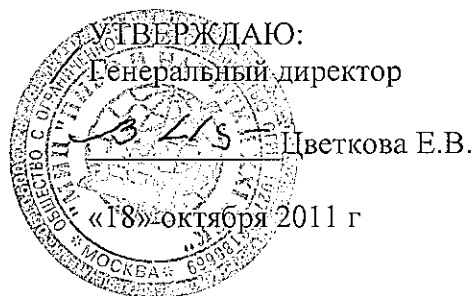


ООО «МИЦ «ПИВО И НАПИТКИ XXI ВЕК»



ИНФОРМАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПО ТЕМЕ:

**«ПРИМЕНЕНИЕ ПИЩЕВОГО ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ (ПХК)  
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПИВА»**

**ЭТАП 1 Цели использования ПХК при производстве пива**

РАЗРАБОТАНО

Зам. генерального директора по  
аналитической и технологической  
работе *К.Г.Н.*

*Андреева* Андреева О.В.

«18» октября 2011 г

Москва  
2011 г

## СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Введение	3
1.1 Требования к воде для пивоварения в России и за рубежом	5
1.2 Влияние ионов кальция и некоторых других ионов на технологический процесс и качество выпускаемого пива	8
1.3 Жесткость и щелочность воды, и их влияние на технологический процесс и качество пива	13
1.4 Основные реакции ионов в воде, заторе и сусле	18
1.5 Способы подработки воды	20
1.6 Методы анализа химического состава воды	23
1.7 Способы применения ПХК на стадиях технологического процесса	25
1.8 Продукты-заменители ПХК, их характеристика, принцип действия, особенности использования, сравнение эффективности использования	25
Заключение	33
Список литературы	34

## ЭТАП 1 ЦЕЛИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПИЩЕВОГО ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ (ПХК) ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПИВА

### ВВЕДЕНИЕ

Вода для производства пива является важным сырьем и по качеству и по количеству. На современном пивзаводе для производства 1 гл пива расходуется 3-7 гл воды.

Часть этой воды используется для целей мойки и дезинфекции и не контактирует с продуктом, а часть входит в состав продукта и участвует в процессе. Эту часть воды называют технологической водой.

Технологическая вода используется:

- для затирания и промывки дробины;
- для промывки освободившихся заторных аппаратов и оборудования, используемого для дробления, гидратации зернопродуктов, передачи предварительно затертого сырья;
- для доведения плотности (разбавления) до или после процесса брожения при использовании технологии плотного пивоварения.

Как правило, питьевая вода на производство пива поступает из водопроводной сети или из собственных артезианских скважин.

Любая питьевая вода всегда содержит в себе соли в большей или меньшей концентрации. Солевой состав воды определяется в основном геологическими и геохимическими особенностями грунтов, в которых она протекает, однако нельзя исключить возможность попадания в воду химических веществ различной природы, образование которых вызвано хозяйственной деятельностью человека (использованием гербицидов, пестицидов, удобрений).

В большинстве случаев концентрация солей в воде очень мала, поэтому они присутствуют в ней в виде ионов, находящихся в состоянии равновесия.

Еще 100 лет назад было установлено, что солевой состав используемой воды оказывает огромное влияние на процесс приготовления пива, а также на его качество (1).

Исторически химический состав используемой для затирания был основной особенностью, которая определяла тип пива.

Пивоваренная вода из различных мест отличалась разным уровнем содержания ионов и категорией жесткости. Химический состав некоторых известных типов воды для производства пива по данным различных источников приведен в таблице 1 (1).

Т а б л и ц а 1 Химический состав воды некоторых известных типов

Наименование показателей	Пльзень	Мюнхен	Дортмунд	Вена
Общая жесткость, °dH	1,6	14,8	41,3	38,6
Карбонатная жесткость, °dH	1,3	14,2	16,8	30,9
Некарбонатная жесткость, °dH	0,3	0,6	24,5	7,7
Кальциевая жесткость, °dH	1,0	10,6	36,7	22,8
Магниева жесткость, °dH	0,6	4,2	4,6	15,8
Остаточная щелочность, °dH	0,9	10,6	5,7	22,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	4,8	9	290,0	216,0
Cl, мг/л	5,0	1,6	107,0	39,0
Сухой остаток, мг/л	51,0	284,0	1110,0	948,0

Ключевые особенности этих типов пивоваренной воды и их влияние на характер пива суммированы ниже.

Пльзень имеет мягкую воду с низким содержанием, её низкая жесткость главным образом обусловлена присутствием бикарбонатов. Такая вода является прототипом воды для производства пива типа Лагер, которое имеет очень светлый цвет и сильно охмелено. Такое пиво обычно называют Пльзеньским или Пльзеньского типа.

Мюнхен: вода имеет среднюю жесткость, главным образом обусловленную бикарбонатами, низкое содержание хлоридов и сульфатов. Она подходит для производства темного пива с использованием высокоокрашенного солода и подкисления. Это пиво менее охмеленное.

Дортмунд: имеет очень жесткую воду, причем в ней некарбонатная жесткость превышает карбонатную. Состав этой воды определил своеобразие вкуса экстрактного пива «Дортмунд», которое имеет «сухой» характер, обусловленный присутствием сульфатов.

Вена: имеет очень жесткую воду, обусловленную присутствием карбонатов кальция и магния, а также сульфатов. Она подходит для пива со средним цветом (нечто среднее между темным и светлым пиво), типичного для пива «Венского типа». Такое пиво имеет среднее охмеление.

В последующие годы была хорошо изучена роль отдельных ионов в пивоварении и установлено, какое влияние они оказывают на ход технологического процесса и на качество готового пива, в том числе и на характер его вкуса и аромата.

## 1.1 ТРЕБОВАНИЯ К ВОДЕ ДЛЯ ПИВОВАРЕНИЯ В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ

Прежде всего, и водопроводная и артезианская вода по своим характеристикам должна удовлетворять требованиям действующих в России СанПиН 2.1.4.1074-01.

Современные требования к качеству питьевой воды и воды для производства пива в РФ в сравнении с зарубежными нормативами (требования Всемирной организации здравоохранения, директивы ЕС, Агентства по охране окружающей среды США) приведены в таблице 2.

Как видно из приведенных в таблице 2 данных, требования к воде для пивоварения более жесткие, чем к питьевой воде, в частности по жесткости, сухому остатку, окисляемости, содержанию отдельных ионов.

Питьевая вода в большинстве случаев не удовлетворяет требованиям пивоваров, поэтому практически все крупные и средние производители пива имеют собственные системы водоподготовки и внутренние нормативы качества технологической воды.

Необходимость проведения дополнительной подготовки питьевой технологической воды для конкретного предприятия определяется следующими основными химическими показателями:

- сухой остаток (солесодержание);
- содержание отдельных ионов, в том числе кальция, магния, железа и др. ионов, оказывающих влияние на технологический процесс и качество выпускаемого пива;
- общая жесткость;
- щелочность.

Т а б л и ц а 2 Требования к качеству питьевой воды и воды для производства пива по органолептическим показателям, обобщенным показателям и некоторым неорганическим веществам (остальные показатели в РФ – в соответствии с СанПиН 2.1.4.1074-01, за рубежом – в соответствии с нормативами ВОЗ/ЕС.)

Наименование показателя	Единица измерения	Гигиенические требования к качеству питьевой воды				Требования к воде для производства пива	
		СанПиН 2.1.4.1074-01, ПДК, не более	ЕС (Директива 98/83)	Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ)	Агентство по охране окружающей среды, США	за рубежом по (1)	в РФ по ТИ 10-5031536-90
1	2	5	3	4	5	6	7
Органолептические показатели							
Запах	баллы	2					0
Привкус	Баллы	2					0
Цветность	Pt/Co шкала градусы	20(35)	1/20				Не более 10
Мутность	мг/л, по каолину	1,5(2)	1/10				Не более 1,0
	по формазину	2,6 (3,5)	-				
Обобщенные показатели							
pH	ед. pH	6-9	6,5-8,5	-	6,5-8,5	5,0-9,5	6,0-6,5
Общая жесткость	Са, ммоль/л	7,0 (10)		-	-		Не более 4
	мг-экв/л		1,2	-	-		Не более 500
Сухой остаток	мг/л	1000 (1500)	1500	500	1000		Не более 2
Окисляемость	O <sub>2</sub> , мг/л	5,0	5,0	-	-	10-50 (опт 2,5)	
	мг СаСО <sub>3</sub> /л	-	30	-	-		
Щелочность	мг-экв/л						0,5-1,5
Остаточная щелочность	мг СаСО <sub>3</sub> /л					Не более 20 (опт <0)	

Окончание таблицы 2

1	2	5	3	4	5	
Неорганические вещества						
Алюминий	Al <sup>3+</sup> , мг/л	0,5	0,2	0,2	0,2	Не более 0,5
Азот аммоний-ный	NH <sub>4</sub> , мг/л	-	0,5	1,5	-	Не более 0,5
Железо (суммарно)	Fe, мг/л	0,3 (1,0)	0,2	0,3	0,3	Не более 0,1
Кальций	Ca <sup>2+</sup> , мг/л	-	100	-	-	40-80
Кремний	Si, мг/л	10,0	-	-	-	Не более 2
	SiO <sub>2</sub> , мг/л	-	-	-	-	0-25
Магний	Mg <sup>2+</sup> , мг/л	-	50	-	-	Не более 10
Марганец (суммарно)	Mn, мг/л	0,1(0,5)	0,05	0,5 (0,1)	0,05	Не более 0,05
Медь (суммарно)	Cu, мг/л	1,0	2,0	2,0 (1,0)	1,0-1,3	Не более 0,5
Натрий	Na, мг/л	200	20/150	200	20	0-20
Нитраты	NO <sub>3</sub> , мг/л	45	50	50	44,0	Не более 25
Нитриты	NO <sub>2</sub> , мг/л	3,0	0,5	3,0	3,5	Не более 0,1
Сероводород	H <sub>2</sub> S, мг/л	0,003	-	0,05	-	Не более 0,005
Сульфаты	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	500	250	250	250	30-150 (опт 100)
Хлориды	Cl <sup>-</sup> , мг/л	350	250	250	250	30-80 (опт 50)
Цинк	Zn <sup>2+</sup> , мг/л	5,0	5,0	3	5	100-150

## Примечания.

Величина, указанная в скобках для СанПин 2.1.4.1074-01 может быть установлена по постановлению Главного государственного санитарного врача по соответствующей территории для конкретной системы водоснабжения на основании оценки санитарно-эпидемиологической обстановки в населенном пункте и применяемой технологии водоподготовки.

## 1.2 ВЛИЯНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ИОНОВ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС И КАЧЕСТВО ВЫПУСКАЕМОГО ПИВА

Неорганические ионы, присутствующие в воде, оказывают влияние на биохимические процессы, происходящие при приготовлении сусле и пива, а также на физико-химические и органолептические показатели готового пива.

Присутствующие в воде ионы влияют:

- на активность и стабильность большинства ферментов, осуществляющих гидролиз веществ солода и несоложенного сырья при затирании, на выход экстракта, превращение веществ хмеля, на степень сбраживания и состав сусле;
- на значение pH затора - оказывают подкисляющий или подщелачивающий эффект;
- на буферность затора и сусле;
- на концентрацию фосфатов в заторе и сусле;
- на коагуляцию, осаждение и отделение протеинов, полифенолов и их комплексов.

Ниже приведено влияние на производственный процесс и качество готового продукта некоторых индивидуальных ионов.

### КАЛЬЦИЙ ( $\text{Ca}^{2+}$ ) - наиболее важный для пивоварения ион

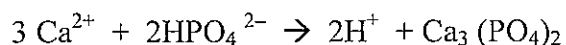
Ионы кальция:

- предохраняют  $\alpha$ -амилазу солода от температурной инактивации, повышая эффективность её действия. Содержание ионов кальция при затирании должно быть не менее 50 мг/л, а в конце кипячения сусле – 80-100 мг/л (2). Есть данные, что считается допустимым содержание кальция до 200 мг/л (3);

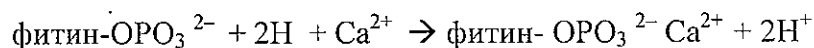
- оказывают стимулирующее действие на протеолитические и амилитические ферменты, что способствует повышению выхода экстракта;

- способствуют снижению pH при затирании в результате взаимодействия с фосфатами (в том числе и с фитином солода) и протеинами:

*фосфаты:*

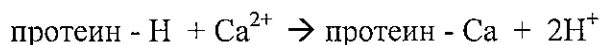


*фитин:*





*протеин:*



- способствуют ускорению процесса фильтрования затора, улучшению прозрачности сусла и снижению содержания в нем дубильных веществ и силикатов (за счет снижения pH);
- при концентрации 80-100 мг/л ограничивают повышение цвета сусла и улучшает коагуляцию белков на стадии кипячения сусла;
- способствуют осаждению оксалата кальция, предохраняя пиво от возможного помутнения (оксалатного), а также от образования пивного камня;
- снижают потенциал гашинга в разлитом пиве;
- при высоком содержании снижают степень экстракции хмелевых смол и замедляют процесс изомеризации горьких веществ;
- улучшают флокуляцию дрожжей и осветление пива при выдержке.

### **МАГНИЙ ( $\text{Mg}^{2+}$ )**

Соли магния вступают в те же реакции, что и соли кальция, но они обладают большей растворимостью и оказывают в два раза меньшее влияние на снижение pH, чем ионы кальция.

Магний уже присутствует в солоде (около 130 мг/кг), поэтому считалось, что содержание его в технологической воде должно находиться в пределах от 10 до 50 мг/л, в крайнем случае – не более 80 г/л (2). Уже при содержании ионов магния 88 мг/л сульфат магния может оказывать отрицательное влияние на вкус и аромат, а бикарбонат магния придавать пиву «нечистый» аромат.

Ионы магния:

- придают пиву слегка горький или кислый вкус, который ощущается при концентрации 15 мг/л. Карбонат магния придает более вяжущую горечь, чем карбонат кальция;
- в виде хлорида оказывают менее заметное действие, чем в виде сульфата. Сульфат магния в количестве, соответствующем жесткости  $20^{\circ}\text{dH}$ , оказывает неблагоприятное влияние на вкус пива, особенно на его горечь. В избыточных количествах соли магния, особенно сульфат магния, может вызывать у человека образование газов и оказывать слабительное действие;
- являются ко-фактором для определенных ферментов (декарбоксилаз), участвуя в процессе декарбоксилирования пировиноградной кислоты при брожении (4);
- активизируют деятельность пептидаз солода (5);

По современным представлениям содержание магния в воде должно быть в пределах 5-30 мг/л (3).

## **НАТРИЙ ( $\text{Na}^+$ )**

Натриевые соли минеральных кислот растворимы при любой температуре.

Бикарбонат и карбонат натрия оказывают сильное подщелачивающее действие и поэтому повышают рН затора и сусла.

Ионы натрия:

- придают пиву кислый и соленый вкус. Предпочтительней, если натрий присутствует в пиве в виде хлорида, а не сульфата, это оказывает более благоприятное действие на его вкус и аромат.

- внесение хлористого натрия до 250 мг/л при производстве светлого лагерного пива может увеличивать полноту вкуса пива, но оптимальный уровень содержания хлорида натрия - 75-150 мг/л (2);

- играют важную роль в метаболизме клеток дрожжей, поддерживая транспортную систему калия (4);

- оказывают ингибирующее влияние на процесс проращивания ячменя и отрицательно влияет на качество солода.

## **КАЛИЙ ( $\text{K}^+$ )**

Подобно натрию калий придает пиву солоноватый привкус (5).

С солодом в затор поступает около 500 мг/л ионов калия, поэтому его содержание в технологической воде не должно превышать 10 мг/л.

Калий оказывает ингибирующее действие на некоторые ферменты при приготовлении пивного сусла, что имеет значение для процесса брожения (4).

## **ЖЕЛЕЗО ( $\text{Fe}^{2+}$ )**

Вода для пивоварения должна содержать менее 0,2 мг/л железа. Оно присутствует в воде в виде 2-х валентного растворимого железа, но при окислении переходит в нерастворимое 3-х валентное железо.

Соли железа отрицательно влияют на процесс производства пива.

Ионы железа:

- ингибируют действие некоторых ферментов и затрудняют осахаривание;

- ухудшают прозрачность сусла при фильтровании и промывке дробины;

- при концентрации более 1 мг/л ослабляют дрожжи (6);

- в разлитом пиве является катализатором окислительных процессов, способствуя образованию постоянного помутнения пива (7);

- придают пиву металлический привкус и, иногда, грубую горечь (8);

- могут взаимодействовать с изо-альфа-кислотами пива, придавая пене коричневатый оттенок (9).

### **ЦИНК ( $Zn^{2+}$ )**

При относительно высоких концентрациях цинк оказывает токсичное действие на дрожжи, ингибирует амилазу, способствует возникновению помутнения пива (10).

В следовых количествах (0,15-0,20 мг/л сусла) цинк действует как питательное вещество для дрожжей (оказывает положительное влияние на процесс брожения и размножения дрожжей), и препятствует образованию излишнего количества сероводорода (11). Потребность в цинке зависит от расы дрожжей, и недостаток цинка может привести к отклонениям при брожении.

Цинк является компонентом некоторых препаратов для питания дрожжей (дрожжевых подкормок).

### **МЕДЬ ( $Cu^{2+}$ )**

Действует подобно железу.

Медь:

- аккумулируется в дрожжах; содержание выше 10 мг/л оказывает токсическое действие на дрожжи;

- при концентрации менее 1 мг/л действует как катализатор окислительных процессов, способствуя образованию в пиве необратимого помутнения (12).

### **МАРГАНЕЦ ( $Mn^{2+}$ )**

Содержание марганца в технологической воде не должно превышать 0,2 мг/л.

Ионы марганца:

- при содержании ниже 0,2 мг/л играют важную роль, как ко-фактор ферментов, участвующих в обмене веществ дрожжей и способствуют их размножению (3);

- при содержании более 0,5 мг/л ингибируют процесс брожения и придают окраску пиву (13);

- при высоких концентрациях действуют подобно железу, особенно в отношении физико-химической (коллоидной) стабильности пива;

- положительно влияют на гидролиз белковых веществ (14).

## **КАРБОНАТ И БИКАРБОНАТ ИОНЫ ( $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$ )**

Карбонат-ионы оказывают действие противоположное действию кальция, адсорбируя  $\text{H}^+$ - ионы и препятствуя снижению pH. Они примерно в два раза более эффективны в повышении pH суслу, чем кальций в его снижении.

Чтобы получить в сусле и пиве требуемое значение pH, содержание карбонатов в воде для пивоварения должно быть как можно более низким, предпочтительно менее 20 мг/л.

Бикарбонат-ионы из-за подщелачивающего эффекта повышают pH затора (реагируют с  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  с образованием ионов  $\text{HPO}_4^{2-}$ , вызывая повышение pH). Повышение pH оказывает неблагоприятное действие на ферментные системы при затирании и фильтровании затора. Концентрация 100 мг/л приводит к снижению выхода экстракта на 0,2-0,3 % (2).

При промывке дробины водой с повышенным содержанием бикарбонатов происходит дополнительная экстракция нежелательных компонентов (грубых, вязущих, окрашенных) и других минеральных веществ, отрицательно влияющих на качество пива.

Концентрация бикарбонат-ионов должна быть не более 50 мг/л, особенно в воде для производства светлого лагерного пива.

## **СУЛЬФАТ ИОНЫ ( $\text{SO}_4^{2-}$ )**

Сульфаты кальция и магния оказывают подкисляющее действие и снижают pH затора, благодаря чему оказывают благоприятное действие на гидролитические процессы при затирании, на фильтрацию затора и осветление суслу (15).

Сульфат ионы реагируют с карбонатом магния с образованием сульфата магния, который придает пиву сухой и горький вкус.

Сульфаты кальция и магния активируют действие карбокси- и аминопептидаз (16).

Сульфаты кальция и магния также могут быть источником  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , которые могут быть образованы дрожжами при брожении (или бактериями). Однако Нарцисс приводит сведения, о том, что даже высокое содержание сульфатов не приводит к увеличению образования сернистого газа в пиве (17).

## **ХЛОРИД ИОНЫ ( $\text{Cl}^-$ )**

Ионы хлора оказывают благоприятное действие на альфа-амилазу и неоднозначное – на активность пептидаз (15). При концентрации более 100 мг/л в воде хлорид ионы оказывают коррозирующее действие даже на хромо-никелиевую нержавеющую сталь.

Хлорид ионы:

- могут препятствовать флокуляции дрожжей (12);

- при концентрации до 300 мг/л (13) улучшают осветление пива, повышают полноту его вкуса и коллоидную стабильность;

- при содержании более 400 мг/л оказывают неблагоприятное влияние на вкус пива - может появиться грубый солоноватый привкус (15).

- при концентрации свыше 500 мг/л снижают скорость сбраживания и осветления пива в лагерных танках, пиво плохо осветляется и имеет плоский вкус (17).

## **ФОСФАТ-ИОНЫ**

Присутствие фосфатов в воде является индикатором её загрязнения органическими веществами.

Основным источником фосфатов в заторе является солод, содержание фосфатов в котором составляет 7-12 г/кг (18).

Фосфат-ионы:

- реагируют с ионами кальция и магния с образованием комплексов, которые стабилизируют присутствие щелочноземельных ионов;

- осаждают от 30 до 70 % карбонатов кальция и магния. Уровень кальция и магния остается стабильным из-за образования комплексов, которые остаются в растворе;

- осаждают до 28 % не карбонатов.

## **1.3 ЖЕСТКОСТЬ И ЩЕЛОЧНОСТЬ ВОДЫ, И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС И КАЧЕСТВО ПИВА**

### **1.3.1 Жесткость**

Жесткость - это свойство воды разрушать мыльную пену с образованием нерастворимых солей жирных кислот.

Жесткость является причиной образования пивного камня или накипи на поверхности емкостей. Единица жесткости воды – моль на 1 м<sup>3</sup> (моль/м<sup>3</sup>). Числовое значение жесткости, выраженное в моль/м<sup>3</sup> равно числовому значению жесткости, выраженному в мг-экв/л.

Необходимо знать степень жесткости воды, чтобы оценить её влияние на процесс пивоварения.

Жесткость воды в различных странах выражается в градусах жесткости (Н).

1 Французский градус (1 °fH)	= 10 мг CaCO <sub>3</sub> /дм <sup>3</sup>
1 Немецкий градус (1 °dH)	= 10 мг CaO /дм <sup>3</sup>
1 Английский градус (1 °eH)	= 13,4 мг CaCO <sub>3</sub> /дм <sup>3</sup>
1 Американский градус (1 °USAH)	= 1 мг CaCO <sub>3</sub> /дм <sup>3</sup>

1 ppm

= 1 мг CaCO<sub>3</sub>/дм<sup>3</sup>

Соотношение между различными единицами жесткости приведено в таблице 3.

Т а б л и ц а 3 Соотношение между международными единицами жесткости

Наименование	°fH	°dH	°eH	°USAH	мг/л	мг-экв/л
°fH	1	0,56	0,70	10	10	0,2
°dH	1,787	1	1,25	17,87	0,3257	0,375
°eH	1,438	0,80	1	14,38	14,38	0,285
°USAH	0,1	0,056	0,07	1	1	0,02
мг/л	0,1	0,056	0,07	1	1	0,020
мг-экв/л (моль/м <sup>3</sup> )	5	2,8	3,5	50	50	1

Одна из классификаций воды по степени жесткости (3), опубликованная в последние годы (2007 г), приведена ниже.

Очень мягкая вода	0-7 °fH (<1,4 мг-экв/л)
Мягкая вода	7-14 °fH (1,4-2,8 мг-экв/л)
Вода средней жесткости	14-21 °fH (2,8-4,2 мг-экв/л)
Жесткая вода	21-54 °fH (4,2-10,8 мг-экв/л)
Очень жесткая вода	>54 (>10,8 мг-экв/л)

В других источниках можно встретить классификацию воды по жесткости с несколькими другими цифрами. Так, Рябчиков Б.Е. (19) приводит следующие цифры:

Очень мягкая вода	<1,5 мг-экв/л
Мягкая вода	1,5-3,0 мг-экв/л
Вода средней жесткости	3,0-6,0 мг-экв/л
Жесткая вода	6,0-12 мг-экв/л
Очень жесткая вода	>12 мг-экв/л)

Показатель общая жесткость недостаточно информативен для оценки технологической воды для производства пива. По современной терминологии общая жесткость воды равна сумме бикарбонатной жесткости и некарбонатной жесткости (эквивалент суммы временной и постоянной жесткости по более ранней терминологии).

Соединения обуславливающие карбонатную жесткость – это бикарбонаты кальция и магния [Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], а некарбонатную – соли соляной, серной и азотной кислот – сульфаты, хлориды и нитраты кальция и магния [CaSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

Вода различных регионов РФ значительно различается не только по общей жесткости, но и по соотношению её карбонатой и некарбонатной составляющих. Кроме того, вода также различается по доле кальциевой и магниевой жесткости в общей жесткости.

### 1.3.2 Щелочность

Щелочность воды – это суммарная концентрация содержащихся в воде анионов слабых кислот и гидроксильных ионов. В зависимости от типа обуславливающих щелочность анионов различают гидратную, карбонатную, бикарбонатную щелочность. В большинстве природных вод концентрация бикарбонатов значительно превышает концентрацию анионов других слабых кислот, поэтому общая щелочность является мерой карбонатной жесткости воды.

Различают несколько видов щелочности: общую щелочность, щелочность по фенолфталеину, компенсированную щелочность, остаточную щелочность.

#### 1.3.2.1 Общая щелочность – САТ (complete alkalinity-titre)

Определяется титрованием воды 0,1 н соляной кислотой с использованием в качестве индикатора метилоранжа (рН 4,3). Количество мл израсходованной кислоты соответствует общему содержанию карбонатов и бикарбонатов в мг-экв/л. Эта величина (М), умноженная на коэффициент, дает приблизительную оценку степени жесткости воды:

мл × 5 – Французский градус	мл × 2,8 – Немецкий градус
мл × 3,5 – Английский градус	мл × 50 – Американский градус

Этим титрованием оценивается присутствие в воде щелочноземельных бикарбонатов, карбонатов и гидроксидов.

#### 1.3.2.2 Щелочность по фенолфталеину – ТА (alkalinity-titre)

Определяется титрованием воды 0,1 н соляной кислотой с использованием в качестве индикатора фенолфталеина (рН 8,3). Количество мл израсходованной кислоты соответствует всем гидроксидам и половине карбонатов воды (Ф).

Соотношение между щелочностью по метилоранжу и фенолфталеину (М и Ф) приведено в таблице 4.

Т а б л и ц а 4

Соотношение М и Ф	Гидроксиды ОН <sup>-</sup>	Карбонаты СО <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Бикарбонаты НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Ф=0	0	0	М
Ф<0,5 М	0	2Ф	М-2Ф
Ф=0,5М	0	2Ф	0
Ф>0,5 М	2Ф-М	2(М-Ф)	0
Ф=М	М	0	0

Действие бикарбонатов в большей или меньшей степени компенсируется присутствием в воде ионов кальция и магния.

### 1.3.2.3 Компенсированная щелочность (равновесная щелочность) - КЩ

Рассчитывается по содержанию кальция и магния и уровню жесткости воды:

$$\text{КЩ (мг-экв/л)} = \text{кальциевая жесткость}/3,5 + \text{магниевая жесткость}/7,0$$

### 1.3.2.4 Остаточная щелочность (RA) - ОЩ

Рассчитывается как:

ОЩ = общая щелочность – компенсированная щелочность

$$\text{ОЩ (мг-экв/л)} = \text{НСО}_3^- - \left( \frac{\text{Ca}^{2+}}{3,5} + \frac{\text{Mg}^{2+}}{7,0} \right)$$

Эта формула, предложенная Кольбахом еще в 1941 году, является ключевой для оценки воды для пивоварения и доведения рН воды и сусла. Чтобы компенсировать 1 эквивалент  $\text{НСО}_3^-$  необходимы 3,5 эквивалента кальция или 7,0 эквивалентов магния.

Используя эту формулу можно рассчитать, что вода с остаточной щелочностью 10 °dH (3,57 мг-экв/л) увеличит значение рН затирания и сусла на 0,3 ед. для 12 %-ного сусла; в то время как отрицательная остаточная щелочность 10 °dH снизит рН на 0,3 ед.

Остаточная щелочность воды дает информацию о предполагаемом значении рН затора и сусла, но не пива.

Если остаточная щелочность воды при затирании высокая, она может существенно влиять:

- на активность ферментов в заторе
- на процесс экстракции и выход экстракта из сырья
- на качество сусла и пива
- на дрожжи и процесс брожения

### *Влияние остаточной щелочности воды на активность ферментов*

Каждый фермент имеет оптимум рН для проявления активности. За пределами этого диапазона эффективность действия ферментов снижается.

Процесс приготовления осахаренного затора основан на гидролитических процессах, осуществляемых ферментами ячменного солода и промышленных ферментных препаратов (при их использовании):  $\alpha$ - и  $\beta$ -амилазами,  $\beta$ -глюканазой, протеолитическими ферментами, фосфатазой.

Поэтому остаточная щелочность воды влияет на продолжительность осахаривания (активность  $\alpha$ -амилазы), на степень сбраживания (активность  $\beta$ -амилазы), на фильтруемость сусла,



обусловленную повышением вязкости (активность  $\beta$ -глюканазы), на образование свободного аминного азота (активность протеолитических ферментов), на осаждение фосфатов и буферность (активность фосфатазы). Из-за снижения активности фосфатаз из фитина образуется меньшее количество неорганических фосфатов. Кроме того фосфаты осаждаются при взаимодействии с гидрокарбонатами, поэтому буферность затора и сусла уменьшается.

#### *Влияние остаточной щелочности воды на процесс экстракции и выход экстракта*

При использовании воды с высокой остаточной щелочностью выход экстракта в варочном цехе может быть снижен на 2-3 % по сравнению с лабораторным выходом экстракта. Это происходит из-за неоптимальных условий (значения pH) для действия амилаз, что может быть причиной присутствия в сусле недоосахаренного крахмала и/или замедленной фильтрацией из-за высокой вязкости сусла (неоптимальные условия для действия  $\beta$ -глюканаз).

#### *Влияние остаточной щелочности воды на качество сусла и пива*

Высокое значение pH при затирании, сусла и промывной воды приводит к экстракции из солода и хмеля нежелательных компонентов (полифенолов), которые оказывают неблагоприятное влияние на цвет и вкус пива: они придают пиву более грубый вкус и вяжущий привкус.

При высоком значении pH усиливается экстракция горьких веществ из хмеля, но горечь становится более грубой (выход горьких веществ выше, но качество горечи хуже).

Коагуляция белковых веществ ухудшается при повышенном значении pH, при этом соответственно ухудшается и осветление сусла.

#### *Влияние остаточной щелочности воды на дрожжи и процесс брожения*

Из-за повышенного значения pH в сусле снижается содержание свободных аминокислот (аминокислот, потребляемых пивными дрожжами). Пониженный уровень свободных аминокислот в сусле влияет на процесс брожения.

Пивное сусло более вязкое из-за повышенной экстракции высокомолекулярных белков, которые могут прилипать к поверхности клеток дрожжей, приводя к более быстрому (нежелательному) оседанию дрожжей и снижению степени сбраживания сусла.

Из-за повышенного значения pH происходит меньшее выпадение и отделение хмелевых смол с дрожжами, что оказывает отрицательное влияние на состав пива и качество его горечи (горечь становится более грубой и остающейся).

Пенообразование и стойкость пены пива при повышенной щелочности воды часто ухудшаются.

## 1.4 ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ В ВОДЕ, ЗАТОРЕ И СУСЛЕ

В воде присутствуют 2 типа ионов:

- химически неактивные – которые не вступают во взаимодействие с веществами солода (NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, нитраты), но могут оказывать влияние на вкус пива и ход технологического процесса (нитрат ионы в количестве 20-30 мг/л ингибируют процесс брожения);
- химически активные ионы – это ионы, вступающие в реакции с веществами солода, что приводит к изменению значения pH, оказывая подщелачивающее или подкисляющее действие.

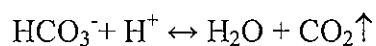
Ионы, содержащиеся в технологической воде находятся в определенном химическом равновесии до тех пор пока физические и химические параметры воды остаются неизменными.

При изменении концентрации веществ и температуры воды устанавливается новое равновесие.

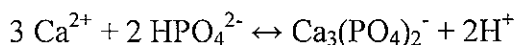
Сразу после начала затирания (смешивания дробленых зернопродуктов с водой определенной температуры) в раствор переходят минеральные вещества из солода, которые имеют различную растворимость, концентрация отдельных ионов в заторе изменяется (увеличивается или уменьшается в результате потери растворимости). При затирании проводится неоднократный нагрев продукта, происходят гидролитические и адсорбционные процессы. Поэтому очень трудно сказать что-то определенное о равновесии ионов и о том, какие реакции проходят на отдельных стадиях процесса.

Ниже приведены основные реакции ионов (3).

(а) Бикарбонат является подщелачивающим ионом, который при нагревании разрушается и непрерывно реагирует с ионом водорода с образованием диоксида углерода в соответствии с уравнением:



(б) Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> - подкисляющие ионы, которые реагируют в соответствии с уравнением:

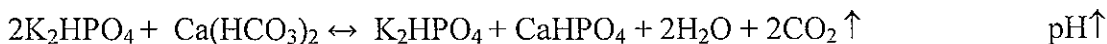


Подкисляющая сила магния в два раза меньше, чем кальция.

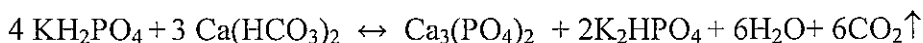
Количество химически активных ионов в воде для затирания значительно более низкое, чем количество активных минеральных веществ выделяющихся из солода. Соответственно затор и получаемое из него сусло имеют кислую реакцию (pH менее 7), несмотря на подщелачивающее действие в результате реакции между бикарбонатами (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Na<sup>+</sup>) и фосфатами солода в заторе.

(в) Реакция между бикарбонатом кальция и первичными фосфатами солода сильно зависят от уровня бикарбоната кальция:

- при низком уровне содержания бикарбоната кальция:



- при высоком уровне содержания бикарбоната кальция:

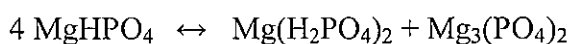


Эти реакции - подщелачивающего типа, и, следовательно, они снижают кислотность затора и сусла, повышая значение pH.

(г) Реакция между бикарбонатом магния и фосфатами солода протекает в соответствии с уравнением:



(д) Бикарбонат магния оказывает более сильное подщелачивающее действие, чем бикарбонат кальция. Однако вторичный фосфат магния нестабилен при нагревании и поэтому при кипячении он переходит в первичный фосфат в соответствии с уравнением:

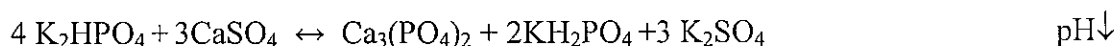


Так как трехзамещенный фосфат нерастворим, кислый фосфат действует таким образом, что горячее сусло имеет более высокую кислотность, чем холодное. При охлаждении реакция обратима.

(е) Бикарбонат натрия дает более сильный подщелачивающий эффект, так как при его взаимодействии с фосфатами сусла образуются растворимые продукты, как показано уравнением реакции:

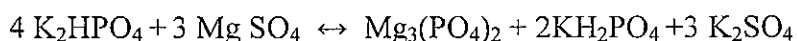


(ж) Подкисляющее действие ионов кальция и магния наблюдается, когда фосфаты или хлориды реагируют с вторичными щелочными фосфатами, как показано в следующем уравнении:

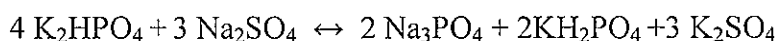


В этом случае нерастворимый трехзамещенный фосфат осаждается, при этом и затор и сусло подкисляются (pH снижается). Фосфат кальция оказывает подкисляющее действие и снижает буферную емкость и затора и сусла.

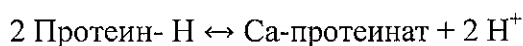
(з) сульфат магния препятствует осаждению четвертичного фосфата кальция при затирании, но не при кипячении, в соответствии с уравнением:



При взаимодействии с сульфатом натрия получаемый трехзамещенный сульфат натрия не оказывает подкисляющего действия и остается в растворе:



(и) Некоторое количество ионов кальция и магния остаются недиссоциированными, так как образуют комплексные соединения с белковыми веществами и поэтому ион водорода освобождается из белковых веществ солода как показано ниже:



С магнием реакция протекает аналогичным образом, но образуется меньшее количество кислоты (по сравнению с кальцием).

Натрий и калий образуют лишь сильно диссоциированные протеинаты, поэтому действие водородных ионов компенсируется.

В целом существует общее правило:

- три эквивалента кальция освобождают один ион водорода
- три эквивалента магния освобождают менее одного иона водорода
- три эквивалента натрия не освобождают ионы водорода

## 1.5 СПОСОБЫ ПОДРАБОТКИ ВОДЫ

Для использования при производстве высококачественного светлого пива питьевая вода должна быть дополнительно подработана до требуемых кондиций.

Схема водоподготовки на пивзаводах различна в зависимости от состава потребляемой воды.

Общая схема подработки воды на пивзаводах состоит из следующих стадий:

- фильтрация для удаления взвешенных частиц (в большинстве случаев с использованием насыпных фильтров);
- удаление органических соединений, запаха и привкуса (угольные фильтры);

- обезжелезивание и деманганация (удаление ионов железа и марганца на специальных каталитических загрузках);
- умягчение (чаще всего методом ионообмена) или обессоливание (на установках обратного осмоса);
- при необходимости проводится хлорирование воды с обязательным последующим её дехлорированием;
- корректировка рН воды;
- обеззараживание воды, поступающей на ополаскивание оборудования после его дезинфекции и на ополаскивание тары (ультрафиолетовая обработка).

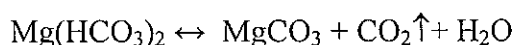
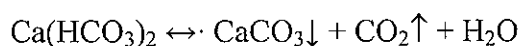
### 1.5.1 Краткий обзор способов умягчения воды, используемых в пивоварении

Процессы удаления из воды солей кальция и магния в водоподготовке называется умягчением.

Умягчение воды может осуществляться следующими способами:

- кипячением;
- известкованием (реагентный способ);
- ионообменным способом

Частичное умягчение воды может быть достигнуто при её кипячении за счет превращения растворимых гидрокарбонатов в нерастворимые карбонаты с выделением двуокиси углерода по следующим реакциям:



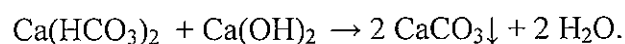
При этом карбонат кальция почти полностью выпадает в осадок и остается нерастворимым даже в холодной воде, а карбонат магния осаждается с трудом, медленно и не полностью, а при охлаждении воды вновь переходит в раствор. Его можно удалить только при фильтрации горячей воды.

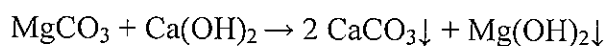
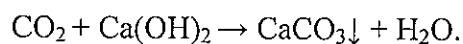
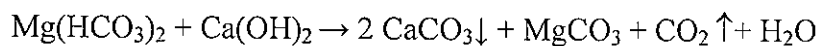
Гидрокарбонаты натрия и соду путем кипячения удалить нельзя.

Этот способ в настоящее время для умягчения воды не используется.

Реагентный способ умягчения еще используется на пивоваренных заводах за рубежом. В России этот способ не получил распространения.

Реагентный способ основан на протекании следующих реакций:

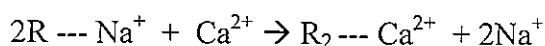




Наибольшее распространение на пивоваренных заводах России получил ионообменный способ умягчения воды

Метод ионообмена основан на химическом связывании нежелательных неорганических ионов на закрепленном слое ионообменных смол и переходе в воду более растворимых, но вызывающих меньше проблем ионов.

При использовании сильнокислотного катионита в  $\text{Na}^+$ -форме из воды извлекаются ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  и замещаются ионами натрия. Солесодержание воды практически не меняется, а щелочность и pH воды могут повыситься на 0,1-0,2 ед.

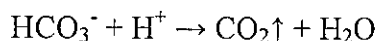


Процесс обратим, и отработанная смола может быть регенерирована путем её обработки хлористым натрием ( $\text{NaCl}$ ).

$\text{Na}^+$  - ионообмен часто используется для умягчения воды, поступающей в паровые котлы или системы СІР, так как при этом соли кальция и магния превращаются в натриевые соли, которые не образуют накипи. Способ  $\text{Na}^+$  - ионообмена сам по себе не пригоден для подработки воды для пивоварения из-за высокого содержания в получаемой воде хлористого натрия, но он используется как элемент системы водоподготовки. Умягченная вода в нужном соотношении смешивается с неумягченной водой.

Использование  $\text{H}^+$  - ионообменных смол позволяет удалить соли жесткости, снизить щелочность и солесодержание. При этом ионы кальция, магния и натрия замещаются ионами водорода. pH раствора снижается до 2,5-4,0, в зависимости от исходного солесодержания воды.

Выделяющиеся катионы водорода реагируют с бикарбонат-ионами по следующей реакции:



Перед использованием такой воды в производстве образовавшиеся кислоты должны быть удалены или нейтрализованы. Нейтрализацию кислот можно осуществить путем добавления щелочи, например, извести или раствора гидроксида натрия.

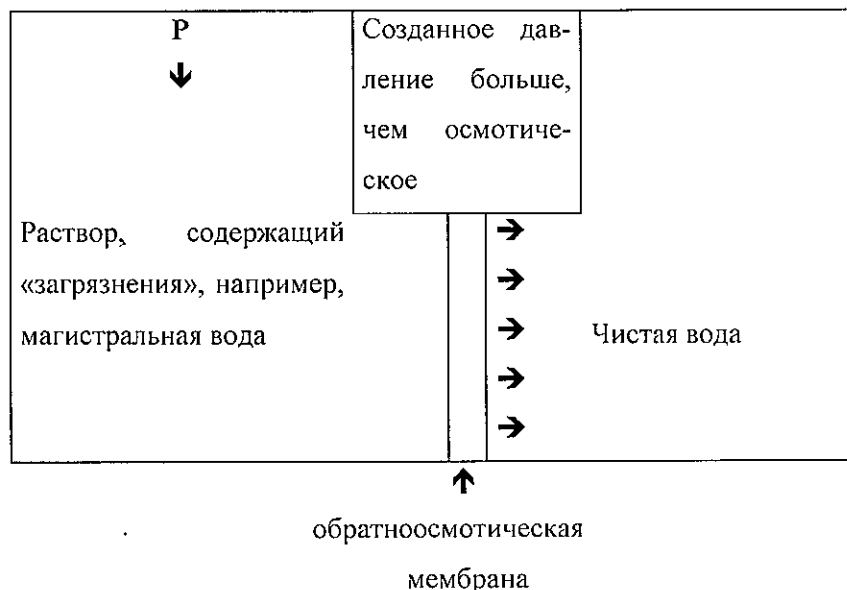
При необходимости поддержать щелочность на определенном уровне при минимальной жесткости применяют параллельное или последовательное H-Na- катионирование.

Выбор способа ионообмена осуществляется с учетом качества подрабатываемой воды.

На достаточно большом количестве предприятий для обессоливания воды используются установки обратного осмоса.

Использование этого способа требует предварительной очистки воды, в противном случае обратноосмотическая мембрана очень быстро забивается. Требования к качеству воды, подаваемой на установку обратного осмоса, зависят от типа мембран и уточняются в каждом конкретном случае.

Схема процесса обратного осмоса



Когда равные объемы воды разделены полупроницаемой мембраной, имеет место процесс осмоса, при котором чистая вода проходит через мембрану чтобы разбавить более концентрированный раствор. Если систему оставить в покое, будет достигнуто равновесие. При этом разница в высоте двух столбов жидкости представляет собой осмотическое давление.

Если приложить физическое или гидростатическое давление большее чем осмотическое в направлении, противоположном нормальному осмотическому потоку, то будет иметь место обратный осмос. При этом вода вынуждена пройти через мембрану из раствора, содержащего примеси, в чистый раствор, оставляя большую часть имеющихся в ней веществ в виде концентрата на другой (противоположной потоку) стороне мембраны.

Концентрат постоянно отводится в канализацию, удаляя таким образом «загрязнения» из системы.

Вода после установки обратного осмоса обычно смешивается с потоком воды после частичного умягчения или с потоком неумягченной воды.

## 1.6 Методы анализа химического состава воды

Ниже приведен перечень методов, используемых для определения органолептических, обобщенных показателей и содержания некоторых неорганических веществ в воде.

ГОСТ 3351-74 Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности

ГОСТ 4011-72 Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа

ГОСТ 4151-72 Вода питьевая. Метод определения общей жесткости

ГОСТ 4245-72 Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов

ГОСТ 4389-72 Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов

ГОСТ 4974-72 Вода питьевая. Методы определения содержания марганца

ГОСТ 18164-72 Вода питьевая. Метод определения содержания сухого остатка

ГОСТ 18190-72 Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного активного хлора

ГОСТ 18293-72 Вода питьевая. Методы определения содержания свинца, цинка, серебра

ГОСТ 18301-72 Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного озона

ГОСТ 18309-72 Вода питьевая. Метод определения содержания полифосфатов

ГОСТ 23268.3-78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения гидрокарбонат-ионов

ГОСТ 23268.4-78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения сульфат ионов

ГОСТ 23268.5-78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения ионов кальция и магния

ГОСТ 23268.6-78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения ионов натрия

ГОСТ 23268.7-78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения ионов калия

ГОСТ 23268.8-78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения нитрит-ионов

ГОСТ 23268.9-78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения нитрат-ионов

ГОСТ 23268.10-78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения ионов аммония

ГОСТ 23268.12-78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения перманганатной окисляемости

ГОСТ Р 51232-98 Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р 51593-2000 Вода питьевая. Отбор проб

ГОСТ Р 52407-2005 Вода питьевая. Методы определения жесткости

ГОСТ Р 52964-2008 Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов

ГОСТ 18294-2004 Вода питьевая. Метод определения содержания бериллия



ГОСТ Р 52180-2003 Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии

ГОСТ Р 52181-2003 Вода питьевая. Определение содержания анионов методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза

ГОСТ 18826-73 Вода питьевая. Методы определения содержания нитратов

ГОСТ 18308-72 Вода питьевая. Метод определения содержания молибдена

ГОСТ Р 51680-2000 Вода питьевая. Метод определения содержания цианидов

ГОСТ 4388-72 Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди

ГОСТ 23950-88 Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации стронция

ГОСТ 19413-89 Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации селена

ГОСТ Р 51309-99 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии

ГОСТ 4192-82 Вода питьевая. Методы определения минеральных азотсодержащих веществ

ГОСТ 4152-89 Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации мышьяка

ГОСТ 18165-89 Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации алюминия

Для определения некоторых показателей отсутствуют ГОСТы, в этом случае их определяют в соответствии с Инструкцией по теххимическому контролю пивоваренного производства ИК 10-5031536-127-91, часть II и методами анализа используемыми за рубежом:

- ИК 10-5031536-127-91, часть II, 4.12 Определение щелочности;

- методы анализа Siebel Institute Of Technology (USA) , Water analysis, 5.4 Determination of total alkalinity (Определение общей щелочности);

- методы анализа МЕВАК (Германия), т. 1, Вода, 1.1.10 Определение общей, карбонатной и некарбонатной жесткости;

В соответствии с ГОСТ Р 51232-98 измерение рН осуществляется рН-метром, погрешность не более 0,1 рН

## **1.7 СПОСОБЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПХК НА СТАДИЯХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА**

ПХК на пивоваренных заводах используется:

- для корректировки рН затора и сусла;

- для обеспечения оптимального содержания ионов кальция в заторе и сусле

Для корректировки pH затора и сусла ПХК вносят в заторный и/или сусловарочный котел в виде водного раствора.

На крупных предприятиях с автоматизированным варочным агрегатом дозирование осуществляется в автоматическом режиме.

Оборудование для внесения ПХК обычно представляют собой емкость для раствора хлористого кальция и дозирующий насос.

На предприятиях малой мощности или имеющих старые варочные агрегаты раствор ПХК вносится в затор через люк заторного или сусловарочного котла вручную при работающей мешалке (или при работе циркуляционного насоса).

Требуемые дозировки хлористого кальция определяются расчетным путем с учетом следующих факторов:

- содержания ионов кальция в технологической воде;
- требуемого содержания ионов кальция в заторе;
- фактического содержания ионов кальция в наборе сусле (сусло перед кипячением);
- требуемого содержания ионов кальция в сусле.

Содержание кальция в технологической воде независимо от наличия системы водоподготовки на крупных предприятиях контролируется производственной лабораторией или персоналом цеха водоподготовки.

Предприятия малой мощности иногда принимают содержание ионов кальция в воде по данным анализа территориальных органов Роспотребнадзора, которые проводят анализ водопроводной воды 1 раз в квартал.

В зависимости от требований по содержанию ионов кальция в заторе необходимое количество ПХК определяется расчетным путем – в затор дополнительно вносится количество ионов кальция из расчета на  $\text{дм}^3$  воды или сусла. Так, например, при содержании ионов кальция в технологической воде  $50 \text{ мг/дм}^3$  и требуемом содержании ионов кальция в заторе  $80 \text{ мг/дм}^3$  в затор дозируется препарат кальция в количестве, обеспечивающем  $30 \text{ мг Ca}^{2+}$  на  $1 \text{ дм}^3$  воды.

Требуемое (оптимальное для конкретного предприятия) содержание ионов кальция в заторе может колебаться в довольно широких пределах от 50 до 100 и даже несколько выше  $\text{мг/дм}^3$ .

Оптимальное содержание ионов кальция в заторе определяется в условиях конкретного предприятия, не только с учетом качества воды. Важными факторами являются используемые технологические режимы брожения, выдержки и холодной стабилизации пива, должна быть исключена опасность выпадения кристаллов оксалата в уже разлитом пиве.

Раствор ПХК иногда вносится и в сушварочный котел. Однако при этом чаще всего преследуется цель корректировки рН суслу перед кипячением до значений близких к 5,2 для обеспечения лучшей коагуляции белковых веществ. Содержание ионов кальция в наборе суслу (первое сусло с промывными водами) обычно не определяется. Необходимое количество хлористого кальция подбирают опытным путем для всех сортов выпускаемого пива.

Кроме того, на практике часто используется совместное внесение ПХК и молочной кислоты и в затор и в сусло.

Значение рН затора на разных предприятиях может быть различным:

Довольно большое количество предприятий корректирует рН затора до значений 5,5-5,6, т.е. до значений, которые считаются общепринятым оптимумом для совместного действия амилаз солода. В этом случае для корректировки рН часто бывает достаточно внести только раствор хлористого кальция.

При высокой щелочности поступающей на затирание воды хлористый кальций используется совместно с молочной кислотой.

Ряд предприятий устанавливает значение рН затора 5,2 (5,1-5,3). В этом случае в воду или затор наряду с хлористым кальцием всегда вносятся кислоты.

Контроль содержания ионов кальция в сусле и пиве осуществляется производственной лабораторией.

Определение содержания кальция в сусле и пиве производится методом титрования с использованием различных индикаторов: кальцеина, эриохрома черного или кальконкарбоновой кислоты в соответствии с ИК 95120-52767432-071-03.

## **1.8 ПРОДУКТЫ-ЗАМЕНИТЕЛИ ПХК, ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА, ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ, ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ, СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

Для корректировки рН затора пивоваренные заводы используют:

- кислоты:

- неорганические (ортофосфорную, серную, соляную);
- органические (молочную кислоту);

- соли кальция:

- хлористый кальций;
- сернокислый кальций;

- метод биологическое подкисления.

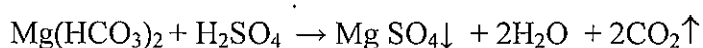
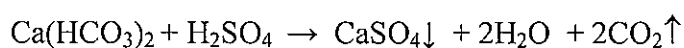
### 1.8.1 Внесение кислот

При использовании для корректировки pH кислот общая жесткость воды не меняется, а смещается лишь карбонатная жесткость в сторону гидрокарбонатной.

Соляную и серную кислоты используют в системах водоподготовки, при этом при реакции гидрокарбонатов и кислот выделяется углекислый газ, который должен удаляться, чтобы избежать коррозии трубопроводов и емкостей.

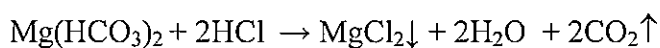
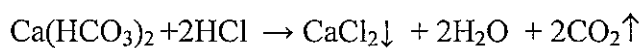
а) Серная кислота -  $H_2SO_4$ . Пищевая добавка E513 – регулятор кислотности. Очень сильная двухосновная кислота. Молекулярная масса - 98,082. При обычных условиях концентрированная серная кислота - тяжёлая маслянистая жидкость без цвета и запаха. Концентрированная серная кислота чрезвычайно агрессивное вещество.

При добавлении в воду серной кислоты образуются сернокислый кальций, и сернокислый магний (обладающий горьким вкусом):



б) Соляная кислота (хлороводородная кислота),  $HCl$ . Пищевая добавка E507 – регулятор кислотности. Молекулярная масса 36,461. Растворимая в воде жидкость с резким запахом; сильная одноосновная кислота. Дымит на воздухе.

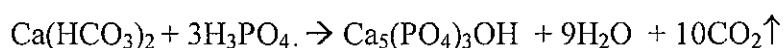
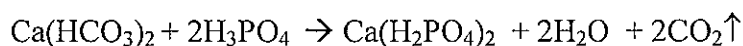
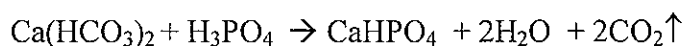
При добавлении в воду соляной кислоты образуются хлористый кальций и хлористый магний:



Использование фосфорной кислоты способствует обогащению сусла фосфатами, что благоприятно влияет на процесс брожения.

в) Ортофосфорная кислота (*фосфорная кислота*) -  $H_3PO_4$ . Пищевая добавка E338 – регулятор кислотности. Молекулярная масса 98,0. При стандартных условиях представляет собой бесцветные гигроскопичные кристаллы. Очень хорошо растворима в воде. Обычно ортофосфорной (или просто фосфорной) кислотой называют 85 % водный раствор, который представляет собой бесцветную сиропообразную жидкость без запаха.

При внесении в воду фосфорной кислоты реакции проходят по следующим уравнениям:



г) Молочная кислота - α-оксипропионовая (2-гидроксипропановая) кислота -  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ . Пищевая добавка E270 – регулятор кислотности. Молекулярная масса молочной кислоты равна 90,08.

Представляет собой бесцветные гигроскопичные кристаллы. Из-за высокой гигроскопичности молочной кислоты обычно используют ее концентрированные водные растворы, которые представляют собой бесцветные жидкости, при высокой концентрации сиропообразные, с характерным запахом.

Молочная кислота вносится в затор (сусло) в виде водного раствора 40 %-ной или 80 % молочной кислоты. В последние годы большинство предприятий используют 80 %-ную молочную кислоту.

Есть данные, что при внесении в затор (сусло) молочной кислоты образуются соли, которые могут увеличивать рН готового пива (5).

Молочная кислота требуется в большем количестве по сравнению с неорганическими кислотами и она, как правило, вносится непосредственно в затор или сусло для корректировки значения рН.

В настоящее время на предприятиях имеется оборудование, обеспечивающее дозирование реагентов (смесители с автоматическим дозированием в воду кислот).

Количество кислот, которое требуется внести на каждые 100 кг солода для изменения рН на 0,1 ед. приведено в таблице 5 (20).

Т а б л и ц а 5

Наименование	Внесение в затор, г	Внесение в сусло, г
100 % молочная кислота	58	29
80 % молочная кислота	72	36
37 % соляная кислота	63	32
98 % серная кислота	32	16

### 1.8.2 Внесение солей

Кроме ПХК для корректировки рН затора (сусла) и обеспечения присутствия в заторе (сусле) требуемого количества ионов кальция на некоторых предприятиях используется сернокислый кальций (гипс).

Сульфат кальция ( $\text{CaSO}_4$ ) - кальциевая соль серной кислоты. Пищевая добавка E516. Находится в виде дигидрата  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (гипс) или в безводном состоянии (ангидрит). Безводный сульфат кальция - бесцветные кристаллы. В воде растворим незначительно, причем растворимость падает с повышением температуры:

- при 20 °С она составляет 0,2036 г/100 г воды;

- вблизи точки кипения воды (100 °С) снижается до 0,067 г /100 г воды.

Из-за незначительной растворимости в воде гипс вносят в затор вручную в сухом виде или в виде суспензии в воде. Из-за невозможности автоматического дозирования гипс не используется на современных предприятиях, где установлены автоматизированные варочные порядки, в которых люки на заторных котлах в процессе затирания не открываются.

По данным (19) для снижения значения рН на 0,1 ед на каждые 100 кг солода при затирании необходимо добавить 300 г CaSO<sub>4</sub> или 250 г CaCl<sub>2</sub>.

Для снижения значения рН сусла на 0,1 ед на каждые 100 кг солода необходимо добавить: 250 г CaSO<sub>4</sub> или 210 г CaCl<sub>2</sub>

### 1.8.3 Биологическое подкисление

Подкисление затора или сусла добавлением кислот или солей кальция простая процедура, которая позволяет получить требуемое значение рН. В Германии, где не разрешено добавление минеральных кислот прекрасная альтернатива внесению кислот – биологическое подкисление. Установки для биологического подкисления имеются и на некоторых предприятиях в РФ.

При проведении биологического подкисления вместо добавления молочной кислоты используют подкисленное сусло. В основном используется первое сусло, но иногда может быть использовано и сусло с промывными водами. Сусло подкисляется путем проведения его сбраживания отобранными термотолерантными штаммами молочнокислых бактерий, работающих при температуре ≤ 45 °С (*Lactobacillus acidophilus*, *L. amylovorum*, *L. helveticus*).

Первоначальной целью биологического подкисления являлось доведение рН при затирании и/или в начале кипячения сусла в Германии для соблюдения «Закона о Чистоте пива», затем эта технологии приобрела сторонников и в других странах. Однако многие пивовары до сих пор против внедрения этой технологии.

Опыт использования биологического подкисления сусла может быть суммирован следующим образом:

- производство кислоты осуществляется быстро и стабильно;
- молочнокислые бактерии удаляют из сусла альдегиды, по крайней мере с той же эффективностью, что и дрожжи;
- вкус и запах сброженного сусла меняется в зависимости от используемого штамма;
- молочнокислое брожение может помочь замедлить процесс старения пива.

В том случае, если требуется доведение рН при смешивании дробленых зернопродуктов с водой, в самом начале затирания или при промывке дробины, то наилучший способ – дозировать растворы кислот или соли в воду. При этом в начале гидратации в предзаторнике или при мокром дроблении будет получен наилучший эффект.

Операции гидратации, затиранья и заполнения заторного аппарата обычно продолжают-ся 15-20 мин. В течение этого короткого времени влияние происходящих процессов может быть критичным для последующих стадий производства и качества пива.

#### 1.8.4 Сравнение эффективности использования различных продуктов для корректировки рН затора

Каждый способ корректировки рН затора и сусла имеет свои преимущества и недостатки, которые приведены в таблице 6.

Т а б л и ц а 6

Наименование продукта	Преимущества использования	Недостатки использования
1	2	
Пищевой хлористый кальций	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Снижает рН затора и сусла</li> <li>2. Предохраняет <math>\alpha</math>-амилазу солода от температурной инактивации</li> <li>3. Активизирует протеолитические ферменты солода</li> <li>4. Улучшает процесс фильтрации сусла, способствует повышению прозрачности сусла</li> <li>5. При определенной концентрации ограничивает повышение цвета сусла и вымывание из дробины нежелательных веществ, улучшает коагуляцию белковых веществ</li> <li>6. Предотвращает возникновение оксалатного помутнения и риск возникновения гашинга</li> <li>7. Улучшает флокуляцию дрожжей и осветление пива</li> <li>8. Вносится в меньшем количестве по сравнению с сернокислым кальцием</li> <li>9. Возможно дозирование раствора в автоматическом режиме</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. При высоком содержании замедляет процесс изомеризации горьких веществ хмеля</li> <li>2. При высоком содержании может оказывать отрицательное влияние на органолептические показатели светлого лагерного пива</li> </ol>

Окончание таблицы 6

1	2	
Кальций сернокислый	Пункты 1-7 – то же	Пункты 1 и 2 – то же. 3. Невозможность использования при работе на автоматизированных варочных порядках 4. Используемые дозировки выше по сравнению с использованием хлористого кальция
Молочная кислота	1 Снижает pH затора и сусла 2. В количестве, обеспечивающем значение pH сусла 5,1-5,2 улучшает коагуляцию белковых веществ 3. Ограничивает повышение цвета сусла 4 Возможно дозирование раствора в автоматическом режиме	1. Снижает степень изомеризации горьких веществ хмеля 2. При высоком содержании (pH затора 5,1-5,2) может оказывать отрицательное влияние на органолептические показатели светлого лагерного пива 4. Может приводить к повышению pH готового пива
Ортофосфорная кислота	1 Снижает pH затора и сусла 2. В количестве, обеспечивающем значение pH сусла 5,1-5,2 улучшает коагуляцию белковых веществ 3. Ограничивает повышение цвета сусла 4. Возможно дозирование раствора в автоматическом режиме 5. Обогащает сусло фосфатами	Пункты 1-3 – тоже. 4. Работа с концентрированной кислотой требует осторожности



## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Пищевой хлористый кальций (E509) широко используется в пивоваренной промышленности для корректировки значений pH затора и сусла.

ПХК имеет преимущества перед другими средствами корректировки pH затора (молочной, ортофосфорной кислотой), так как наряду с обеспечением требуемых на конкретном предприятии значений pH присутствие ионов кальция оказывает положительное влияние на ход технологического процесса, экономические показатели производства и качество готового пива, в том числе и на его коллоидную стабильность.

## Список литературы

1. М. Эйманн Вода в пивоварении, стр.205. В книге Новое в пивоварении, под редакцией Ч. Бэмфорга. Санкт-Петербург, издательство «Профессия», 2007 г.
2. Harrison, J.G., Laufer, S., Stewart E.D., Siebenberg, J. and Brenner, M.W. Journal of the Institute of Brewing, 1963, 69, 323-331.
3. Mashing and Mash Separation. EBC Manual of good practice, 2007.
4. Mändl, B. EBC Monograph 1, Wort Symposium 1974, 226.
- 5 Comrie, A.A.D., J. Inst. Brew., 73 (1967) 335).
- 6 Hansen, A., Brauwelt 97 (1957) 457.
- 7 Comerie, A.D.D. Journal of the Institute of Brewing, 1967, 73, 335-341, Urion,E., Biotechnique, 1967,2,6-22.
- 8 De Clerck, J., Lehrbuch der Brauerei VLB Berlin 1964, 120.
- 9 Roulean,H., Formulaire du Brasseur, 2 nd edition, 1961, 189-199.
- 10 BRIGGS D.E., HOUGH J.S., STEVENS R. and YOUNG T.W. Malting and Brewing Science 2nd edition Vol I. Chapman and Hall, London, 1981, 194-221.
- 11 Mandl, B. Brauwelt, 1975, 115,1565-1568.
- 12 URION E. Biotechnique, 1967, 2, 6-22.
- 13 Ziemann – Handbook, 1969, A-26.
- 14 Wildner H. Brauwiss. 14 (61) 101, 127.
- 15 KNORR F. Wasser und Abwasser in der Brauerei, Verlag H. C., NÜRNBERG, 1967.
- 16 Narziss L. , Lintz B. Brauwiss. 28 (1975) 1895.
- 17 Шустер (Вайнфунтер) Л.Нарцисс Привоварение. Том II Технология приготовления сусла. (1992). Москва, НПО «Элевар».
- 17 ROULEAU H. Formulaire du Brasseur, 2<sup>nd</sup> edition, 1961, 189-199.
- 18 Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования, стр.9. Москва, ДеЛи принт, 2004 г.
- 19 M. Moll, in Brewing Science, Vol. 1, edited by J.R.A. Pollock, Academic Press, London, New York, 1979, 539-577.
20. В. Кунце Технология солода и пива, С-Петербург, 2003 г. ссылка на Kolbach P. Mon. f.Br 6 (1953), 49.