

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОШИБКА РАСЧЕТА ЭКСТРАКТИВНОСТИ НАЧАЛЬНОГО СУСЛА ПО ФОРМУЛЕ БАЛЛИНГА

На основании значительного количества фактического материала установлено, что формула Баллинга, применяемая для расчета экстрактивности начального сусла имеет систематическую одностороннюю ошибку. Установлено, что оценка экстрактивности пивоваренного сусла, осуществляемая по формуле Баллинга приводит к получению систематически завышенных значений, причем с увеличением экстрактивности сусла ошибка увеличивается. Предложены новые формулы, позволяющие статистически достоверно оценить экстрактивность начального сусла по концентрации спирта и действительного экстракта в пиве.

Формула Баллинга, экстрактивность начального сусла, пиво, анализ качества.

В настоящее время в пивоваренной промышленности Российской Федерации массовую долю сухих веществ в начальном сусле (экстрактивность начального сусла) определяют согласно ГОСТ СССР 12787-81.

Согласно вышеуказанному ГОСТу экстрактивность начального сусла определяется по формуле:

$$p = \frac{(A * 2,0665 + E_d) * 100\%}{(100 + A * 1,0665)}, \quad (1)$$

где p – экстрактивность начального сусла, %;

E_d – действительный экстракт готового пива, %;

A – содержание спирта, % масс;

2,0665 – количество экстракта, расходуемое на получение 1 спирта, г;

1,0665 – количество веществ, удаляющихся при брожении с получением 1 г спирта, г.

Вычисления проводят до второго знака с последующим округлением до первого десятичного знака.

В ГОСТ Р 51174-98 «Пиво. Общие технические условия» указано, что экстрактивность начального сусла вычисляют до первого десятичного знака с последующим округлением до целого числа, но в настоящий момент отчетливо видна тенденция к выпуску пива по индивидуальному техническим условиям, где указывается экстрактивность начального сусла с точностью до первого десятичного знака.

Формула (1), приведенная в ГОСТе, идентична общеизвестной формуле Баллинга, которая используется в настоящий момент во всем мире для расчета экстрактивности начального сусла. При выяснении закономерности накопления спирта Баллинг исходил из уравнения Гей-Люссака, с помощью которого суммарно возможно выразить процесс спиртового брожения.



Анализируя уравнение, отметим, что из 1 моля глюкозы получают 92 г спирта и 88 г углекислого газа, т.е. при образовании 1 грамма спирта образуется 0,9565г углекислого газа. Кроме того, Баллинг установил, что в случае сбраживания пивоваренного сусла дрожжи тратят 0,11 г экстракта на каждый грамм образующегося спирта на прирост собственной биомассы и образование побочных продуктов брожения (Кунце В., Митт Г. 2003).

Отметим, что вывод описанной закономерности осуществлялся в начале XX века, и если соотношение образования спирта и углекислого газа сомнения не

вызывают, поскольку химизм брожения неизменен, то потребление дрожжами экстракта на прирост биомассы и образование побочных продуктов брожения вполне могло измениться, хотя бы на основании селекционного давления, изменения технологии ведения брожения, осуществления брожения пива в герметичных цилиндрических танках и т.д.

Учитывая вышеизложенное, представляется актуальным проверить, как точно экстрактивность начального сусла, рассчитанная по формуле Баллинга, соответствует экстрактивности этой же партии сусла, измеренной до начала брожения.

Исследование проведено на базе филиала ЗАО МПБК «Очаково» в г. Пензе. Для проведения исследования были взяты произведенные последовательно (друг за другом) 605 партий пива. Определение экстрактивности сусла, действительного экстракта пива и концентрации этилового спирта проводили в сертифицированной лаборатории филиала на приборе «Anton Paar beer analyzer-2». Обработку полученных результатов проводили в программной среде Microsoft Excel.

Поскольку нас интересует разность между экстрактивностью сусла до брожения и экстрактивностью начального сусла, рассчитанной по формуле Баллинга, причем не в одной отдельной партии, а во всех исследованных, сгруппируем этот показатель с шагом 0,1% по частоте встречаемости и представим графически на рис. 1.

Анализируя рис. 1, отметим, что в 424 партиях сусла из 605 (70,08%) оценка экстрактивности сусла прямым измерением до брожения и расчетным способом по формуле Баллинга после брожения не совпадают, причем в 398 (65,79%) случаях оценка экстрактивности расчетным путем дает значение выше и только в 26 (4,29%) случаях ниже показателя прямого измерения, т.е. распределение разницы экстрактивности сусла и экстрактивности начального сусла не симметрично 0, как должно быть.

Рассуждая логически, можно понять ситуацию, когда расчетное значение экстрактивности начального сусла ниже значения измеренной экстрактивности до брожения, поскольку сусло и зеленое пиво после перекачек выталкиваются из трубопроводов водой и при этом возможно разбавление продукта, т.е. экстрактивность начального сусла чисто гипотетически может снизиться, что, кстати, косвенно отмечено по

увеличению объема пива в 15 случаях из 26, когда было выявлено снижение экстрактивности начального сусла (несмотря на выявление разбавления пива, было принято решение не исключать данные партии из общего анализа с целью максимально объективного описания). Повышение расчетной экстрактивности логически обосновать невозможно, поскольку случайное добавление экстрактивных веществ к суслу и пиву невозможно осуществить технически, вследствие конструкции трубопроводов.

Проверка распределения величин разницы измеренной и расчетной экстрактивности сусла с помощью метода χ^2 показала, что данное распределение можно отнести к нормальному.

Нормальное распределение и то, что измерение и расчет экстрактивности сусла проводились последовательно для каждой партии, дает основание применить для оценки наличия или отсутствия различия парный критерий Стьюдента (Гланц С.1999).

Нулевой гипотезой является предположение, что измеренное и расчетное значение экстрактивности сусла не различаются между собой, т.е. разница между ними статистически незначима, и те отличия, что видны на рис. 1, кажущиеся, обусловлены особенностями выборки и нормальной вариабельностью исследуемого признака.

Среднее значение отклонения составило $0,0886 \pm 0,0974\%$, ошибка средней составила $0,004\%$. Таким образом, значение парного критерия Стьюдента составило $22,37$, т.е. нулевая гипотеза отклоняется и признается, наблюдаемые различия статистически значимы с вероятностью ошибочного заключения не более $0,1\%$.

В рассматриваемом случае, когда сравнивается **непосредственное измерение** экстрактивности сусла с **расчетным значением** того же параметра по продуктам реакции с установленным эмпирически много лет назад допущением, приходится констатировать неадекватность современным условиям эмпирически установленного допущения.

Поскольку сама логика и структура формулы Баллинга сомнения не вызывает, на основании имеющегося фактического материала о производстве 605 партий пива был рассчитан новый эмпирический коэффициент расходования экстракта на продуцирование 1 грамма этилового спирта.

Модифицированная формула Баллинга приобрела вид:

$$p = \frac{(A * 2,04 + E_d) * 100\%}{(100 + A * 1,04)}, \quad (2)$$

где p – экстрактивность начального сусла, %;

E_d – действительный экстракт готового пива, %;

A – содержание спирта, % масс;



Рис. 1. Частота встречаемости различий между оценкой экстрактивности сусла прямым измерением до брожения и расчетной оценкой

$2,04$ – количество экстракта, расходуемое на получение 1 г спирта, г;

$1,04$ – количество веществ, удаляющихся при брожении с получением 1 г спирта, г.

Откуда следует, что в условиях данного производства дрожжи расходуют на прирост собственной биомассы и продуцирование побочных продуктов брожения не $0,11$ г экстракта на каждый грамм этилового спирта, а $0,083$ г экстракта на 1 грамм спирта.

При помощи формулы (2) были вычислены новые расчетные значения экстрактивности начального сусла. Распределение частоты встречаемости различий между измеренной экстрактивностью сусла и расчетной экстрактивностью сусла с шагом $0,1\%$ представлены на рис. 2.

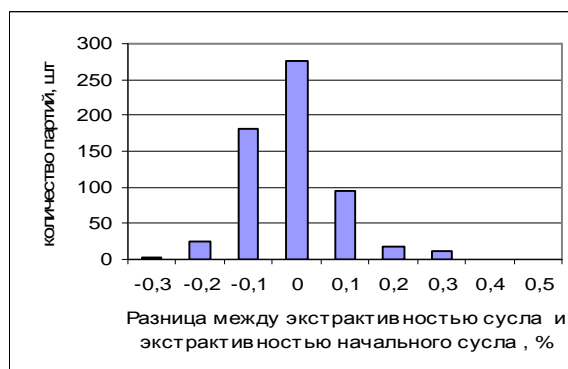


Рис. 2. Частота встречаемости различий между оценкой экстрактивности сусла прямым измерением до брожения и расчетной оценкой по модифицированной формуле Баллинга (2) после брожения

Среднее значение отклонения составило $0,0114 \pm 0,0974\%$, ошибка средней составила $0,004\%$. Значение парного критерия Стьюдента составило $2,87$, т.е. нулевая гипотеза при том же уровне значимости $0,1\%$ принимается, т.е. различия между измеренной и рассчитанной по модифицированной формуле (2) экстрактивностью вызваны вариабельностью экстрактивности. Забавно, что если рассматривать в качестве уровня значимости 5% , то выявленные отклонения измеренного и расчетного по модифицированной формуле (2) значения можно признать статистически значимыми. Это связано с требованием ГОСТ СССР 12787-81 проводить расчет экстрактивности начального сусла до второго знака с последующим округлением до первого.

Чтобы снять возможные сомнения в точности формулы (2) и адекватности ее применения, был произведен расчет экстрактивности начального сусла и по общепринятой формуле (1), и по модифицированной формуле (2) до третьего знака после запятой с последующим округлением до второго и проведено сравнение полученных значений с измеренной экстрактивностью сусла.

В случае расчета по общепринятой формуле Баллинга (1) среднее значение отклонения составило $0,0891 \pm 0,0954\%$, ошибка средней составила $0,0039\%$, значение парного критерия Стьюдента составило $22,37$.

В случае расчета по модифицированной формуле Баллинга (2) среднее значение отклонения составило

0,0008±0,0926%, ошибка средней составила 0,0038%, значение парного критерия Стьюдента составило 0,2.

То есть достаточно высокое значение парного критерия Стьюдента при расчете по формуле (2) связано, в первую очередь, не с адекватностью самой формулы, а с достаточно грубым способом округления, и при повышении количества рассчитанных разрядов точность модифицированной формулы (2) растет, тогда как точность формулы (1) при увеличении количества разрядов меняется незначительно, поскольку в коэффициентах формулы заложена систематическая односторонняя ошибка.

Тем не менее, достаточно высокая погрешность при округлении до одного разряда выведенной формулы (2) позволяет предположить, что выборка, осуществленная для проведения исследования, неоднородна.

Действительно, все 605 партий пива, произведенных на филиале ЗАО МПБК «Очаково» в г. Пензе в период данного исследования, по экстрактивности сула можно классифицировать на три группы: 11%-е, 12%-е и 16%-е.

Представим распределение частоты встречаемости различий между измеренной экстрактивностью сула и расчетной экстрактивностью сула с шагом 0,1% для 11%-го сула на рис. 3.

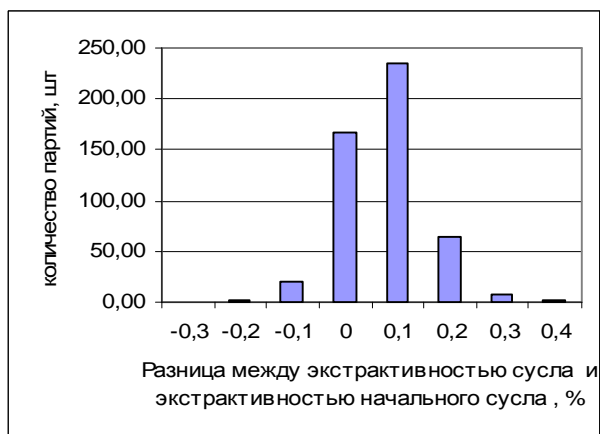


Рис. 3. Частота встречаемости различий между оценкой экстрактивности сула прямым измерением до брожения и расчетной оценкой по формуле Баллинга (1) после брожения для 11%-го сула

Анализируя рис. 3, отметим, что из 497 партий 11%-го пива, произведенного за время исследования, расчетная экстрактивность начального сула превышает измеренную экстрактивность сула в 308 партиях (62%). Среднее значение отклонения составило 0,0734±0,0817%, ошибка средней составила 0,0037%. Таким образом, значение парного критерия Стьюдента составило 20,04, что свидетельствует о статистически значимых различиях.

Что интересно, расчеты показывают, что при производстве 11%-го пива дрожжи потребляют для продуцирования 1 грамма этилового спирта 2,0495 г экстракта, т.е. модифицированная формула Баллинга примет вид:

$$p = \frac{(A * 2,0495 + E_{\delta}) * 100 \%}{(100 + A * 1,0495)}, \quad (3)$$

где p – экстрактивность начального сула, %;

E_{δ} – действительный экстракт готового пива, %;

A – содержание спирта, % масс;

2,0495 – количество экстракта, расходуемое на получение 1 г спирта, г;

1,0495 – количество веществ, удаляющихся при брожении с получением 1 г спирта, г.

Отобразим распределение частоты встречаемости различий между измеренной экстрактивностью сула и расчетной экстрактивностью сула по форму-

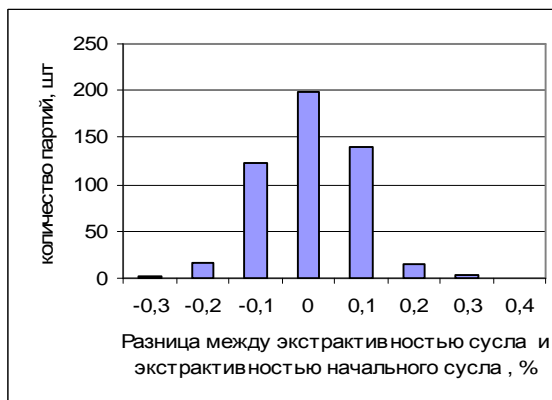


Рис. 4. Частота встречаемости различий между оценкой экстрактивности сула прямым измерением до брожения и расчетной оценкой по модифицированной формуле Баллинга (3) после брожения

ле (3) с шагом 0,1% на рис. 4.

Среднее значение отклонения составило 0,0032±0,0928%, ошибка средней составила 0,0042%. Значение парного критерия Стьюдента составило 0,77, т.е. нулевая гипотеза при том же уровне значимости 0,1% принимается.

Представим распределение частоты встречаемости различий между измеренной экстрактивностью сула и расчетной экстрактивностью сула с шагом 0,1% для 12%-го сула на рис. 5.

Анализируя рис. 5, отметим, что из 67 партий 12%-го пива, произведенного за время исследования, расчетная экстрактивность начального сула превышает измеренную экстрактивность сула в 50 партиях (74,6%). Среднее значение отклонения составило 0,0910±0,0830%, т.е. при производстве 12%-го сула ошибка выше, чем при производстве 11%-го. Ошибка средней составила 0,01%. Значение парного критерия Стьюдента составило 8,98, что свидетельствует о статистически значимых различиях.

Расчеты для 12%-го пива показывают, что при производстве дрожжи потребляют для продуцирования 1 грамма этилового спирта 2,0411 г экстракта, т.е. модифицированная формула Баллинга примет вид:

$$p = \frac{(A * 2,0411 + E_{\delta}) * 100 \%}{(100 + A * 1,0411)}, \quad (4)$$

где p – экстрактивность начального сула, %;

E_{δ} – действительный экстракт готового пива, %;

A – содержание спирта, % масс;

2,0411 – количество экстракта, расходуемое на получение 1 г спирта, г;

1,0411 - количество веществ, удаляющихся при брожении с получением 1 г спирта, г.



Рис. 5. Частота встречаемости различий между оценкой экстрактивности сусла прямым измерением до брожения и расчетной оценкой по формуле Баллинга (1) после брожения для 12%-го сусла

Отообразим распределение частоты встречаемости различий между измеренной экстрактивностью сусла и расчетной экстрактивностью сусла по формуле (4) с шагом 0,1% на рис. 6.



Рис. 6. Частота встречаемости различий между оценкой экстрактивности сусла прямым измерением до брожения и расчетной оценкой по модифицированной формуле Баллинга (4) после брожения

Среднее значение отклонения составило $0,009 \pm 0,0830\%$, ошибка средней составила $0,001\%$. Значение парного критерия Стьюдента составило $-0,88$, т.е. нулевая гипотеза при том же уровне значимости $0,1\%$ принимается, что свидетельствует о более точной оценке экстрактивности начального сусла по модифицированной формуле (4) по сравнению с общепринятой формулой (1).

Аналогично, отобразим распределение частоты встречаемости различий между измеренной экстрактивностью сусла и расчетной экстрактивностью сусла для 16%-го сусла на рис. 7.

Анализируя рис. 7, отметим, что из 41 партии

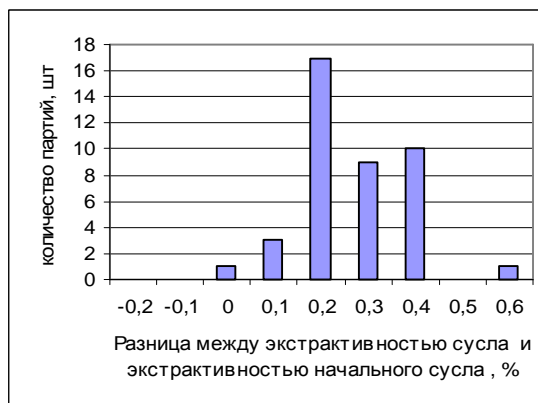


Рис. 7. Частота встречаемости различий между оценкой экстрактивности сусла прямым измерением до брожения и расчетной оценкой по формуле Баллинга (1) после брожения для 16%-го сусла

16%-го пива расчетная экстрактивность начального сусла превышает измеренную экстрактивность сусла в 40 партиях (97,6%). Среднее значение отклонения достаточно велико и составило $0,2683 \pm 0,1150\%$. Ошибка средней составила $0,018\%$. Значение парного критерия Стьюдента составило $14,94$, что свидетельствует о статистически значимых различиях.

Расчеты для 16%-го пива показывают, что при производстве дрожжи потребляют для продуцирования 1 грамма этилового спирта $2,0411$ г экстракта, т.е. меньше, чем в случае 11%-го и 12%-го пива. Модифицированная формула Баллинга примет вид:

$$p = \frac{(A * 2,012 + E_d) * 100\%}{(100 + A * 1,012)}, \quad (5)$$

где p – экстрактивность начального сусла, %;
 E_d – действительный экстракт готового пива, %;
 A – содержание спирта, % масс;
 $2,012$ – количество экстракта, расходуемое на получение 1 г спирта, г;
 $1,012$ – количество веществ, удаляющихся при брожении с получением 1 г спирта, г.

Отообразим распределение частоты встречаемости различий между измеренной экстрактивностью сусла и расчетной экстрактивностью сусла по формуле (5) с шагом 0,1% на рис. 8.

Среднее значение отклонения составило $0,049 \pm 0,1320\%$, ошибка средней составила $0,002\%$. Значение парного критерия Стьюдента составило $0,24$, т.е. нулевая гипотеза при том же уровне значимости $0,1\%$ принимается, что свидетельствует о более адекватной оценке экстрактивности начального сусла по модифицированной формуле (5) по сравнению с общепринятой формулой (1).

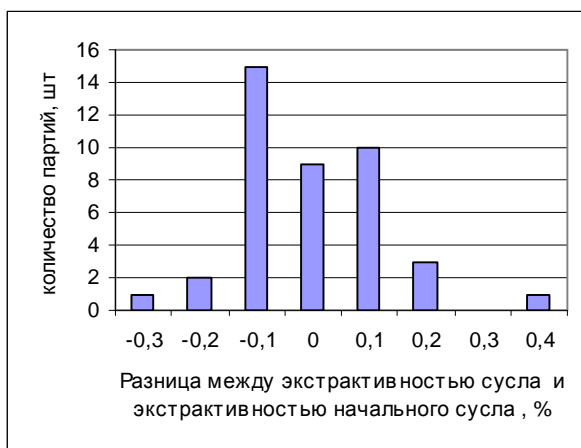


Рис. 8. Частота встречаемости различий между оценкой экстрактивности сусла прямым измерением до брожения и расчетной оценкой по модифицированной формуле Баллинга (5) после брожения

При сравнении величин отклонения разницы между экстрактивностью сусла и оценкой этого же параметра по формуле Баллинга (1) обращает на себя внимание тот факт, что с увеличением экстрактивности сусла величина отклонения в положительную сторону увеличивается и составляет 0,0734, 0,091 и 0,2683% для 11, 12, 16%-го пива соответственно. То есть величина систематического завышения экстрактивности начального сусла, рассчитанной по формуле Баллинга, увеличивается при увеличении экстрактивности сусла.

В доступной литературе (Ермолаева Г.А., 2004) присутствует информация о том, расчет экстрактивности начального сусла по формуле Баллинга (1) на высокоплотном пиве дает завышенные результаты на 0,2%, что в целом согласуется с нашими данными и косвенно их подтверждает. Кроме того, в частных беседах пивовары крупных компаний (ОАО «Балтика», ОАО ГК «Эфес», ОАО «Сан-Ин-бев») сообщали, что отмечают завышение экстрактивности начального сусла, рассчитанной по общепринятой формуле Бал-

линга (1), по сравнению с измеренной экстрактивностью сусла до брожения, хотя и отказываются предоставлять цифры, ссылаясь на то, что данная информация является коммерческой.

Таким образом, резюмируя вышеизложенное, можно отметить:

1. Общепринятая формула Баллинга (1) дает несколько завышенные значения экстрактивности начального сусла, статистически значимо отличающиеся от измеренной экстрактивности сусла до брожения.

2. Изменение эмпирического коэффициента в формуле Баллинга (1) позволяет получать более точные результаты. При этом формула Баллинга модифицируется и принимает вид:

$$P = \frac{(A * 2,04 + E_{\partial}) * 100\%}{(100 + A * 1,04)}$$

3. Систематическая погрешность формулы Баллинга (1) увеличивается при увеличении экстрактивности сусла, т.е. при выводе формул для адекватной оценки экстрактивности сусла до брожения с помощью расчета по продуктам брожения необходимо указывать диапазоны экстрактивности сусла, в рамках которых эти формулы можно применять. Откуда следует, что количество экстракта, потребляемого дрожжами на продуцирование 1 г этилового спирта может колебаться в зависимости от экстрактивности сусла за счет изменения количества экстракта потребляемого на прирост биомассы и иной динамики образования побочных продуктов брожения.

4. Исследования по адекватности применения формулы Баллинга (1), видимо, следует продолжить, поскольку в исследовании не участвовали 10 и 13-15%-е сорта пива и исследование проведено только в рамках филиала ЗАО МПБК «Очаково» в г. Пензе, а для получения более достоверной информации необходимо включить в исследование разные предприятия.

ФГОУ ВПО «Пензенская государственная сельскохозяйственная академия»,
440014, Россия, г. Пенза, ул. Ботаническая, 30.
Тел./факс +7(8412) 62-83-54

Список литературы

1. Гланц С. Медико-биологическая статистика. Пер. с англ. – М., Практика, 1999. – 459 с.
2. Ермолаева Г.А. Справочник работника лаборатории пивоваренного предприятия. – СПб: Профессия, 2004.
3. Кунце В., Мит Г. Технология солода и пива: пер. с нем. – СПб: Профессия, 2003. – 912 с.

SUMMARY

E.V. Rodin

Statistical error of calculation origin extract under formula of Balling

The Penza state agricultural academy,
440014, Russia, Penza, Botanicheskaya St., 30. Tel (fax) +7 (8412) 62-83-54

On the basis of a significant amount of an actual material it is established, that formula of Balling applied to calculation origin extract of has a regular unilateral error. It is established, that the estimation origin extract carried out under formula of Balling leads to reception of regularly overestimated values, and with increase origin extract the error increases. The new formulas allowing statistically authentically to estimate origin extract on concentration of spirit and the valid extract in beer are offered.

Formula of Balling, origin extract, beer, the quality analysis.

