

На правах рукописи

БОДОРЕВ Михаил Михайлович

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА
СТОЛОВЫХ ВИН НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДУБОВОЙ
ЩЕПЫ**

Специальность 05.18.01. – Технология обработки, хранения и переработки
злаковых, бобовых культур, крупяных продуктов,
плодоовощной продукции и виноградарства

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2002

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние десятилетия вино с позиции потребительских свойств рассматривается все в большей степени не в качестве алкогольного напитка, а как вкусовой продукт, обладающий в определенной мере пищевой ценностью. Возрастает доля продаж вин категорий высокого и высшего качества, которая в Европе уже достигла 40%.

В связи с этим актуальными являются исследования, направленные на создание новых технологий производства высококачественных вин с активным использованием приемов, интенсифицирующих процессы их выдержки и созревания. Одним из таких приемов, позволяющих увеличить долю выдержанных вин, приближенных по качеству к винам бочковой выдержки, является использование специально обработанной дубовой щепы на отдельных стадиях технологического процесса. Дубовая щепа представляет собой отходы высококачественной деловой части древесины, до 80% которых образуются в результате производства бочек по традиционной технологии.

Имеются данные по использованию щепы при выдержке вин в США, Австралии, Чили, ЮАР, Новой Зеландии, Аргентине, Болгарии.

В литературе достаточно широко представлены результаты исследований, направленных на создание оптимальных технологических режимов предварительной обработки древесины с целью ее использования в коньячном производстве и технологии специальных типов вин, как отечественных авторов (Скурихин И.М., Ефимов Б.Н., Миджоян Е.Л., Джанполадян Л.М., Писарницкий А.Ф., Родопуло А.К., Егоров И.А., Бакулин В.П., Оганесянц Л.А.), так и зарубежных (Личев В.И., Chatonnet P.).

В то же время имеется крайне мало публикаций по режимам обработки древесины для последующего использования в производстве столовых вин.

Целью настоящей работы является исследование влияния различных приемов предварительной обработки дубовой щепы на ее химический состав для последующего использования полученных результатов в совершенствовании технологии выдержки столовых вин.

В задачу работы входило:

- исследовать влияние различных режимов водной обработки дубовой щепы на степень извлечения фенольных соединений;

- исследовать влияние термической обработки дубовой щепы на трансформацию компонентов древесины в процессе нагрева с целью установления оптимальных режимов ее подготовки;
- изучить влияние предварительно обработанной дубовой щепы на изменение физико-химического состава столовых вин при их выдержке с целью повышения качества.

Научная новизна. Установлено положительное влияние предварительной водной обработки дубовой щепы на интенсификацию процессов термоллиза компонентов древесины за счет освобождения межклеточного пространства и более равномерного прогрева дубовой щепы.

Получены новые данные о трансформации древесины дуба в процессе термической обработки. Установлено, что образование ароматических альдегидов и кислот при термической обработке промытой щепы происходит в основном за счет деструкции наиболее чувствительных к термическому воздействию периферийных зон макромолекулы лигнина. Показано, что обжиг дубовой щепы в диапазоне температур 200-220⁰С в течение 20-40 минут способствует максимальному накоплению ароматических альдегидов и кислот, фурановых альдегидов и снижению концентрации полифенолов.

Установлено, что предварительное удаление гидролизуемых танинов способствует увеличению скорости термического разложения древесины и сдвигу термических эффектов в область меньших температур.

Показано, что при выдержке столовых вин в контакте с предварительно обработанной дубовой щепой накопление эвгенола, ароматических (ванилин, сиреневый, кониферилловый) и фурановых (фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол) альдегидов проходит наиболее интенсивно в первые 30-40 суток контакта, что позволяет оптимизировать продолжительность процесса выдержки, установив ее в пределах 1-2 месяцев.

Практическая значимость. На основе проведенных исследований разработаны и предложены технологические схемы производства белых и красных столовых вин с использованием специально обработанной щепы.

Разработана и утверждена «Операционная инструкция по использованию дубовой щепы (стружки) при производстве вин» (ОИ 95120-00334600-185-01). Проведены производственные испытания технологии обработки дубовой щепы на СП«Конт» (г. Киев, Украина).

Разработана и утверждена нормативная документация на вино виноградное красное сухое «Старая крепость» (ТИ 10-17952-2001) и вино виноградное белое сухое «Монастырский замок» (ТИ 10-17935-2001).

Ориентировочный экономический эффект от внедрения новой технологии производства вин с использованием дубовой щепы составит 69 тыс. руб. на 1000 дал готовой продукции.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на Международных научно-практических конференциях «Современные проблемы пищевой промышленности» (г. Москва, 1999 г.), «Пищевая промышленность на рубеже 3-го тысячелетия» (г. Москва, 2000 г.), «Современные технологии пищевых продуктов нового поколения и их реализация на предприятиях АПК» (г. Углич, 2000 г.), «Идентификация качества и безопасность алкогольной продукции» (г. Пущино, 2001 г.).

Публикации результатов работы. По материалам диссертации опубликовано 8 работ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложений. Материалы диссертации изложены на 215 страницах машинописного текста, содержат 28 таблиц, 25 рисунков. Список использованной литературы включает 237 наименований, в том числе 91 зарубежных авторов.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объектов в экспериментах использовали красные и белые сухие виноматериалы, дубовую щепу из отборной древесины дуба летнего (*Q. robur*), произрастающего в республике Адыгея, являющуюся отходами бочарного производства. Дубовая щепка представляла собой пластины длиной 2-3 см, шириной 1-2 см и толщиной 1-1,5 мм.

Анализ физико-химических показателей исследуемых образцов проводили в соответствии с общепринятыми в виноделии методами согласно действующим ГОСТам и рекомендациям МОВВ.

Комплексный термический анализ древесины дуба и препарата лигнина дуба проводили на приборе “Derivatograph D 1500-Q” (Венгрия). ИК-спектры лигнин-гемицеллюлозных комплексов снимали на ИК-спектрофотометре “Perkin-Elmer” (Англия).

Трихроматические характеристики виноматериалов определяли в соответствии с методикой МОВВ. Спектральные характеристики модельных растворов и вин снимали на спектрофотометрах Specord UV-Vis (Carl Zeiss Jena, Германия), СФ-2000 (Россия).

Ароматические альдегиды и кислоты, фурановые альдегиды в модельных растворах и винах определяли на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-4A (Япония). Из модельных растворов указанные соединения предварительно экстрагировали диэтиловым эфиром и этилацетатом. Определение летучих компонентов проводили газохроматографическим методом на хроматографе "Hewlett-Packard" 5890 A (США).

Содержание дикарбоновых кислот и сахаров определяли на газовом хроматографе Shimadzu GC-9A (Япония), для чего их переводили в летучие формы с получением триметилсилильных производных.

Содержание фенольных соединений определяли с реактивом Фолина-Чокальтеу, катехиновых танинов – с раствором ванилина в 70%-ной серной кислоте.

Математическую обработку полученных результатов осуществляли методами корреляционного и регрессионного анализов.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Исследование влияния водной обработки на химический состав дубовой щепы

Основное требование, предъявляемое к древесине, используемой для выдержки вин, - пониженное содержание в ней полифенолов, придающих винодельческой продукции грубость и горькие тона во вкусе. Это может быть достигнуто водной обработкой щепы, которая позволит сохранить легкорастворимые фракции других соединений древесины.

Водная обработка способствует увеличению поверхности древесины за счет удаления дубильных веществ, локализованных в межклеточных ходах, клетках древесной паренхимы и паренхимных клетках сердцевинных пластин, обеспечивая тем самым доступ растворителей ко внутренним слоям древесины и интенсифицируя процессы экстракции из нее различных соединений.

Обработка щепы осуществлялась умягченной водой при этом температура воды варьировалась в интервале от 10 до 30⁰С, продолжительность вымачивания – от 6 до 72 ч, гидромодуль – 1:10, 1:15 и 1:20, кратность вымачивания составляла

1 и 2. Перед вымачиванием дубовую щепу предварительно ополаскивали холодной водой (с температурой 10°C) для удаления механических примесей, которые при выдержке могут придать вину посторонние тона.

Наиболее интенсивное извлечение полифенолов проходит в первые 32-48 ч для всех исследуемых вариантов при кратности вымачивания 1 и 2. При этом с увеличением температуры и уменьшением значения гидромодуля количество извлекаемых фенольных соединений увеличивается.

Установлено, что однократное вымачивание щепы способствует удалению до 58% полифенолов от их общего содержания в древесине (рис.1), при двукратном вымачивании удаляется до 72% полифенолов от их общего содержания в древесине. Двукратное вымачивание способствует незначительному увеличению количества извлекаемых фенольных соединений, составляющему 10-17% по сравнению с однократным в зависимости от параметров обработки, тем самым оказывает меньшее влияние на степень их извлечения по сравнению с температурой, гидромодулем и продолжительностью вымачивания.

Спектрофотометрический анализ образцов промывных вод в УФ-области также показал, что наиболее интенсивная экстракция полифенолов из щепы происходит за первые 32-48 ч с достижением максимума при 48 ч для однократного вымачивания, при 32 ч – для двукратного вымачивания, что коррелировало с изменением концентрации фенольных соединений в промывных водах (значение коэффициента корреляции было близко к 1).

Анализ динамики экстракции галловой кислоты из дубовой щепы при водной обработке показал, что однократное вымачивание способствует удалению от 11 до 75% от ее общего содержания в необработанной древесине в зависимости от параметров обработки.

Органолептическая оценка промывных вод позволила установить, что во всех вариантах однократного вымачивания дубовой щепы наибольшая степень горечи и грубости во вкусе наблюдается при продолжительности вымачивания 48 ч, при последующем вымачивании интенсивность горького вкуса значительно снижается. При этом с увеличением температуры воды и уменьшением значения гидромодуля интенсивность горечи и грубости во вкусе увеличиваются, что согласуется с изменениями концентрации фенольных соединений в промывных водах и значений оптической плотности при фиксированных длинах волн.

Аромат всех образцов промывных вод в исследуемом временном диапазоне был насыщен тонами сырой древесины.

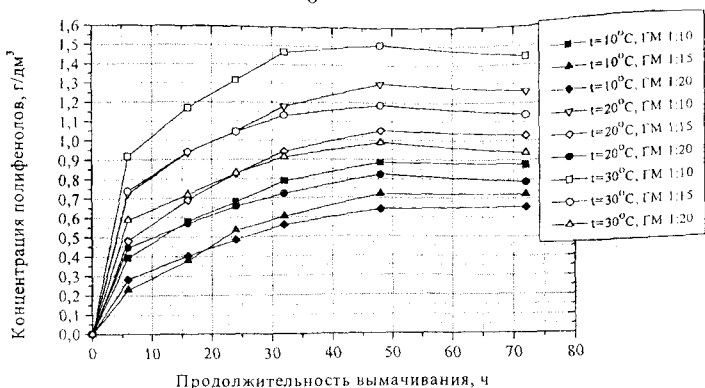


Рис.1. Влияние режимов обработки дубовой щепы на экстракцию фенольных соединений при однократном вымачивании.

Планированием полного факторного эксперимента ПФЭ 3^3 была установлена зависимость между параметрами оптимизации – концентрацией фенольных соединений (y_1) и галловой кислоты (y_2) в растворе – и факторами воздействия на процесс экстракции – температурой (x_1), продолжительностью обработки (x_2) и гидромодулем (x_3):

$$y_1 = 0,92171 + 0,24795 \cdot x_1 + 0,15107 \cdot x_2 - 0,19293 \cdot x_3 - 0,0204 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0,731 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,0469 \cdot x_1^2 - 0,0619 \cdot x_2^2 + 0,0485 \cdot x_3^2; \quad y_2 = 70,52471 + 18,92089 \cdot x_1 + 10,35717 \cdot x_2 - 15,86561 \cdot x_3 - 4,6051 \cdot x_1 \cdot x_3 - 6,3653 \cdot x_1^2 - 4,5175 \cdot x_2^2 + 4,2695 \cdot x_3^2.$$

Проверка адекватности моделей экспериментальным данным по критерию Фишера показала, что полученные уравнения адекватно описывают эксперимент.

Расчет оптимального сочетания факторов позволил установить оптимальные параметры процесса проведения однократной водной обработки дубовой щепы: гидромодуль 1:20, температура обработки 25°C , продолжительность вымачивания 48 ч.

Полученные на основе моделей графики зависимости концентраций фенольных соединений от гидромодуля, температуры и продолжительности вымачивания позволили проанализировать динамику изменения параметров оптимизации для любых сочетаний факторов воздействия.

Сушку промытой дубовой щепы необходимо осуществлять при температуре $20-25^\circ\text{C}$ до воздушно-сухого состояния (характеризующегося относительной влажностью щепы в пределах 17-20%) в течение 4-5 суток.

3.2. Изучение процессов термоллиза древесины дуба

Исследование процессов термоллиза образцов необработанной и прошедшей водную обработку и сушку древесины дуба, а также препарата лигнина дуба проводились с помощью термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термического (ДТА) анализов в интервале температур 20-600⁰С. Скорость нагрева составляла 5⁰С/мин, что позволило смоделировать процессы, протекающие в поверхностном слое клепки при обжиге дубовой тары.

Удаление в результате водной обработки из дубовой щепы гидролизуемых танинов способствует снижению термической устойчивости компонентов древесины и сдвигу начала процессов деструкции гемицеллюлоз, лигнина и целлюлозы в область меньших температур, по сравнению с необработанной, при этом разница температур варьировалась от 15⁰С и выше. Потеря массы промытой древесины уже в интервале температур 150-200⁰С составляет 6-7%. В интервале температур 200-300⁰С разница в потере массы между образцами составляет 3-7%, в интервале 300-450⁰С – 9-12% (рис.2).

Основные характеристики процесса термоллиза необработанной, предварительно промытой дубовой щепы и образца лигнина, определенные в результате эксперимента, приведены в табл.1.

Исследования показали, что для исследуемых вариантов древесины, также как и для лигнина, существует специфическая температура разложения. При этом разница в дискретной потере массы на 10% и 50% между вариантами щепы также значительна, что выражается в существенном различии между температурами разложения компонентов древесины.

Интенсивная потеря массы древесины дуба происходит в температурном интервале 200–300⁰С с поглощением тепла с максимумом при 268,6⁰С для необработанной и 280,3⁰С для промытой (табл.1, рис.2). В этот момент теряется около 25% и 41% массы соответственно. При этом для промытой древесины скорость потери массы в целом на 8% выше, чем для необработанной.

Из анализа ДТГ-кривой (рис.3) следует, что основная потеря массы образцов древесины происходит в области распада гемицеллюлоз и целлюлозы.

При этом в районе 250⁰С можно выделить пик потери массы гемицеллюлоз, 270-280⁰С и 300⁰С – пики потери массы целлюлозы, так как для лигнина, судя по данным рис.2, интенсивные пики потери массы происходят при более высоких температурах: для предварительно промытой древесины – при 390⁰С и

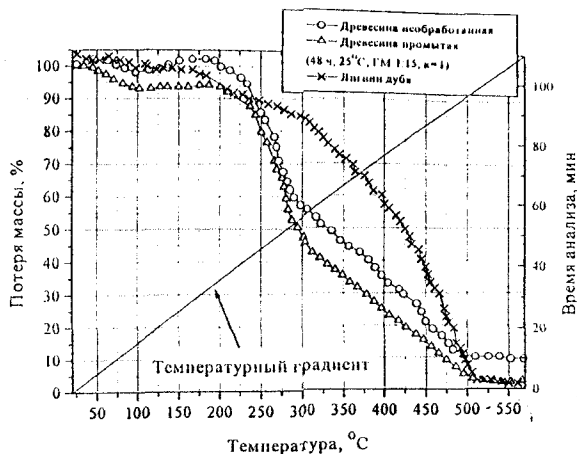


Рис.2. Зависимость потери массы древесины дуба от температуры при постоянной скорости нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Таблица 1.

Потери массы и температура разложения древесины и ее компонентов при термоллизе в атмосфере воздуха при скорости нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Исследуемый образец	Энергия активации, кДж/моль	ω_m^* , мг/мин	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Температура разложения, $^{\circ}\text{C}$	
				Потеря 10% массы	Потеря 50% массы
Древесина необработанная	132,84	2,835	268,8	243,8	329,1
Древесина промытая	185,4	3,065	280,3	224,1	295,5
Лигнин дуба	38,2	0,51	325,1	238,5	425,1

* ω_m — максимальная скорость термического разложения.

460°C , для необработанной — при 395°C , 445°C и 480°C . Для необработанной древесины выделяется пик на ДТГ-кривой при температуре 200°C , что может быть связано с термической деструкцией гидролизуемых танинов.

Можно отметить, что при в диапазоне $170\text{--}220^{\circ}\text{C}$ протекают реакции деструкции, затрагивающие главным образом гемицеллюлозы и гидролизуемые танины, а в диапазоне $230\text{--}310^{\circ}\text{C}$ происходит распад всех компонентов.

Изучение распада лигнина дуба показало, что он устойчив вплоть до температуры 180°C , после чего начинается его активный распад и потеря массы, продолжающийся до температуры 520°C (рис.2,3).

Потеря массы лигнина на 10% происходит при температуре $238,5^{\circ}\text{C}$, находящейся в диапазоне температур, в котором происходит дискретная потеря массы необработанной и промытой древесины (табл.1, рис.2,3). Однако,

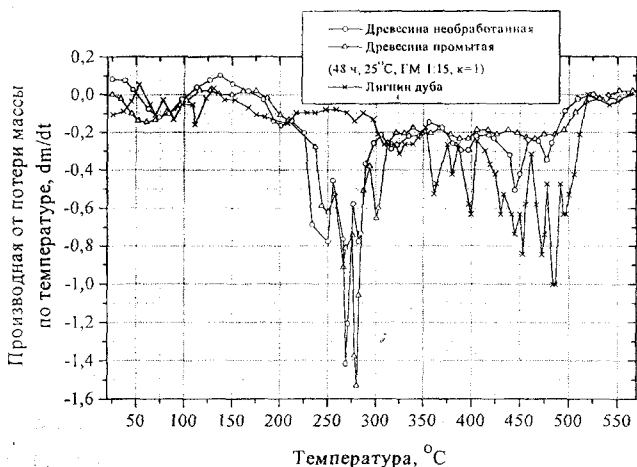


Рис.3. Деривативные термогравиметрические кривые потери массы (ДТТ-кривые) древесины дуба при постоянной скорости нагрева $5^{\circ}/\text{мин}$.

температурное значение потери массы на 50% сдвигается в область больших температур, что является следствием его термической устойчивости. При этом распад лигнина с примерно равномерной скоростью потери массы начинается с температуры 200°C и продолжается до 520°C . Максимумы потери массы лигнина при 210°C , 280°C и 325°C можно интерпретировать как протекание термических и термоокислительных превращений в нем. Кроме того, наравне с протеканием химических реакций возможны и процессы изменения физического состояния лигнина (плавление и др.) в области температур $180\text{--}210^{\circ}\text{C}$.

Интенсивная потеря массы лигнина начинается при температуре выше 300°C , поэтому в исследуемом температурном диапазоне обжига дубовой щепы ($140\text{--}250^{\circ}\text{C}$) образование ароматических альдегидов и кислот происходит в основном за счет термолabileльных периферийных зон макромолекулы лигнина и совпадает с началом активного разложения компонентов древесины дуба. При этом в диапазоне температур до 200°C термические превращения компонентов древесины дуба замедлены.

3.3. Изучение влияния термической обработки на химический состав дубовой щепы

С целью исследования влияния параметров обжига на химический состав щепы, прошедшей предварительную водную обработку, были подготовлены 15

вариантов термически обработанной щепы (температура варьировалась в пределах от 140 до 250⁰С, продолжительность обжига от 10 мин до 6 часов в зависимости от температуры).

Хроматографический анализ показал (табл.2), что в экстрактах древесины присутствуют галловая, протокатеховая, ванилиновая кислоты, ванилин, сиреневый, протокатеховый, кониферилловый альдегиды, эвгенол, (+)-катехин, фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол. При этом для каждого идентифицированного соединения существует оптимальный временной и температурный интервал обработки, когда его концентрация в щепе максимальна, и после которого имеет тенденцию к снижению.

Обжиг промытой щепы в диапазоне температур 220-230⁰С в течение 20-40 мин способствует максимальному накоплению галловой кислоты, концентрация которой составляла 2,5-3,4 мг/дм³; обжиг в диапазоне температур 140-160⁰С в течение 5-6 ч и при 200-240⁰С не более 20 мин способствует максимальному накоплению протокатеховой кислоты – 2,7-5,3 мг/дм³. Максимум образования протокатехового альдегида (1,4-1,6 мг/дм³) наблюдался при температуре обжига 220⁰С в течение 10-20 мин.

Для ванилиновой кислоты, ванилина, сиреневого и кониферилового альдегидов максимум их образования приходился на сильную степень обжига с длительностью термического воздействия не менее 30 мин в диапазоне температур 210-250⁰С, при этом максимальные концентрации составляли 13,6-14,5 мг/дм³, 5,7-5,9 мг/дм³, 16-18 мг/дм³, 13-19,6 мг/дм³ соответственно.

Максимум образования эвгенола приходился на легкую степень обжига с кратковременным воздействием температуры, когда его концентрация достигала максимума и варьировалась в пределах 1,82-3,12 мг/дм³. При более длительном воздействии температуры его концентрация в щепе значительно снижалась.

Температура 200-220⁰С и длительность обработки 40 мин являлись стимулирующими для максимального накопления (+)-катехина - 3,89 мг/дм³.

Максимальная степень накопления фурфурола наблюдалась при длительном воздействии температур в области 200-230⁰С, в то время как для 5-гидроксиметилфурфурола имеет обратную тенденцию.

Изучение отношения гваяцил/сирингил (Г/С) структурных звеньев лигнина (табл.2), выраженное через соответствующих представителей (ванилин/сиреневый альдегид), показало, что с увеличением температуры и продолжительности термической обработки дубовой щепы происходит закономерное снижение

Таблица 2.

Влияние режимов термической обработки на содержание ароматических кислот и альдегидов в дубовой щепе

Режим термической обработки	Концентрация веществ, мг/дм ³							
	Галловая кислота	Протока-теховая кислота	Протока-теховый альдегид	Ванилиновая кислота	Ванилин	Сиреневый альдегид	Кониферилловый альдегид	Отнош. гваяцил / сиригил
Щепа необработанная	2,04	2,3196	0,0862	0,46	0,221	—	0,1997	—
Щепа промытая (48 ч, 1:15, 25 ^o C, κ=1)	1,09	0,0256	0,0231	0,502	0,368	—	—	—
№1 140 ^o C, 6 ч	1,731	4,62	1,333	2,241	2,817	1,677	1,544	1,68
№2 160 ^o C, 5 ч	1,814	3,758	1,291	2,921	3,724	4,034	0,885	0,923
№3 180 ^o C, 3 ч	1,633	1,566	1,265	3,926	3,624	4,262	4,94	0,851
№4 190 ^o C, 55 мин	1,284	1,179	0,196	2,44	2,743	2,843	4,587	0,966
№5 200 ^o C, 20 мин	1,823	4,521	0,946	3,38	2,701	3,755	1,568	0,719
№6 200 ^o C, 40 мин	1,461	2,933	1,021	3,961	3,615	5,232	6,208	0,691
№7 210 ^o C, 20 мин	1,584	2,445	0,925	1,993	2,488	2,094	1,448	1,188
№8 210 ^o C, 40 мин	1,601	3,612	1,282	7,028	4,493	9,048	7,43	0,497
№9 220 ^o C, 10 мин	1,672	5,236	1,568	1,769	1,953	1,849	1,785	1,056
№10 220 ^o C, 20 мин	1,892	3,202	1,488	3,355	5,049	6,981	6,176	0,724
№11 220 ^o C, 40 мин	2,503	1,35	0,681	14,524	5,804	17,131	19,596	0,339
№13, 230 ^o C, 15 мин	3,402	2,728	0,911	2,388	3,648	5,159	5,737	0,708
№14, 230 ^o C, 35 мин	1,824	1,211	0,595	8,408	5,761	16,28	13,193	0,354
№16, 240 ^o C, 10 мин	1,684	2,595	1,189	2,384	2,844	3,825	1,173	0,744
№17, 250 ^o C, 30 мин	2,132	1,868	0,657	13,657	4,07	18,155	1,257	0,225

величины Г/С, которое можно интерпретировать как повышенную термическую устойчивость сирингильных структур по сравнению с гваяцильными, что согласуется с данными зарубежных исследований.

Увеличение продолжительности термического воздействия на дубовую щепу с 20 минут до 40 минут для температур 200-220⁰С, и с 15 мин до 30 мин для температуры 230⁰С вызывает резкий рост суммы концентраций мономерных форм фенольных соединений в модельных растворах (рис.4).

Изменение содержания полифенолов носит несколько иной характер: с увеличением температуры и продолжительности обработки происходит снижение их концентрации по сравнению со щепой без термообработки, причем до определенного предела температура оказывает стимулирующее воздействие на процесс. Данное снижение является результатом термической деструкции полимерных структур с образованием мономеров (рис.4).

Увеличение продолжительности обжига щепы при температуре 200-220⁰С с 20 до 40 мин способствует снижению содержания полифенолов. Напротив, увеличение продолжительности обжига при температуре 220-230⁰С способствует некоторому увеличению содержания полифенолов в ней. То есть на фоне снижения концентрации полифенолов в щепе наблюдается систематический рост суммы концентраций мономерных форм фенольных соединений в процессе ее обжига, что может благоприятно сказываться на органолептических показателях столовых вин.

Результаты спектрофотометрического анализа в УФ-области экстрактов термообработанной щепы показали, что максимальное накопление экстрактивных веществ происходит для вариантов щепы с параметрами обжига 210-220⁰С в течение 20-40 мин, что характеризуется более высокими величинами оптической плотности. При этом полученные показатели согласуются с более высоким содержанием ароматических альдегидов, кислот, фурановых производных.

С целью изучения влияния различной степени обжига щепы на органолептические показатели белых и красных столовых виноматериалов была проведена их выдержка в контакте со щепой в течение от 2 недель до 6 месяцев.

Сравнительный органолептический анализ белых и красных столовых виноматериалов показал, что слабая степень обжига (140-180⁰С, 3-6 ч) не устраняет несвойственные винам сырые растительные тона древесины, в то время как сильная степень обжига (230-250⁰С, 20-40 мин) придает столовым винам несвойственные приятные ванильные и пряно-гвоздичные тона.

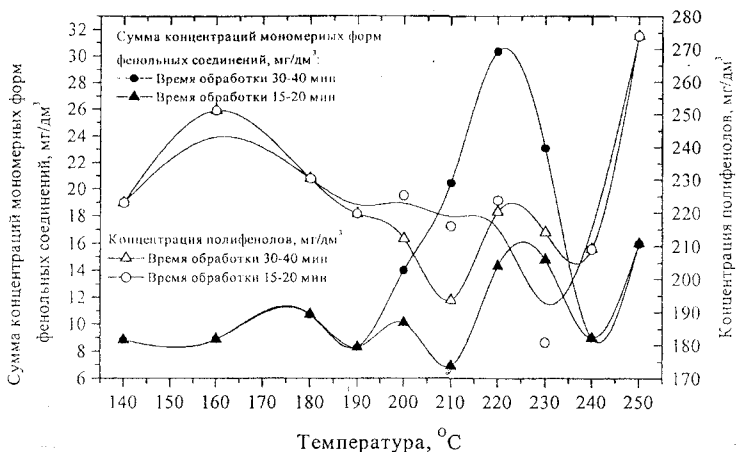


Рис.4. Влияние продолжительности термической обработки на изменение фенольного комплекса дубовой щепы.

Оптимальными были признаны варианты обжига щепы с температурными и временными параметрами 190-220⁰С, 20-55 мин, которые подвергались дальнейшим исследованиям. При этом установленные оптимальные параметры обжига дубовой щепы отличались от рекомендованных различными исследователями режимов термообработки древесины, используемой в виноделии (в производстве коньяка и специальных типов вин), температурные и временные пределы которых колебались в диапазоне 25-100⁰С, 100-180⁰С и 24-170 ч.

Проведенные исследования показали, что термообработка щепы в интервале температур 190-220⁰С в течение 20-40 мин способствует накоплению в ней максимальных количеств ароматических альдегидов и кислот, фурановых альдегидов на фоне снижения концентрации полифенолов, что может способствовать значительному улучшению органолептических показателей вин и их качества. При этом значительные изменения в химическом составе древесины происходят в области температур 200-220⁰С с длительностью обжига 40 мин.

Варьированием параметров водной и термической обработки дубовой щепы достигается получение щепы с регулируемым химическим составом для выдержки белых и красных столовых вин, что позволит интенсифицировать процессы их выдержки и созревания.

3.4. Исследование экстракции фенольного комплекса из дубовой щепы

Для выбранных оптимальных вариантов термической обработки дубовой щепы с параметрами обжига 190-220^oC и 20-55 мин было проведено изучение динамики экстракции полифенолов, ароматических альдегидов, кислот, фурановых производных водно-спиртовым раствором 10% об. при pH=3,5. Во всех вариантах рассчитанная концентрация дубовой щепы составляла 5 г/дм³.

Анализ динамики экстракции полифенолов водно-спиртовым раствором из дубовой щепы показал (рис.5), что наиболее интенсивное их извлечение происходит за достаточно короткий срок – 30-40 сут., после которого процесс резко замедляется.

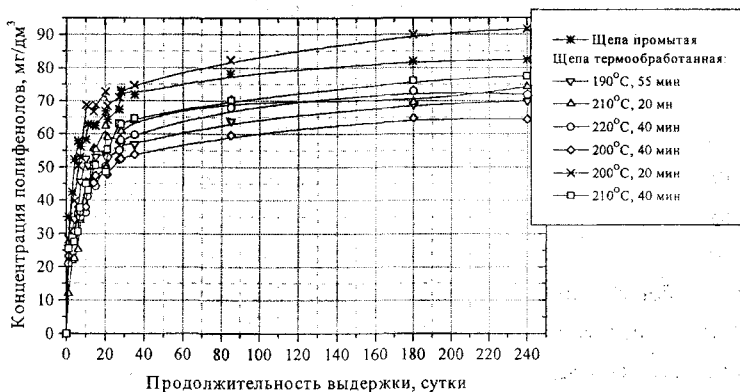


Рис.5. Экстракция водно-спиртовым раствором (10% об.) полифенолов из щепы, прошедшей термическую обработку.

Между вариантами щепы концентрация полифенолов изменялась в пределах 55-80% от их общего содержания в древесине. Как и для полифенолов, динамика экстракции ароматических кислот и альдегидов, фурановых альдегидов, катехиновых танинов носит схожий характер: наиболее интенсивное извлечение указанных веществ происходит в первые 30-40 сут., после чего скорость экстракции замедляется. Максимальное накопление указанных соединений наблюдалось для щепы с температурой обжига 200-220^oC в течение 40 мин.

Аналогичная картина наблюдалась и в динамике оптических плотностей водно-спиртовых растворов: максимальные и минимальные величины характерны для образцов с длительностью обжига 40 мин и 20 мин соответственно.

Спектрофотометрический анализ растворов выявил резкие различия в характере спектров поглощения между образцами в диапазоне длин волн 250-380 нм. При этом варианты щепы с обжигом при 210-220^oC в течение 40 мин в значительной степени отличались от других вариантов наличием интенсивного поглощения в области 300-320 нм, что коррелировало с повышенным содержанием ароматических альдегидов и кислот в растворах, а также является следствием возможной экстракции из щепы продуктов термоллиза древесины – гидроксibenзойных и гидроксикоричных кислот, флавонолов.

Полученные данные показали, что основная масса фенольных соединений экстрагируется водно-спиртовыми растворами из щепы в течение 30-40 сут., после чего значительно замедляется. На основании проведенных исследований можно заключить, что продолжительность контакта вина со щепой 30-40 сут., является минимальной для извлечения основной массы фенольных соединений древесины дуба.

3.5. Разработка технологической схемы производства столовых вин с использованием дубовой щепы

Проводили изучение влияния выдержки белых и красных столовых виноматериалов в контакте с термообработанной дубовой щепой на их физико-химический состав. При этом в качестве контроля использовались как исходные виноматериалы, так и виноматериалы, прошедшие классическую бочковую выдержку в течение 12 месяцев.

Продолжительность выдержки белых и красных виноматериалов в контакте со щепой составляла 1 месяц, после которой виноматериалы декантировали и подвергали дальнейшей выдержке без щепы в течение 3 месяцев, температура выдержки составляла 13-15^oC.

После контакта опытных белых и красных виноматериалов со щепой изменение их физико-химических показателей незначительно, по сравнению с контролем (табл.3,4). Различия наблюдались лишь в содержании полифенолов, катехиновых танинов, приведенного экстракта, значения которых возрастали в опытном образце, по сравнению с контрольным, что объясняется экстракцией фенольного комплекса из щепы. Интенсивность окраски, оптические характеристики опытных виноматериалов несколько выше, по сравнению с контрольными. Значения яркости и доминирующей длины волны изменялись незначительно, по сравнению с контрольным.

Таблица 3.

Влияние термической обработки дубовой щепы на изменение физико-химических показателей белых виноматериалов при выдержке

Показатели	Контроль	Выдержка в дубовой бочке	Вариант обработки дубовой щепы					
			190 ^o C, 55 мин	200 ^o C, 20 мин	210 ^o C, 20 мин	200 ^o C, 40 мин	210 ^o C, 40 мин	220 ^o C, 40 мин
ОВ-потенциал, мВ	390	361	372	387	370	380	376	370
Приведенный экстракт, г/дм ³	22,1	22,4	22,3	22,2	22,2	22,3	22,3	22,3
Полифенолы, мг/дм ³	123,3	217,9	191,5	179,4	178,8	187,8	187,4	187,1
Катехиновые ганины, мг/дм ³	23,52	56,0	34,8	37,28	37,6	41,36	36,72	38,0
Доминирующая длина волны λ , нм	571,89	574,92	572,43	572,26	571,88	571,9	571,44	571,22
Чистота цвета, %	11,25	37,27	14,65	14,69	14,16	14,14	15,73	17,02
Яркость, %	34,19	39,34	34,91	34,94	34,85	34,85	35,25	35,58
D420, %	89,66	71,15	84,69	84,97	87,28	86,86	84,42	86,45

16

Таблица 4.

Влияние термической обработки дубовой щепы на изменение физико-химических показателей красных виноматериалов при выдержке

Показатели	Контроль	Выдержка в дубовой бочке	Вариант обработки дубовой щепы					
			190 ^o C, 55 мин	200 ^o C, 20 мин	210 ^o C, 20 мин	200 ^o C, 40 мин	210 ^o C, 40 мин	220 ^o C, 40 мин
ОВ-потенциал, мВ	355	356	347	340	345	337	342	354
Приведенный экстракт, г/дм ³	29,9	30,3	30,1	30,2	30,0	30,2	30,2	30,1
Полифенолы, мг/дм ³	2244	2325	2312	2392	2332	2400	2384	2353
Катехиновые ганины, мг/дм ³	534,2	540,4	535,9	535,8	536	536,0	536,1	536,6
Интенсивность окраски, И	1,015	1,245	1,106	1,121	1,147	1,137	1,126	1,157
Отенок окраски, Г	0,956	0,992	0,975	0,973	0,977	0,976	0,977	0,979
Доминирующая длина волны λ , нм	599,14	597,88	599,2	599,47	598,51	598,52	598,66	598,24
Чистота цвета, %	29,79	24,07	26,32	26,3	27,17	26,67	27,08	27,01
Яркость, %	33,29	33,5	33,27	33,24	33,41	33,38	33,39	33,4
d420, %	46,69	69,35	55,64	56,61	60,34	58,67	58,22	61,67
Вклад антоцианов в красный цвет, dA, %	37,73	38,04	37,83	37,9	36,21	36,53	37,18	35,0

17

Таблица 5.

Влияние термической обработки дубовой щепы на содержание ароматических альдегидов и кислот, фурановых альдегидов в белых виноматериалах при выдержке

Идентифицированное соединение, мг/дм ³	Контроль	Выдержка в дубовой бочке	Вариант обработки дубовой щепы					
			190 ^o C, 55 мин	200 ^o C, 20 мин	210 ^o C, 20 мин	200 ^o C, 40 мин	210 ^o C, 40 мин	220 ^o C, 40 мин
Галловая кислота	2,76	21,29	10,29	13,4	10,99	9,62	9,57	8,52
Протокатеховая кислота	5,72	73,79	4,43	4,36	2,21	4,38	6,28	4,39
Протокатеховый альдегид	—	2,28	1,45	1,59	1,17	0,85	1,57	1,07
Ванилиновая кислота	0,69	4,18	1,91	1,92	1,67	2,31	3,97	4,84
Ванилин	—	1,33	1,01	0,35	0,79	1,11	1,35	1,71
Сиреневый альдегид	—	0,22	0,75	0,41	0,60	0,99	1,61	2,3
Кониферилловый альдегид	—	1,87	0,41	—	0,29	0,51	5,02	1,66
Эвгенол	0,49	3,86	3,94	5,19	4,25	4,14	3,39	3,67
Фурфурол	0,36	0,82	1,63	1,6	1,78	1,51	1,84	1,85
5-гидрокси-метил-фурфурол	2,9	20,49	1,66	1,71	3,41	0,66	1,69	1,77

18

Таблица 6.

Влияние термической обработки дубовой щепы на содержание ароматических альдегидов и кислот, фурановых альдегидов в красных виноматериалах при выдержке

Идентифицированное соединение, мг/дм ³	Контроль	Выдержка в дубовой бочке	Вариант обработки дубовой щепы					
			190 ^o C, 55 мин	200 ^o C, 20 мин	210 ^o C, 20 мин	200 ^o C, 40 мин	210 ^o C, 40 мин	220 ^o C, 40 мин
Галловая кислота	189,66	208,42	199,65	204,07	196,16	205,13	208,27	206,14
Протокатеховая кислота	19,25	62,36	34,49	20,23	18,28	25,61	26,94	34,7
Протокатеховый альдегид	11,71	12,27	15,99	16,78	10,88	16,95	17,34	17,2
Ванилиновая кислота	40,99	55,4	50,58	48,35	44,04	50,58	53,25	51,4
Ванилин	—	3,36	4,67	1,96	1,19	2,86	3,92	5,96
Сиреневый альдегид	0,48	0,86	4,27	1,16	1,9	2,06	6,05	5,99
Кониферилловый альдегид	1,7	2,12	3,76	1,26	1,69	1,48	1,98	1,32
Эвгенол	24,7	27,18	33,53	35,24	25,4	38,7	32,54	31,6
Фурфурол	6,31	6,88	16,59	18,47	11,48	18,52	17,65	18,7
5-гидрокси-метил-фурфурол	34,67	35,39	38,02	39,34	27,29	40,1	39,26	37,88

19

Анализ дикарбоновых кислот и сахаров не выявил существенных качественных и количественных различий между опытными и контрольными образцами как для белых, так и для красных виноматериалов. При этом различия в показателях титруемой кислотности составляли $0,1 \text{ г/дм}^3$ по сравнению с контролем. Значения pH опытных и контрольных виноматериалов изменялись незначительно и находились на уровне 3,4-3,6 – для белых и 3,8-3,98 – для красных виноматериалов.

Опытные образцы по представленным в табл.3,4 показателям приближались к винам бочковой выдержки. Выдержка виноматериалов в контакте с дубовой щепой также способствует значительному увеличению содержания ароматических и фурановых альдегидов, ароматических кислот (табл.5,6).

Хроматографический анализ белых опытных виноматериалов показал, что после их выдержки в контакте со щепой происходит увеличение содержания галловой (в 4 раза), ванилиновой кислот (в 6 раз), фурфурола (в 4 раза), эвгенола (в 9 раз), обладающего пряно-гвоздичным ароматом, по сравнению с контрольным. В опытных образцах отмечено появление ванилина, сиреневого, каниферилового, протокатехового альдегидов, отсутствовавших в контрольном.

В красных опытных виноматериалах в зависимости от варианта термообработки щепы также происходит увеличение галловой (до 10%), протокатеховой (до 80%), ванилиновой (до 30%) кислот, сиреневого альдегида (в 11,5 раз), фурфурола (в 2 раза), 5-гидрокси-метилфурфурола (до 16%), эвгенола (до 57%), положительно влияющих на органолептические показатели вин. В опытных образцах также отмечено появление ванилина, отсутствовавшего в контроле. Виноматериалы, прошедшие выдержку в контакте со щепой, по содержанию ароматических и фурановых альдегидов, ароматических кислот приближаются к винам бочковой выдержки.

Опытные образцы белых столовых виноматериалов по органолептическим показателям отличались от контрольных большей полнотой, гармоничностью, более сложным и ярким букетом с легкими цветочными тонами и благородными тонами бочковой выдержки, их дегустационная оценка была на 0,2-0,3 балла выше по сравнению с контрольными и только на 0,1-0,2 балла ниже по сравнению с вином, выдержанным в дубовой таре в течение года.

Опытные образцы красных столовых виноматериалов отличались от контрольного гармоничностью, мягкостью, сглаженной кислотностью (контроль обладал резкой кислотностью), сложным и развитым букетом, благородными

тонами бочковой выдержки с легкими ванильными и пряными оттенками в аромате, большей полнотой с легкой терпкостью и приближались к вину бочковой выдержки. Их дегустационная оценка была в среднем на 0,3-0,4 балла выше, по сравнению с контрольным и на 0,1-0,2 балла ниже, по сравнению с вином, выдержанным в дубовой таре.

Органолептическая оценка белых виноматериалов, выдержанных в контакте с вариантами термообработанной дубовой щепы, позволила выявить оптимальные параметры обжига щепы для белых вин – 200-210^oC при длительности обжига 15-20 мин. При более продолжительной термообработке дубовой щепы вкус и аромат белых виноматериалов был насыщен интенсивными древесными тонами.

Для красных виноматериалов на основании органолептической оценки оптимальными режимами термической обработки являлись: температура 210-220^oC, продолжительность обработки 30-40 мин.

На основании проведенных исследований разработана технологическая схема производства белых и красных столовых вин с использованием дубовой щепы (рис.6), особенностью которой является предварительная подготовка дубовой щепы и выдержка вин в контакте с ней в металлических резервуарах.

Подготовку щепы осуществляют следующим образом: щепу предварительно ополаскивают холодной водой для удаления механических примесей, после чего проводят обработку умягченной водой в резервуаре при температуре 20-25^oC, гидромодуле 1:15-1:20 в течение 48-72 ч. После проведения водной обработки щепу сушат при температуре 20-25^oC в течение 4-5 сут. до воздушно-сухого состояния в вентилируемых помещениях и проводят термическую обработку при температуре 200-210^oC в течение 15-20 мин при ее использовании для выдержки белых столовых вин и при температуре 210-220^oC в течение 30-40 мин при использовании для выдержки красных столовых вин.

Технология производства столовых вин включает общепринятое оборудование. Виноматериал поступает в резервуар, в который загружают дубовую щепу из расчета 10-50 г/дал в зависимости от собственного потенциала вина, который определяется на основании органолептической оценки виноматериалов, отбираемых для закладки на выдержку. При загрузке щепы в резервуары используют сетку из нержавеющей стали, нейлона, а также других инертных материалов, разрешенных органами Госсанэпиднадзора России для контакта с данным видом продукции. Виноматериал выдерживают в контакте со

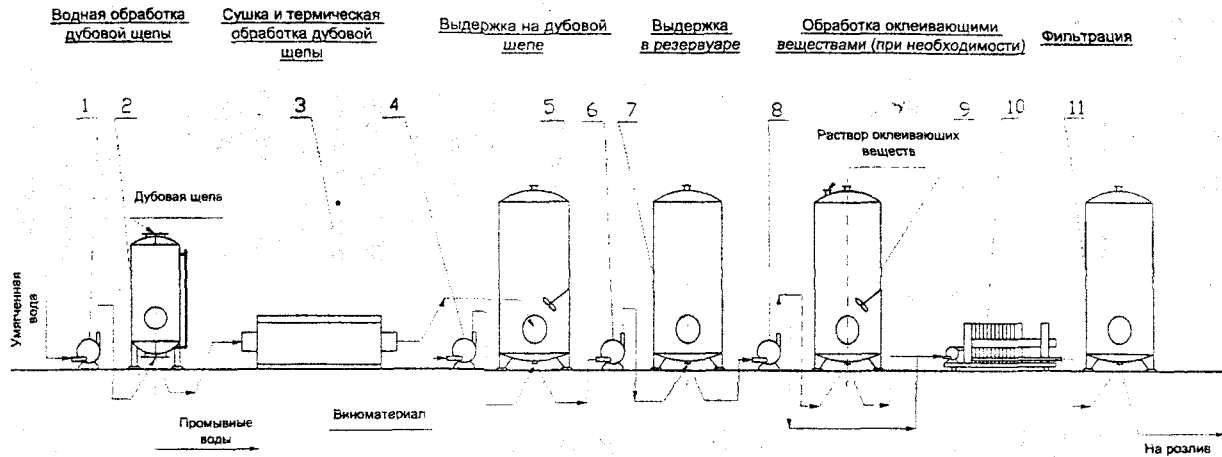


Рис.6. Аппаратно-технологическая схема производства столовых вин с использованием дубовой щепы

- 1, 4, 6, 8 - насос центробежный
- 2 - резервуар для водной обработки дубовой щепы
- 3 - туннель для термической обработки дубовой щепы
- 5 - резервуар для выдержки виноматериала в контакте с дубовой щепой
- 7 - резервуар для выдержки виноматериала
- 9 - резервуар для обработки (оклейки) виноматериала
- 10 - фильтр-пресс
- 11 - резервуар-сборник виноматериала на розлив

щепой в течение 1 месяца при ежедневном перемешивании в течение 30 мин для оптимизации процессов экстракции компонентов древесины дуба, после чего проводят декантацию и направляют на дальнейшую выдержку в течение от 2 до 3 месяцев для белых вин и от 3 до 4 месяцев для красных вин. По завершению процесса выдержки при необходимости проводят обработку оклеивающими веществами и направляют на розлив.

Применение технологии производства столовых вин с использованием дубовой щепы позволит значительно повысить качество и конкурентоспособность готовой продукции при незначительных затратах с сохранением существующей схемы производства вин.

На основании проведенных исследований разработаны и утверждены: «Операционная инструкция по использованию дубовой щепы (стружки) при производстве вин», технологические инструкции на производство сухих вин «Монастырский замок» и «Старая крепость».

Ориентировочный экономический эффект от внедрения новой технологии производства вин повышенного качества с использованием дубовой щепы составит 69 тыс. руб. на 1000 дал вина.

Выводы и практические рекомендации

1. Определены оптимальные параметры обработки щепы умягченной водой: продолжительность обработки 48-72 ч, гидромодуль 1:15-1:20, температура 20-25^oC, кратность вымачивания 1, при которых снижение концентрации полифенолов составляет 50-70% от их общего содержания в древесине.

2. При помощи комплексного термического анализа установлено, что предварительная водная обработка щепы способствует сдвигу термических эффектов компонентов древесины дуба на 15^oC в область более низких температур, возрастанию величины потери массы на 5-7%, возрастанию скорости потери массы в процессе термообработки на 8% и интенсификации процессов термоллиза составных компонентов клеточной стенки древесины за счет освобождения межклеточного пространства и более равномерного прогрева составляющих ее компонентов (лигнина, гемицеллюлоз, целлюлозы).

3. Установлены значения эффективной энергии активации, температуры и максимальные скорости термического разложения древесины дуба, как необработанной, так и прошедшей предварительную водную обработку, а также лигнина дуба. Комплексный термический анализ лигнина дуба показал его

устойчивость вплоть до температуры 270⁰С, после которой происходят процессы его деструкции с потерей массы.

4. Установлено, что образование ароматических альдегидов и кислот при термической обработке промытой щепы происходит в основном за счет деструкции наиболее чувствительных к термическому воздействию периферийных зон макромолекулы лигнина. Показано, что обжиг дубовой щепы в диапазоне температур 200-220⁰С в течение 20-40 мин способствует максимальному накоплению ароматических альдегидов и кислот, фурановых альдегидов и снижению концентрации полифенолов.

5. Установлены оптимальные режимы термической обработки дубовой щепы для производства белых столовых вин – 200-210⁰С при продолжительности обжига 15-20 мин; для производства красных столовых вин – 210-220⁰С при продолжительности обжига 30-40 мин.

6. Установлено, что в процессе выдержки вин в контакте с дубовой щепой происходит их обогащение фенольным комплексом древесины, что способствует накоплению ароматических (ванилина – в среднем в 1,2 раза и в 3,6 раза, сиреневого – в среднем в 1,4 и 6,5 раз соответственно для белых и красных вин и кониферилового – в среднем в 2,7 раз для белых вин) и фурановых (фурфурола – в среднем в 3,7 раз и в 1,4 раза соответственно для белых и красных вин и 5-гидроксиметилфурфурола – в среднем на 13% для красных вин) альдегидов, эвгенола (в среднем в 8,1 раза и в 1,5 раза соответственно для белых и красных вин) благоприятно влияющих на органолептические показатели вин. Выдержанные в контакте с дубовой щепой вина по физико-химическим и органолептическим показателям приближаются к винам бочковой выдержки.

7. Рекомендуемая минимальная продолжительность выдержки белых и красных столовых вин в контакте со щепой составляет от 30 до 40 суток, дальнейшая длительность выдержки без щепы составляет от 2 до 3 месяцев для белых вин и от 3 до 4 месяцев для красных вин.

8. На основе проведенных исследований разработана аппаратурно-технологическая схема производства столовых вин с использованием предварительно обработанной дубовой щепы. Разработана и утверждена нормативная документация на производство щепы «Операционная инструкция по использованию дубовой щепы (стружки) при производстве вин», а также белого вина «Монастырский замок» и красного вина «Старая крепость».

9. Ориентировочный экономический эффект от производства столовых вин повышенного качества с применением дубовой щепы по новой технологии составит 69 тыс. рублей на 1000 дал готовой продукции.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Оганесянц Л.А., Бодорев М.М., Рыжова Г.В. Роль ароматических альдегидов и летучих фенолов при выдержке винодельческой продукции. // В сб. «Современные проблемы пищевой промышленности». Материалы 5-ой Международной научно-практической конференции, 1-2 апреля, Вып. 4. – М.: МГЗИПП, 1999. – с. 145-147

2. Оганесянц Л.А., Бодорев М.М., Куракова О.В. Танины древесины дуба – важный компонент винодельческой продукции. // В сб. «Пищевая промышленность на рубеже 3-го тысячелетия». Материалы 6-ой Международной научно-практической конференции, 18-19 апр., Вып. 5, т. 2. – М: МГТА, 2000. – с. 175-177

3. Оганесянц Л.А., Бодорев М.М., Рыжова Г.В. Интенсификация процесса выдержки и созревания винодельческой продукции с участием древесины дуба. // В сб. «Пищевая промышленность на рубеже 3-го тысячелетия». Материалы 6-ой Международной научно-практической конференции, 18-19 апр., Вып. 5, т. 2. – М: МГТА, 2000. – с. 177-179.

4. Оганесянц Л.А., Бодорев М.М. Моделирование процесса экстракции фенольных веществ из древесины дуба. // В сб. «Современные технологии пищевых продуктов нового поколения и их реализация на предприятиях АПК». Материалы научно-практической конференции, 19-20 сент., 2000г. – Углич: ВНИИМС, 2000. – с. 347-349.

5. Бодорев М.М., Субботин Б.С. Хроматографический анализ ароматических кислот и альдегидов в винах. // Виноделие и виноградарство. – 2001, №1. – с. 19-21.

6. Оганесянц Л.А., Бодорев М.М., Субботин Б.С., Савчук С.А. Оценка качества вин методами хроматографии и спектрометрии. // В сб. «Идентификация качества и безопасность алкогольной продукции». Материалы 3-ей научно-практической конференции, г.Пушино, Моск. Обл., 26-29 сентября. – 2001. – с. 57-58.

7. Оганесянц Л.А., Бодорев М.М. Влияние параметров внутренней поверхности дубовой тары на интенсивность процессов выдержки вин. // Виноделие и виноградарство. – 2002, №1. – с. 12-15.

8. Оганесянц Л.А., Бодорев М.М. Комплексный термический анализ процессов термолитиза древесины дуба. // Виноделие и виноградарство. – 2002, №3. (в печати).

SUMMARY

The new method for pretreating and using pretreated wood chips from Russian oak (*Q. robur*) for aging white and red wines is described. The method is described for removing undesirable flavour compounds from the oak wood chips by water soaking at 20-25°C for 48-72 hours and chips/water ratio 1:15-1:20 and toasting at 200-220°C for 20-40 minutes to enhance concentration of desirable flavours (such as vanillin, eugenol, furfural, coniferaldehyde and syringaldehyde) after soaking prior using of wood chips for aging wines. The current method of using pretreated oak chips includes: 1-month extraction of the chips with wine to enrich large amount of aromatic compounds; remove oak wood chips and aging wine without chips for a period of at least about 3 months to produce an aged wines. The method produces wines which quality are comparable to the barrel aged wines.