

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СОЗРЕВАНИЯ ЗЕРНОВЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ В КОНТАКТЕ С ПОДГОТОВЛЕННОЙ ДРЕВЕСИНОЙ ДУБА БЕЛОРУССКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

В. И. Соловей, Т. М. Тананайко, А. А. Пушкарь, Д. В. Хлиманков

Проведена оптимизация процесса созревания с целью достижения максимального уровня накопления ароматических веществ (фенольных и фурановых компонентов) и общего экстракта в зерновых дистиллятах, выдержанных в контакте с древесиной дуба белорусского происхождения на начальном этапе выдержки. Показана возможность варьирования исследуемых факторов при исследовании зерновых дистиллятов, выдержанных в контакте с древесиной дуба белорусского происхождения, определен их качественный и количественный состав, в разрезе температурных условий созревания, дозировки щепы древесины дуба и срока выдержки. Проведена оптимизация процесса выдержки зерновых дистиллятов, находящихся в контакте с древесиной дуба отечественного происхождения, на начальном этапе созревания, на основании которой установлены технологические параметры, обеспечивающие получение выдержанных зерновых дистиллятов с максимальным уровнем содержания фенольно-фурановых соединений и экстрактивных веществ.

Введение

Длительный срок, необходимый для получения качественных выдержанных зерновых дистиллятов, и высокая их стоимость, вызываемая большими издержками производства и неизбежными потерями спирта при выдержке, побуждали производителей крепких выдержанных напитков использовать методы для сокращения времени выдержки и снижению себестоимости их производства [1]. Все предлагаемые методы обработки в соответствии с факторами, способствующими созреванию зерновых дистиллятов, можно разделить на следующие группы: обработка теплом; обработка кислородом и озоном; обработка различными электротоками; обработка с применением катализаторов и др.

Из методов ускорения созревания выдержанных дистиллятов, нашедших наибольшее применение в производстве выдержанной алкогольной продукции, необходимо в первую очередь отметить тепловую обработку. Обработка выдержанных дистиллятов теплом для ускорения созревания и улучшения качества при выдержке не позволяет получить тех результатов, которые достигают при многолетней выдержке в бочках, но оказывает благоприятное действие на их вкусовые качества. В молодых зерновых дистиллятах нагревание интенсифицирует переход экстрактивных компонентов древесины дуба, смягчает вкус и способствует ассимиляции высших спиртов, альдегидов и других веществ. Зерновые дистилляты, подвергнутые действию повышенной температуры, менее интенсивные во вкусе и аромате. Эффект от нагревания получается тем заметнее, чем длительнее этот процесс [2].

В литературных источниках есть данные о применении действия электромагнитных волн при обработке вин, коньячных спиртов и различных водок в целях ускорения их созревания. Для этой цели применялись ультракороткие волны, инфракрасные и ультрафиолетовые лучи и т. п. Только ультракороткие волны дали положительные результаты, причем большинство авторов приписывает это не специфическому их действию, а производимому ими нагреванию. Недостатком применения ультракоротких волн является высокая их стоимость [3].

В настоящее время обработка выдержанных дистиллятов озоном широко не распространена. Отрицательные результаты, полученные при обработке выдержанных дистиллятов озоном, можно объяснить, тем, что только медленно протекающие окислительно-восстановительные процессы благоприятно сказываются на развитии вкуса и букета выдержанного зернового дистиллята и напитка на его основе. Резкое окисление выдержанных дистиллятов озоном отрицательно отражается на ароматических и вкусовых качествах выдер-

жанных дистиллятов, для восстановления которых потребуется продолжительная выдержка.

Таким образом, процесс созревания спиртов может быть представлен в виде химической реакции, в которой кислород окисляет экстрактивные компоненты древесины и химические вещества дистиллятов в присутствии перекисных соединений. Поэтому существует вероятность ускорения процессов созревания, происходящих при выдержке дистиллятов с древесиной, путем повышения температуры в процессе выдержки; многократного чередования нагрева и охлаждения в ходе взаимодействия дистиллята и древесины дуба; применение щепы (стружки) дуба вместо клепки или бочки, позволяет повысить взаимодействие компонентов древесины, спирта и кислорода за счет увеличения удельной площади контакта между зерновым дистиллятом и поверхностью древесины дуба [4–6].

Учитывая вышеизложенное, проведение исследовательских работ, позволяющих установить оптимизированные параметры технологического процесса ускоренного созревания зерновых дистиллятов, находящихся в контакте с древесиной дуба белорусского происхождения, на начальном этапе выдержки в технологии изготовления выдержанных дистиллятов, является важным и актуальным.

Целью исследований являлось изучение приемов интенсификации процессов экстракции (максимального извлечения общего экстракта) компонентов древесины дуба и обогащения среды вкусоароматическими веществами (фенольными и фурановыми компонентами) за счет применения следующих технологических приемов: повышение температуры в процессе выдержки; увеличение продолжительности выдержки зерновых дистиллятов при повышенных температурах; изменение дозировки щепы дуба при закладке дистиллятов.

Результаты исследований и их обсуждение

Объектом исследований выступили образцы зерновых дистиллятов, находящиеся в контакте с древесиной дуба отечественного происхождения, выдержку которых проводили при следующих опытных параметрах созревания: температура при выдержки от $(24,9 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ до $(50,1 \pm 0,5)^\circ\text{C}$; срок (время) выдержки зернового дистиллята со щепой при повышенных температурах от 3 до 37 дней; дозировка щепы древесины дуба, используемой при закладке, от 3,0 до 5,0 г/дм³.

Для оценки эффективности созревания зерновых дистиллятов при их выдержке в контакте с древесиной дуба отечественного происхождения было выполнено планирование эксперимента с использованием метода центрального композиционного рототабельного планирования полного факторного эксперимента ПФЭ-2³ со «звездными» точками.

В качестве основных факторов, влияющих на оптимизацию процесса выдержки, были выбраны:

Z_1 – температура при выдержке зерновых дистиллятов, °C;

Z_2 – дозировка (количество) щепы древесины дуба, используемая при закладке на выдержку зернового дистиллята, г/л;

Z_3 – срок (время) выдержки зернового дистиллята со щепой, суток.

Пределы варьирования факторов, с учетом «звездных» точек, были выбраны на основании ранее проведенных этапов исследований [7] и анализа литературных данных по выдержке зерновых дистиллятов, используемых при производстве различных групп крепких спиртных напитков [1, 2].

Условия проведения центрального композиционного рототабельного планирования приведены в таблице 1.

Критерием оценки скорости созревания выдержанных зерновых дистиллятов под влиянием изменения выбранных факторов являлось суммарное содержание фенольных и фурановых компонентов (Y_1 , мг/дм³) и массовая концентрация общего экстракта (Y_2 , г/дм³) по окончании процесса выдержки зерновых дистиллятов при повышенных температурах.

Таблица 1 – Характеристика планирования

Обозначение фактора	Уровень		«Звездные» точки		Центр эксперимента	Шаг варьирования
	нижний	верхний	нижняя	верхняя		
Z ₁ , °С	30,0	45,0	25,0	50,1	37,5	7,5
Z ₂ , г/л	3,0	5,0	2,3	5,7	4,0	1,0
Z ₃ , суток	10,0	30,0	3,2	36,8	20,0	10,0

Эксперименты проводили в соответствии с матрицей планирования, приведенной в таблице 2.

Таблица 2 – Матрица планирования по определению содержания массовой концентрации общего экстракта и суммарного содержания фенольных и фурановых компонентов

№ опыта	Фактор			Функция отклика, Y ₁ , мг/дм ³	Функция отклика, Y ₂ , г/дм ³
	Z ₁ , °С	Z ₂ , г/л	Z ₃ , суток		
1	24,9	4,0	20,0	22,75± 0,2	0,32± 0,01
2	45,0	5,0	10,0	28,53± 0,2	0,62± 0,01
3	30,0	3,0	30,0	18,23± 0,1	0,24± 0,01
4	37,5	4,0	3,2	20,02± 0,1	0,27± 0,01
5	30,0	5,0	10,0	25,71± 0,2	0,38± 0,01
6	37,5	4,0	36,8	26,35± 0,1	0,44± 0,01
7	30,0	5,0	30,0	29,12± 0,2	0,52± 0,01
8	30,0	3,0	10,0	16,06± 0,1	0,24± 0,01
9	37,5	4,0	20,0	24,05± 0,2	0,46± 0,01
10	50,1	4,0	20,0	24,30± 0,2	0,56± 0,01
11	45,0	3,0	30,0	20,19± 0,2	0,36± 0,01
12	37,5	2,3	20,0	14,11± 0,2	0,34± 0,01
13	45,0	5,0	30,0	33,08± 0,2	0,66± 0,01
14	37,5	5,7	20,0	35,21± 0,2	0,74± 0,02
15	45,0	3,0	10,0	17,83± 0,2	0,28± 0,01
16	37,5	4,0	20,0	24,05± 0,2	0,42± 0,01

Каждый опыт дублировали два раза. Среднее значение функций отклика Y₁ и Y₂ по результатам двух параллельных опытов использовали при математической обработке компьютерной системой планирования эксперимента STATGRAPHICS Plus for Windows.

Проведение экспериментальных работ по получению зернового дистиллята осуществляли в лаборатории отдела технологий алкогольной и безалкогольной продукции РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию», при этом были использованы технологические режимы, приведенные в [8, 9]. В качестве сырьевых компонентов использовано зерно тритикале (75 %) и ячменный солод (25 %). В результате проведенной водно-тепловой и ферментативной обработки, сбраживания и дистилляции был получен зерновой дистиллят крепостью 60,6 %, по физико-химическим показателям соответствующий требованиям ТУ ВУ 190239501.900-2015 «Дистилляты из зернового сырья», который был использован при проведении экспериментальных работ.

В ходе экспериментальных исследований в качестве сырья применяли зерновой дистиллят, полученный в лабораторных условиях, и подготовленную древесину дуба белорусского происхождения в виде щепы, изготовленную ОАО «Пинский винодельческий завод» по ТУ ВУ 200110728.137-2017 «Щепа древесины дуба для пищевых целей».

В результате статистической обработки экспериментальных данных получено уравнение регрессии, адекватно описывающее зависимость исследуемых функций отклика от выбранных факторов. Влияние каждого из варьируемых факторов графически отражали в виде стандартизированной карты Парето и графика главных эффектов отклика.

Стандартизированная карта Парето, изображенная на рисунке 1, позволила установить значимые факторы. Пересечение стандартизированных эффектов вертикальной линией,

которая представляет собой 95 %-ю доверительную вероятность, означает, что влияние факторов на функцию отклика статически значимо.

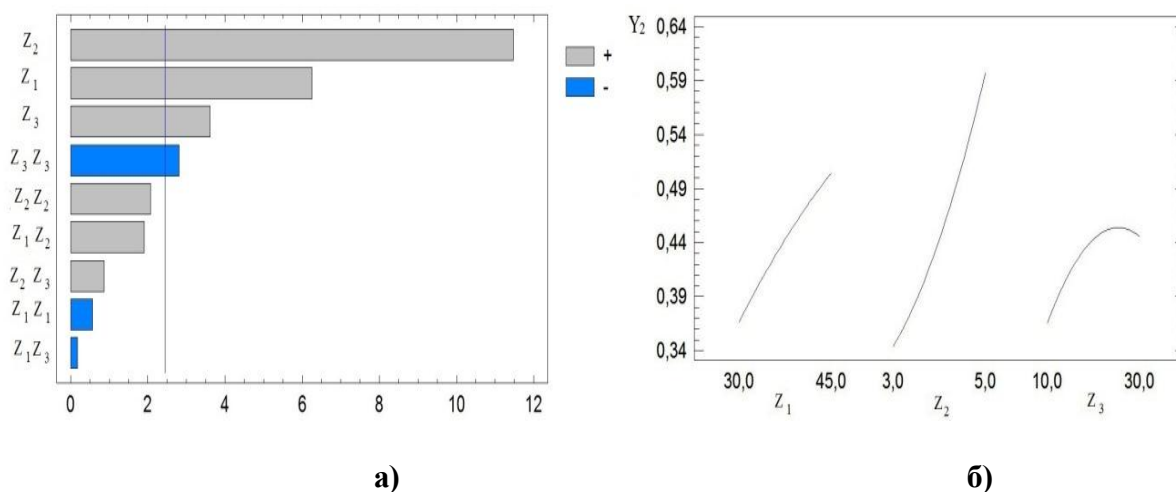


Рисунок 1 – Значимость исследуемых факторов для показателя «массовая концентрация» общего экстракта: а) карта Парето; б) главные эффекты отклика

Влияние факторов по степени значимости в отношении массовой концентрации общего экстракта распределилось в следующем порядке: наибольший эффект оказывает дозировка (количество) щепы древесины дуба, при этом с увеличением дозировки щепы массовая концентрация общего экстракта в дистиллятах увеличивается; второе по значимости влияние оказывает температура выдержки зерновых дистиллятов – с ее увеличением массовая концентрация общего экстракта также растет; третьим по значимости фактором в рассматриваемом интервале изменения входящих параметров является срок выдержки зернового дистиллята со щепой, который также оказывает положительный эффект на функцию отклика. Анализ графика главных эффектов для показателя массовая концентрация общего экстракта (рисунок 1) подтверждает вышеупомянутый порядок значимости факторов.

Анализ данных стандартизированной карты Парето, изображенной на рисунке 2, позволил установить, что наибольший эффект на уровень накопления фенольных и фурановых компонентов при выдержке дистиллятов при повышенных температурах, как и при анализе массовой концентрации общего экстракта, оказывает дозировка щепы древесины дуба, используемая при закладке на выдержку зернового дистиллята; второе по значимости влияние оказывает время выдержки зернового дистиллята со щепой; в рассматриваемом интервале варьирования фактора с увеличением начальной температуры выдержки зерновых дистиллятов содержание фенольных и фурановых компонентов также увеличивается, но дает меньший эффект по сравнению с предыдущими факторами. Проведенный анализ данных графика главных эффектов для показателя суммарное содержание фенольных и фурановых компонентов (рисунок 2) также подтверждает вышеупомянутый порядок значимости факторов.

Таким образом, на основании анализа данных, представленных на рисунках 1 и 2, установлено, что наибольший эффект на накопление общего экстракта и вкусоароматическими веществ (фенольных и фурановых компонентов) в зерновых дистиллятах оказывает дозировка щепы древесины дуба, используемая при закладке на выдержку зернового дистиллята. Вторым по значимости фактором, в случае необходимости достижения наибольшего уровня общего экстракта, выступает фактор температуры, при которой происходит выдержка, а для обеспечения повышенной ароматичности дистиллятов вторую по значимости роль играет время контакта между зерновым дистиллятом и щепой при направленном температурном воздействии. Следовательно, регулируя температуру

воздействия и продолжительность процесса выдержки зернового дистиллята со щепой при повышенной температуре, возможно закладывать различные вкусо-ароматические профили, тем самым создавая выдержанные напитки с индивидуальными органолептическими характеристиками.

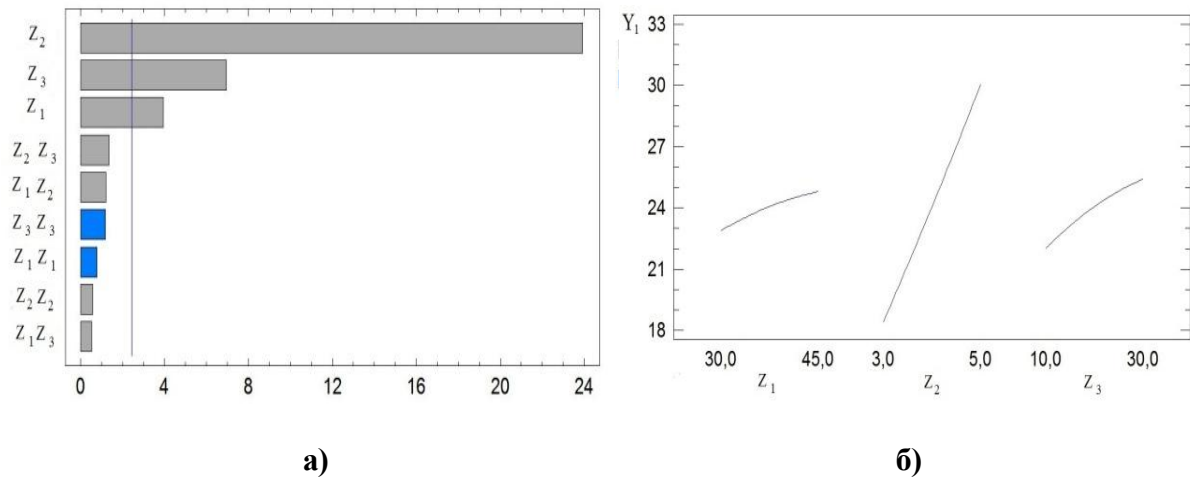


Рисунок 2 – Значимость исследуемых факторов для показателя суммарное содержание фенольных и фурановых компонентов: а) карта Парето; б) главные эффекты отклика

В результате статистической обработки экспериментальных данных получены уравнения регрессий для показателя суммарное содержание фенольных и фурановых компонентов (1) и для показателя массовая концентрации общего экстракта (2):

$$Y_1 = 0,970622 + 0,183939Z_1 + 1,67698Z_2 + 0,0539286Z_3 - 0,00404727Z_1^2 + 0,0508333Z_1Z_2 + 0,00221667Z_1Z_3 + 0,173627Z_2^2 + 0,042875Z_2Z_3 - 0,00347865Z_3^2 \quad (1)$$

$$Y_2 = 0,236853 + 0,00540141Z_1 + 0,257337Z_2 + 0,0153247Z_3 - 0,000135848Z_1^2 + 0,00366667Z_1Z_2 - 0,0000333333Z_1Z_3 + 0,027714Z_2^2 + 0,00125Z_2Z_3 - 0,000376935Z_3^2 \quad (2)$$

Работоспособность моделей подтверждается высокими коэффициентами детерминации R -squared, равным 99,1 % для уравнения (1), и 97,2 % для уравнения (2). Полученное значение коэффициента детерминации показывает высокое качество уравнения модели.

Полученные уравнения регрессий позволяют не только предсказать значение функций отклика для заданных условий эксперимента, но и дают информацию о форме поверхностей отклика. Исследование этих поверхностей необходимо для выбора оптимальных условий для созревания зерновых дистиллятов в контакте с древесиной дуба при повышенной температуре выдержки.

Графическое влияние факторов на уровень накопления общего экстракта и содержания фенольно-фурановых компонентов при созревании зерновых дистиллятов в контакте с древесиной дуба представлено в виде поверхностей отклика на рисунках 3, 4, 5.

С целью установления оптимальной дозировки щепы древесины дуба, и начальной температуры выдержки зерновых дистиллятов в контакте с древесиной дуба для исследуемых функций отклика значение срока выдержки было зафиксировано на уровне 20 суток. Полученные поверхности отклика представлены на контурных графиках рисунка 3.

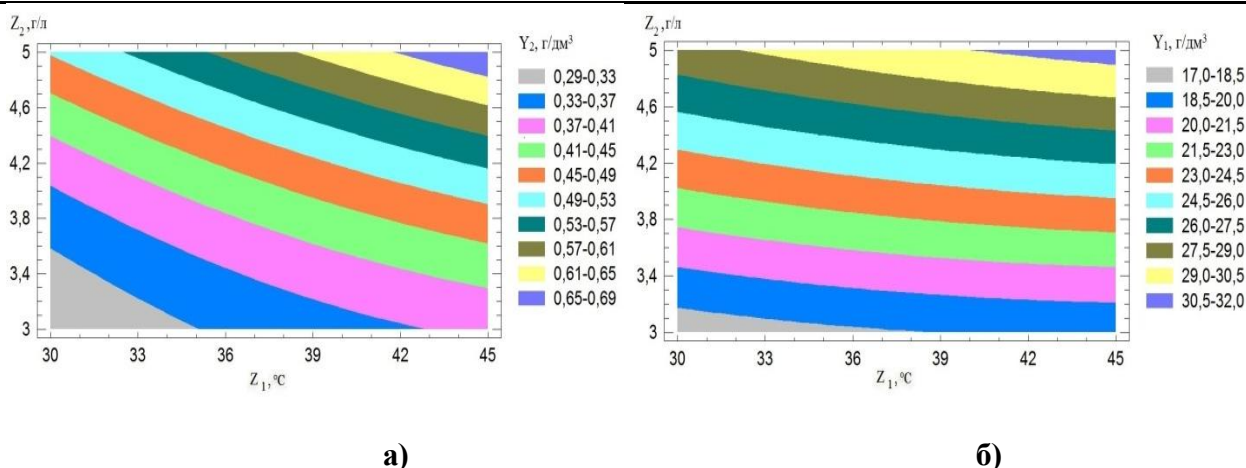


Рисунок 3 – Контурные графики поверхности отклика при сроке выдержки 20 суток:
а) для показателя «массовая концентрация общего экстракта»;
б) для показателя «суммарное содержание фенольных и фурановых компонентов»

Анализ графических зависимостей поверхностей отклика (рисунок 3) показал, что в области значений дозировок от 3,0 до 5,0 г/л с увеличением температуры от 30,0 °С до 45,0 °С наблюдается постоянный рост уровня накопления как общего экстракта, так и фенольных и фурановых компонентов.

Таким образом, на основании анализа графических зависимостей было установлено, что при проведении технологического процесса выдержки зерновых дистиллятов в контакте со щепой дуба возможно применение всего диапазона дозировок щепы от 3,0 до 5,0 г/л в интервале температур выдержки от 30,0 °С до 45,0 °С, при этом можно гарантировать накопление общего экстракта на уровне от 0,29–0,69 г/дм³, при содержании фенольно-фурановых компонентов в диапазоне от 17,0–32,0 мг/дм³.

График поверхности отклика, представленный на рисунке 4, позволяет локализовать область значений факторов температуры и срока выдержки зернового дистиллята со щепой, в которой накопление массовой концентрации общего экстракта достигает наибольших значений.

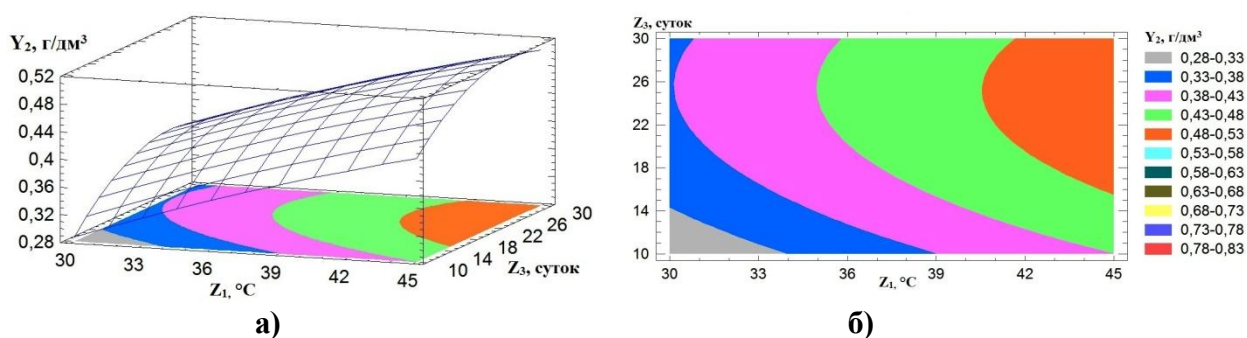
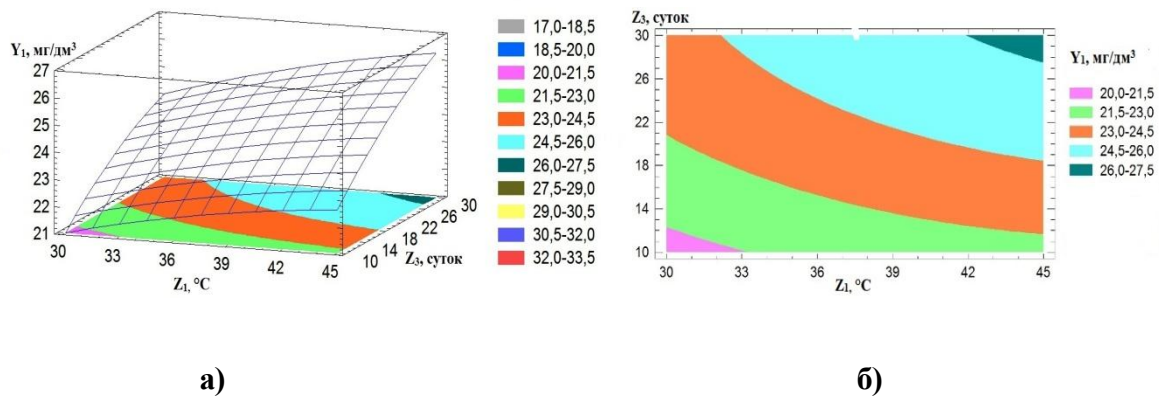


Рисунок 4 – Графики поверхности отклика для показателя «массовая концентрация общего экстракта» при дозировке щепы дуба 4,0 г/л:
а) график поверхности; б) контурный график

Анализ графической зависимости показал, что для накопления массовой концентрации общего экстракта на уровне 0,38–0,53 г/дм³, необходимо выдерживать зерновой дистиллят со щепой дуба при температуре от 36,0 °С до 42,0 °С в течение 20,0–26,0 суток. Повышение температуры ведения технологического процесса свыше 42,0 °С с экономической точки зрения нецелесообразно, т.к. приведет к увеличению расхода топливно-энергетических ресурсов

предприятия. Интервал температур от 36,0 °С до 42,0 °С может быть эффективно достигнут за счет применения рекуперативных решений с использованием существующих на предприятии вторичных источников тепла.

Для конкретизации технологических параметров процесса выдержки зерновых дистиллятов, находящихся на выдержке в контакте со щепой дуба при повышенных температурах, для показателя «суммарное содержание фенольных и фурановых компонентов» была рассмотрена поверхность отклика, представленная на рисунке 5, с учетом данных, полученных при анализе показателя «массовая концентрация общего экстракта».



**Рисунок 5 – Графики поверхности отклика для показателя суммарное содержание фенольных и фурановых компонентов при дозировке щепы дуба 4,0 г/л:
 а) график поверхности; б) контурный график**

Рассмотренная графическая зависимость изменения суммарного содержания фенольных и фурановых компонентов позволила утверждать, что наибольшее значение суммарного содержания фенольных и фурановых компонентов, находящееся в диапазоне 23,0–26,0 мг/дм³, достигнуто при температуре выдержки зернового дистиллята со щепой в интервале от 36,0 °С до 42,0 °С и сроке выдержки 20,0–26,0 суток. Следует отметить, что максимальные значения содержания фенольных и фурановых компонентов на уровне 26,0–27,5 мг/дм³ может быть достигнуто при температуре выдержки зернового дистиллята со щепой в диапазоне температур от 42,0 °С до 45,0 °С и сроке выдержки – 28,0–30,0 суток, но прирост содержания фенольных и фурановых компонентов при уровне 5,5 % ничтожно мал, и приведет к необоснованным энергетическим и экономическим затратам при изготовлении выдержанных зерновых дистиллятов.

Таким образом, анализ математических зависимостей и графического материала изменения содержания фенольных и фурановых компонентов и массовой концентрации общего экстракта при проведении процесса выдержки зерновых дистиллятов в контакте с древесиной дуба при повышенных температурах позволяет установить следующие условия оптимизации процесса, обеспечивающие ускорение их созревания: дозировка щепы древесины дуба, используемой при закладке на выдержку зернового дистиллята, может находиться на уровне 3,0–5,0 г/л; оптимальная температура при выдержки зерновых дистиллятов от 36,0 °С до 42,0 °С; срок (время) выдержки зернового дистиллята со щепой – 20,0–26,0 суток.

Данные параметры оптимизации благодаря направленному температурному воздействию позволяют обеспечить накопление в зерновых дистиллятах массовой концентрации общего экстракта в интервале 0,38–0,53 г/дм³ при содержании фенольных и фурановых компонентов 23,0–26,0 мг/дм³.

Изменение данных параметров позволит корректировать протекание биохимических процессов созревания зерновых дистиллятов и закладывать индивидуальные вкусоароматические профили будущих крепких алкогольных напитков.

Заключение

Показана целесообразность повышения температуры на начальном этапе выдержки, что позволило интенсифицировать окраску зерновых дистиллятов, округлить эфирно-сивушные тона исходных дистиллятов с приданием ванильных и карамельных оттенков, накопить наибольшее количество экстрактивных веществ и фенольно-фурановых соединений. Установлено, что применение дозировки щепы дуба в интервале от 3,0 до 5,0 г/дм³ позволит направлено корректировать содержание экстрактивных и ароматических компонентов и создать уникальный вкусоароматический профиль выдержанных зерновых дистиллятов, при этом повышение закладки отечественной щепы дуба свыше 5,0 г/дм³ приводит к ухудшению органолептических характеристик зерновых дистиллятов с превалированием во вкусе тонов сырой древесины. Показана возможность ускорения процесса созревания зерновых дистиллятов в контакте с древесиной белорусского дуба на начальном этапе выдержки путем применения оптимизированных параметров: диапазон температур от 36,0 °С до 42,0 °С; срок выдержки от 20 до 26 суток, что позволило достичь массовой концентрации общего экстракта на уровне 0,38–0,53 г/дм³, фенольных и фурановых компонентов –23,0–26,0 мг/дм³. Результаты исследований положены в основу разработки технологии производства выдержанных зерновых дистиллятов.

Литература

- 1 Ли, Э. Спиртные напитки: Особенности брожения и производства / Э. Ли, Дж. Пигготт (ред.); пер. с англ. под общ. ред. А. Л. Панасюка. – СПб.: Профессия, 2006. – 544 с.
- 2 Скурихин, И. М. Химия коньяка и бренди [Текст] / И. М. Скурихин. – М.: ДеЛи, 2005. – 296 с.
- 3 Новикова, И. В. Исследование влияния ультразвуковой обработки древесных экстрактов и озонирования на их физико-химические и органолептические показатели [Текст] / И. В. Новикова, С. В. Востриков // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2007. – № 2. – С. 44–48.
- 4 Gross, R. F. All natural accelerated aging of distilled spirits: pat. US 6703060, USA: C 12H 1/04 / R. F. Gross, J. P. Delmore, W. E. Buske; publ. date: 09.03.2004.
- 5 Ultrafast method for creating aged wood flavored alcoholic beverage: US 2010/0092636 A1, U.S. Cl. 426/533, Int. Cl. C12H 1/00, C12G 3/00 / D. M. Watson, B.S. Watson; assignee D. M. Watson, Driftwood, TX (US). – № 12/248,603; filed on 09.10.2008; pub. date 15.04.2010 // Patent application publication. – 2010. – P. 1–4.
- 6 Полностью натуральное ускоренное старение дистиллированных спиртов: пат. 2002 112 337 Россия, C 12 H 1/22 / Р. Ф. Гросс, Д. П. Делмор, В. Е. Баске; заявитель Кайрос Корпорешн (US). – № 2002 112 337/13; заявл. 07.11.2000; опубл. 10.02.2004 // Официальный. бюл. / Рос. агентство по пат и тов. знакам. – 2004.
- 7 Исследование биосинтеза этилового спирта путем направленного метаболизма дрожжевых клеток и процессов производства выдержанных крепких спиртных напитков на основе зерновых дистиллятов: отчет о НИР (промежут.) / Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию; рук. темы А. А. Пушкарь. Минск., 2017. – 194 с. № ГР 20160850.
- 8 Технологическая инструкция по производству зерновых дистиллятов: ТИ ВУ 190239501.15.110-2015/ Т. М. Тананайко: утв. Науч.-практ. центр НАН Беларуси по продов. 09.11.2015. Введ. 09.11.2015. – Минск, 2015. – 24 с.
- 9 Исследование биотехнологических процессов производства зерновых дистиллятов из различных видов сырья и установление их качественных показателей: отчет о НИР (заключ.) / Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию; рук. темы Т. М. Тананайко. Минск, 2015. – 186 с. № ГР 20141583.

Поступила в редакцию 06.12.2018