количество зависит от температуры и продолжительности процесса. Повышение температуры во время сушки солода с 80 до 85 °С приводит к снижению количества ДМС-П в солоде приблизительно на 40 %. При температуре отсушки более 85 °С наряду с уменьшением содержания предшественников ДМС наблюдается увеличение содержания в солоде тиобарбитуровой кислоты (ТБК), концентрация которой в конгрессном сусле свидетельствует о температурной нагрузке на проросшее зерно во время сушки. Уменьшение содержания ДМС-П в верхних слоях

солода происходит быстрее, чем в нижних. Некоторое количество ДМС-П в результате окисления переходит в диметилсульфоксид.

В результате исследования влияния содержания ДМС-П в солоде на уровень ДМС в пиве была установлена корреляционная зависимость между этими показателями:

$$Y = - 33,8 + 20,5 \cdot X,$$

где Y – содержание ДМС в пиве, мг/кг; X – содержание ДМС-П в солоде, мг/кг.

Содержание нитрозодиметиламина (НДМА). Биогенные амины, в частности НДМА, являются канцерогенными веществами. Концентрация НДМА в солоде не должна превышать 3 мкг/кг. Определение этого показателя и введение его в сертификаты качества продукта в настоящее время неактуально, так как практически отсутствует прямой контакт солода с тепловым агентом во время сушки. Он определяется по мере необходимости.

7.6. Влияние показателей солода на его перерабатываемость

Выбор необходимых показателей при оценке качества солода и его перерабатываемости определяется с точки зрения выхода сусла и его качества. Все показатели прямо или косвенно влияют на качество готового продукта: его органолептические свойства, химическую и вкусовую стабильность. Так, *массовая доля экстракта* (экстрактивность) определяет выход сусла в варочном цехе, т.е. является важным экономическим фактором, *массовая доля влаги* в солоде в первую очередь влияет на состав помола, выход экстракта в варочном цехе, фильтруемость сусла. *Разница между массовыми долями экстракта тонкого и грубого помолов солода*, так же как *фриабильность* и мучнистость, взаимосвязаны с такими показателями, как вязкость сусла и содержание в нем β -глюкана. Эти показатели качества солода определяют выход экстракта, фильтруемость сусла и пива. Показатели *протеолитического растворения* солода (число Хартона, число Кольбаха и т.д.) влияют на цвет сусла после кипячения, количественный и качественный состав взвесей горячего сусла (брух), конечную степень сбраживания сусла, количественный и качественный состав сенсорно важных компонентов пива, пенообразо-

вание и пеностойкость. Превышение значений показателя цвета является следствием чрезмерного протеолиза или нарушений температурного режима при сушке солода. Продолжительность осахаривания взаимосвязана с активностью амилолитических ферментов, об активности которых можно судить по величине диастатической силы. Влияние показателей солода на его перерабатываемость указано в табл. 7.5.

Таблица 7.5

Роль солода в технологии пива

Показатели качества	Значение в технологии
Экстрактивность солода	Определяет выход сусла в варочном цехе
Массовая доля белка	Превышение норм снижает выход сусла в варочном цехе, повышает затраты на стабилизацию пива
Величина pH	Определяет скорость ферментативных процессов при затирании и буферные свойства сусла
Цвет	Указывает на цвет пива и ориентирует на определенный его тип (светлое, промежуточное, темное)
Цвет после кипячения	Определяет интенсивность термической нагрузки при кипячении сусла с хмелем
<i>Признаки цитолитического растворения</i>	
Разница в массовых долях между тонким и грубым помолом	Указывает на интенсивность цитолиза, выход экстракта, фильтруемость сусла и пива
Показатель по фриабилитметру	Может заменить показатель разницы массовых долей тонкого и грубого помолов. Быстрый и легкий метод
Стекловидные зерна	Дают представление о количестве непророщенных зерен в солоде, повышают содержание β -глюканов в сусле и пиве
β -глюканы	Часто являются причиной плохой фильтруемости сусла и пива
Гомогенность	Дают представление о равномерности растворения солода
<i>Признаки протеолитического растворения</i>	
Растворимый азот	Свойство солода в значительной степени зависит от сорта ячменя и технологии соложения. Определяет физико-химическую стабильность, вкусовую стабильность пива и влияет на качество пены. При повышенных значениях – плохая пена, высокая цветность сусла и недостаточная вкусовая стабильность. При низких значениях – недостаток аминного азота в сусле, что отрицательно сказывается на жизнедеятельности дрожжей

Показатели качества	Значение в технологии
Число Кольбаха	Указывает на интенсивность протеолиза. Практическое значение подобно растворимому азоту
Азот аминокислот	Низкие значения ведут к замедлению процессов брожения и дображивания, в результате чего редуция (восстановление) диацетила не проходит в достаточной мере. Высокие значения негативно сказываются на пене, цвете и вкусе
ДМС-П	Определяет количество свободного ДМС в сусле. Зависит от года урожая и интенсивности растворения белков
Число Хартонга	Определяет активность протеолитических ферментов. Высокая активность требуется при высокотемпературном, кратковременном затирании. Не должно быть в сильной диспропорции с числом Кольбаха
<i>Активность амилолитических ферментов</i>	
Диастатическая сила	Определяет длительность осахаривания, конечную степень сбраживания
Видимая степень сбраживания	Имеет большое значение для оценки качества сула. Определяет интенсивность процессов, связанных с жизнедеятельностью дрожжей, а следовательно, вкус и аромат пива

При выборе наиболее значимых показателей следует учитывать погрешность при их определении (табл. 7.6). Так, наибольшая погрешность наблюдается при выявлении таких данных, как разность массовых долей тонкого и грубого помолов и определение стекловидности, далее следуют показатели цветности и диастатической силы. Вышеуказанные данные должны учитываться при анализе солода.

Таблица 7.6

Коэффициент ошибки повторения $V_k r$ при сравнении показателей $V_k R$, согласно аналитике EBC

Показатели	Диапазон значений	$V_k r (\pm)$	$V_k R (\pm)$
Влажность, %	4,5	1,3	2,2
Продолжительность осахаривания, мин	10–15		

Окончание табл. 7.6

Показатели	Диапазон значений	$V_k r (\pm)$	$V_k R (\pm)$
Цветность при затирации, ед. <i>EBC</i>	3,5–4,0	5,2	8,8
Цветность конгрессного суслу после кипячения, ед. <i>EBC</i>	max 7,0		
Выход экстракта в пересчете на сухое вещество (мука), %	79,5–81	2,0	0,3
Разница в выходе экстракта тонкого и грубого помолов, %	max 2,0	13,6	17,3
pH суслу	Около 5,8	0,3	1,0
Вязкость, мПа·с	1,48–1,60	1,0	1,6
Длительность фильтрования, мин, max	60		
Мутность, ед. <i>EBC</i> (угол 90°), max	3		
Диастатическая сила для ярового ячменя, °WK	220	4,1	6,0
Диастатическая сила для озимого ячменя, °WK	350		
Мучнистость зерна, % (рыхлость по фриабилиметру)	min 80	0,7	2,9
Сумма фракций более 2,5 мм, % min	90		
Стекловидность, % max	3	14,5	32,6
Модификация (окраска фторидом кальция), %	85–93	1,6	3,2
Азот общий в пересчете на белковые вещества, % max	12	1,9	2,3
Растворимый азот, мг/л	650–750	1,9	3,9
Число Кольбаха, %:			
для ярового ячменя	38–42		
для озимого ячменя	38–45	1,9	3,9
Число Хартонга, VZ 45 °C, min	3,5		
Содержание предшественников диметилсульфида (DMS-P), мг/кг, не более	5		

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При разработке технологии затирания следует учитывать в комплексе все показатели растворения солода, так как между тремя основными биохимическими процессами – цитолизом, протеолизом и амилолизом – существует тесная взаимосвязь.

Так, расщепление крахмала α - и β -амилазами может интенсивно протекать только тогда, когда белок, связанный с крахмалом, и окружающий крахмальные зерна β -глюкан расщеплены или отделены благодаря набуханию и клейстеризации гранул. При достаточном протеолизе и расщеплении β -глюкана обеспечиваются нормальное осахаривание и высокое значение показателя конечной степени сбраживания.

В ячмене, а также в плохо растворенном солоде, особенно в верхушках зерен, находится относительно много мелких гранул крахмала, содержащих связанный белок и в значительной степени ассоциированных с β -глюканом. Эти гранулы медленно подвергаются действию амилолитических ферментов, и поэтому температурный режим затирания имеет весьма существенное значение для амилолиза.

При 66 °С клейстеризуется примерно половина крахмала. При более высокой температуре хотя и достигается полная клейстеризация крахмала, но одновременно происходит быстрая инактивация ферментов.

В результате исследований кинетики амилолиза при затирании установлено, что оптимальная температура для расщепления крахмала и растворения экстрактивных веществ – в пределах от 60 до 64 °С. При температуре выше 64 °С тепловая инактивация ферментов оказывает большее влияние, чем повышение скорости реакций.

При 70–75 °С происходят дальнейшая клейстеризация крахмала и его осахаривание (достигается нормальная реакция с йодом).

Диапазон температур клейстеризации различных гранул солода подвержен значительным колебаниям (от 60 до 66 °С), связанным с сортом ячменя, условиями его вегетации и т. д., что определяет различную перерабатываемость солодов при затирании.

В дробине из плохо перерабатываемого солода всегда содержится относительно много нерасщепленного крахмала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Исследование инфузионного и декокционного способов затирания / П. Келлер, М. Кроттенталер, М. Кесслер, Ф. Кюбек // Brauwelt. Мир пива. № 4. 2005. С. 14 – 23.

Кретович В.Л. Биохимия растений: Учеб. – М.: Высш. шк., 1986. – 503 с.

Кунце В. Технология солода и пива. – СПб.: Профессия, 2011. – 912 с.

Меледина Т.В. Сырье и вспомогательные материалы в пивоварении. – СПб.: Профессия, 2003. – 304 с.

Нарцисс Л. Пивоварение. Т.2. Технология приготовления сусла. – М.: НПО «Эливар», 2003. – 365 с.

Нарцисс Л. Пивоварение. Т.1. Технология солодоращения / Под общ. ред. Г.А. Ермолаевой и Е.Ф. Шаненко. – СПб.: Профессия, 2007. – 584 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. СОРТА ЯЧМЕНЯ.....	4
2. МОРФОЛОГИЯ ЗЕРНА ЯЧМЕНЯ.....	5
3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЯЧМЕНЯ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СОЛОДORAЩЕНИЕ И ПИВОВАРЕНИЕ.....	8
3.1. Углеводы.....	9
3.1.1. Моносахариды и их производные.....	10
3.1.2. Полисахариды первого порядка. Олигосахариды.....	11
3.1.3. Полисахариды второго порядка.....	14
3.1.4. Запасные полисахариды. Крахмал.....	14
3.2. Азотсодержащие вещества.....	19
3.2.1. Белки.....	19
3.2.2. Ферменты ячменя.....	21
3.3. Жиры (липиды).....	34
3.4. Фенольные соединения.....	35
3.4.1. Мономерные фенольные соединения.....	35
3.4.2. Олигомерные и полимерные фенольные соединения.....	37
3.5. Минеральные вещества и витамины ячменя.....	38
4. КАЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ЯЧМЕНЯ ДЛЯ ПИВОВАРЕНИЯ.....	39
4.1. Органолептические показатели.....	39
4.2. Физиологические показатели.....	41
4.3. Химические показатели.....	42
4.4. Болезни ячменя, снижающие его урожайность и качество.....	44
5. ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ, БИОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СОЛОДА.....	45
5.1. Хранение ячменя.....	45
5.2. Замачивание.....	46
5.2.1. Роль воды.....	47
5.2.2. Роль кислорода.....	49
5.3. Проращивание зерна.....	49
5.4. Процессы, происходящие при сушке солода.....	54
6. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ СОЛОДORAЩЕНИЯ.....	56

7. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА СОЛОДА.....	60
7.1. Органолептические показатели.....	60
7.2. Показатели, характеризующие цитолитическую растворимость солода.....	62
7.3. Показатели качества солода, характеризующие степень расщепления белков.....	69
7.4. Показатели активности амилолитических ферментов и степени расщепления крахмала.....	73
7.5. Дополнительные сведения.....	75
7.6. Влияние показателей солода на его перерабатываемость.....	79
8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	83
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	84



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 биотехнологий 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 2011 г.) в январе 2012 года был присоединен к Санкт-Петербургскому национальному исследовательскому университету информационных технологий, механики и оптики.

Созданный 31 мая 1931 года институт 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.

Действуют 6 факультетов:

- холодильной техники;
- пищевой инженерии и автоматизации;
- пищевых технологий;
- 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-и 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, разработанных учеными и преподавателями института.

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

Издаются 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.

www.ihbt.edu.ru
www.gunipt.edu.ru

Меледина Татьяна Викторовна
Проخورчик Игорь Петрович
Кузнецова Лина Ивановна

БИОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СОЛОДА

Учебное пособие

Ответственный редактор
Т.Г. Смирнова

Редактор
Р.А. Сафарова

Компьютерная верстка
И.В. Гришко

Дизайн обложки
Н.А. Потехина

Подписано в печать 17.09.2013. Формат 60×84 1/16
Усл. печ. л. 5,35. Печ. л. 5,75. Уч.-изд. л. 5,38
Тираж 50 экз. Заказ № С 59

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