

На правах рукописи

КИСЕЛЕВА Наталья Александровна

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ АЛКОГОЛЬНЫХ
НАПИТКОВ НА ОСНОВЕ СБРОЖЕННОГО
НАТУРАЛЬНОГО ЯБЛОЧНОГО СОКА**

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

Краснодар – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВПО СамГТУ)

Научный руководитель: доктор химических наук,
Бахарев Владимир Валентинович

Официальные оппоненты: **Сиюхов Хазрет Русланович**, доктор технических наук, заведующий кафедрой машин и оборудования пищевых производств ФГБОУ ВПО «Майкопский государственный технологический университет»

Якуба Юрий Федорович, кандидат технических наук, доцент, заведующий центром коллективного пользования ФГБНУ «Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства»

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет»

Защита диссертации состоится «18» декабря 2015 года в __:__ часов на заседании диссертационного совета Д 006.056.01 в ФГБНУ «Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства» по адресу: 350901, г. Краснодар, ул. 40-летия Победы, 39.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБНУ «Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства» <http://www.kubansad.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2015 г.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, с указанием почтового адреса, телефона, электронной почты и сайта организации, фамилии, имени, отчества, должности лица, подготовившего отзыв, просим направлять ученому секретарю диссертационного совета по адресу: 350901, г. Краснодар, ул. Имени 40-летия Победы, 39; тел./факс. 8(861)257-57-02, e-mail: kubansad@kubannet.ru

Ученый секретарь
диссертационного совета,
канд. с.-х. наук

В.В. Соколова

1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

1.1 Актуальность работы. История создания таких напитков, как сидр и кальвадос, уходит корнями в XVI век, во Францию, точнее, ее северо-западную провинцию Нормандию. Однако только в 1942 году кальвадос был признан элитным напитком, что закреплено в двух французских правительственных декретах, а в 1984 году кальвадос получил международный статус.

В СССР производство кальвадоса начато в 1960 г. В России только в начале 21 века появились разработки по технологии кальвадоса, разработаны национальные стандарты на кальвадосные дистилляты и российский кальвадос. Исследованию по пригодности для производства кальвадоса районированных сортов яблонь уделяли большое внимание такие ученые, как Оганесянц Л.А., Панасюк А.Л., Блягоз А.Р. и др. Но изучение пригодности районированных яблок Самарской области для производства кальвадосных материалов и кальвадоса не проводилось. Между тем, в Поволжье и, в частности, Самарской области, имеются большие промышленные насаждения яблони, часть плодов которых может быть использована в технологии напитков различных типов. В связи с этим разработка технологии производства яблочных (кальвадосных) виноматериалов и кальвадоса на основе районированных сортов яблонь, произрастающих в Самарской области, является актуальной и практически важной задачей.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с научным направлением «Разработка технологий функциональных продуктов питания на основе растительного сырья» кафедры «Технология пищевых производств и парфюмерно-косметических продуктов» ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет».

1.2 Цель работы. Совершенствование технологии напитков – кальвадосных виноматериалов и кальвадоса - с использованием сортов яблони, произрастающих в Самарской области.

1.3 Основные задачи исследования. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать химический состав плодов различных районированных сортов яблони, произрастающих на территории Самарской области, для определения их пригодности в производстве яблочных виноматериалов;
- исследовать состав спирта-сырца в зависимости от сорта яблок;
- определить влияние минеральной и органической азот- и фосфорсодержащих добавок на ферментацию яблочного сока;
- исследовать состав спонтанной микрофлоры яблок, произрастающих на территории Самарской области;

- определить влияние спонтанной микрофлоры на ферментацию яблочного сока и установить способность спонтанной микрофлоры продуцировать ароматобразующие вещества;
- совершенствовать отдельные элементы технологии производства алкогольных напитков.

1.4 Научная новизна. Впервые показано, что плоды ряда районированных сортов яблонь, произрастающих в Самарской области и их сортосмеси пригодны для производства яблочного виноматериала и кальвадоса.

Доказано, что внесение минеральной и органической азот- и фосфорсодержащих добавок приводит к увеличению образования ароматобразующих соединений, что положительно сказывается на вкусовых и органолептических качествах полученного виноматериала и дистиллята на его основе, а так же способствует увеличению скорости сбраживания яблочного сока.

Впервые из спонтанной микрофлоры яблочного сырья, произрастающего в Самарской области, выделены дрожжи видов *Saccharomyces*, *Hanseniaspora*, *Torulaspora*, *Cyniclomyces*, которые не оказывают отрицательного влияния на качество яблочных виноматериалов и дистиллятов. Установлена взаимосвязь между компонентным составом кальвадосных дистиллятов и сортовыми особенностями яблони. Впервые установлено, что яблочный экстракт может использоваться для ароматизации кальвадосного дистиллята, что позволяет улучшить органолептические свойства кальвадоса.

1.5 Научные положения, выносимые на защиту:

- химический состав плодов различных районированных сортов яблони;
- влияние минеральной и органической азот- и фосфорсодержащих добавок на ферментацию яблочного сока;
- использование спонтанной микрофлоры яблочного сырья для ферментации яблочного сока;
- совершенствование отдельных элементов технологии получения кальвадоса.

1.6 Теоретическая значимость работы – получены новые знания о химических показателях яблок, выращенные в Самарской области, установлена взаимосвязь между составом компонентов кальвадосных дистиллятов и сортовыми особенностями яблони, выявлено, что внесение минеральной и органической азот- и фосфорсодержащих добавок в сок, способствует увеличению образования ароматобразующих соединений в виноматериале, при сбраживании.

1.7 Практическая значимость работы. Усовершенствованы отдельные элементы технологии кальвадоса на основе яблочного сырья, произрастающего в Самар-

ской области. Предложен способ ароматизации кальвадосного дистиллята, позволяющий улучшить органолептические свойства кальвадоса без использования искусственных добавок. Разработана технологическая инструкция на производство кальвадоса российского марки «Юбилейный».

1.8 Методология диссертационного исследования основывалась на принципах системного анализа и комплексного подхода к проблеме работы – совершенствование алкогольных напитков из сырья, выращенного в Самарской области.

1.9 Степень достоверности результатов проведенных исследований. Результаты и выводы диссертации обоснованы и достоверны. Достоверность полученных результатов подтверждена использованием методов определения основных показателей качества в соответствии с ГОСТ и применением современного аналитического оборудования. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ в сфере научной деятельности «Создание научной методологии разработки рецептур и технологий пищевых продуктов для борьбы с оксидативным стрессом в организме человека», №01201459704 от 18.03.2014.

1.10 Апробация работы. Основные положения, изложенные в работе, доложены, обсуждены и одобрены на научно-практической конференции «Проблемы садоводства в Среднем Поволжье» (г. Самара – Самарский НИИ «Жигулевские сады», 2011), Всероссийской научно-практической конференции «Современные тенденции развития промышленного садоводства» (г. Самара – ГБУ СО НИИ «Жигулевские сады», 2012), VI Международной научно-технической конференции «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке» (г. Санкт-Петербург – НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2013), V Международной научно-практической конференции «Аграрная наука и образование на современном этапе развития: опыт, проблемы и пути их решения» (г. Ульяновск – Ульяновская ГСХА им. И. П. Столыпина, 2013), Международной научно-практической конференции «Инновационные решения при производстве продуктов питания из растительного сырья» (Воронеж, 25-26 сентября 2014 г.). Научные разработки отмечены золотой медалью на «XV Поволжской агропромышленной выставке». Самарская область, Кинельский район, п. Усть-Кинельский, 13-14 сентября 2013 года. Получен патент РФ на изобретение №2524427 «Способ производства яблочного бренди».

1.11 Публикации. По материалам диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 4 статьи в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, получен патент РФ на изобретение №2524427 «Способ производства яблочного бренди». Общий объем публикаций – 2,12 п.л., в том числе доля участия автора – 1,2 п.л.

1.12 Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 112 страницах машинописного текста включает введение, обзор литературы, характеристику объектов методов исследований, главу экспериментальной части, выводы, список использованной литературы из 148 источников, из них 27 – иностранные, и три приложения. Иллюстрационный материал представлен 12 рисунками, 17 таблицами.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объекты исследования. В качестве объектов исследований использовали яблоки, выращенные в Самарской области, сортов Пепин Башкирский, Бельфлер Куйбышевский, Золотое летнее, Возрождение, Алое, Антанис, Жигулевское, Кедринское, Лобо, Россоманское, Спартак, Беркутовка, Кутузовец, Шаропай, Куйбышевское; свежие и сброженные яблочные соки из сортов яблок Шаропай, Куйбышевское, Спартак, Жигулевское и их сортосмесь в соотношении 20 % сорта Куйбышевский, 20 % сорта Жигулевское, 20 % сорта Спартак, 40 % сорта Шаропай; спирты-сырцы, полученные путем перегонки сброженных яблочных соков на аппаратуре ЛУММАРК; микроорганизмы спонтанной микрофлоры яблочного сырья; кальвадосные дистилляты. Структурная схема исследований представлена на рисунке 1.

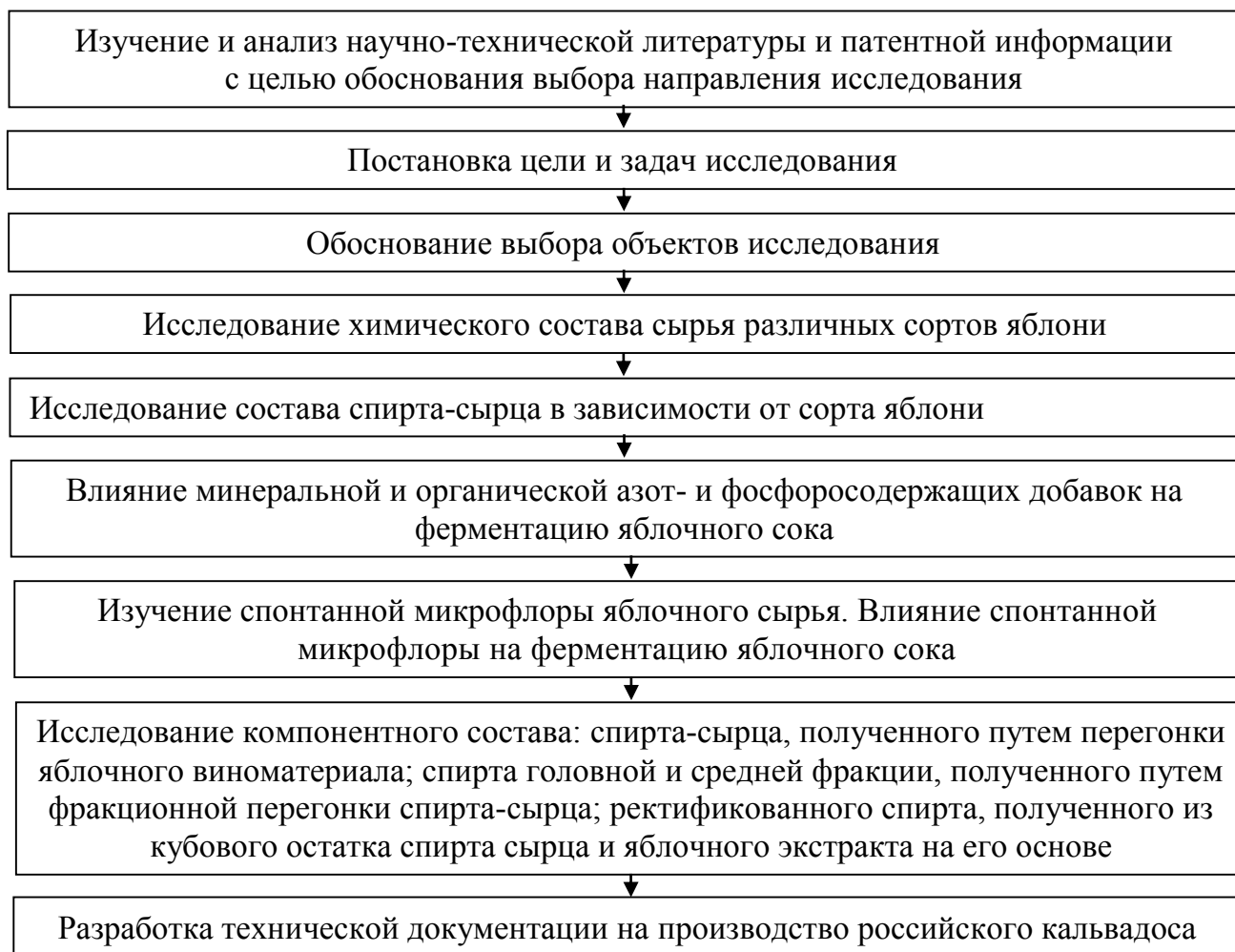


Рисунок 1 – Структурная схема исследований

2.2 Методы исследований. Основные компоненты химического состава соков и виноматериалов определяли по методикам действующих ГОСТ Р. Ферментацию яблочного сока проводили при температуре 14-18 °С, с добавлением винных дрожжей вида *Saccharomyces cerevisiae (bayanus)* фирмы «Red Star» (Франция), штамма *Pasteur Champagne Davis 595* в количестве 2 г/дал яблочного сока. Брожение осуществляли в анаэробных условиях. Продолжительность сбраживания яблочного сока составляла 12 суток. Суммарную антиоксидантную активность определяли с использованием индикаторной системы Fe(III)/Fe(II) – органический реагент, оптическую плотность определяли с помощью однолучевого фотокolorиметра КФК-2. Выделение дрожжей из спонтанной микрофлоры проводили по методическим рекомендациям (Бурьян Н.И., 2003 г.). Качественный и количественный состав компонентов исследовали методом газовой хроматографии (газовый хроматограф «Кристалл – 2000М»). Достоверность (уровень вероятности) 0,95. Статистическую достоверность результатов исследований оценивали с использованием программы «Хроматэк Аналитик 2.5».

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Исследование химического состава плодов районированных сортов яблони, произрастающих на территории Самарской области, для определения их пригодности в производстве яблочных виноматериалов. Технологические показатели плодов летних, осенних, зимних сортов яблонь приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Технологические показатели яблонь летних, осенних и зимних сортов

Сорт яблок	Титруемая кислотность, г/дм ³	Содержание сахара, г/дм ³ сока	Содержание сухих веществ, %
Летние сорта			
Бельфлер Куйбышевский	9,38±0,1	85,0±0,1	14,0±0,1
Золотое летнее	6,03±0,1	82,0±0,1	11,5±0,1
Осенние сорта			
Пепин Башкирский	8,17±0,1	87,0±0,1	10,5±0,1
Антанис	7,37±0,1	92,0±0,1	10,1±0,1
Жигулевское	4,48±0,1	103,0±0,1	14,0±0,1
Кедринское	6,37±0,1	96,0±0,1	12,0±0,1
Возрождение	8,51±0,1	89,0±0,1	11,0±0,1
Россоманское	6,49±0,1	96,0±0,1	13,5±0,1
Спартак	3,21±0,1	113,0±0,1	14,4±0,1
Шаропай	4,43±0,1	117,0±0,1	14,0±0,1
Зимние сорта			
Беркутовское	7,37±0,1	78,0±0,1	8,0±0,1
Куйбышевское	8,11±0,1	101,0±0,1	10,2±0,1
Кутузовец	7,37±0,1	94,7±0,1	16,9±0,1
Лобо	3,02±0,1	68,0±0,1	7,9±0,1
Алое	5,43±0,1	79,0±0,1	9,6±0,1
Показатели «идеального» сока	3,0-5,0	107,0-195,0	Нет данных

Известно, что для производства кальвадоса следует использовать яблоки тех сортов, которые способны накапливать достаточное количество сахаров при высокой титруемой кислотности плодов. В связи с этим наиболее подходящими являются плоды осенних и зимних сортов Жигулевское, Куйбышевское, Шаропай, Спартак.

Приведенные в таблице 2 результаты показали, что суммарная антиоксидантная активность в свежем соке плодов яблони изменяется в пределах 0,466-0,570 мг АК/см³ (АК – аскорбиновая кислота) в сортах Спартак, Куйбышевское, Жигулевское и до 1,094 мг АК/см³ в соке сорта Шаропай, что позволяет сохранить в соке лабильные формы фенольных соединений.

Таблица 2 – Показатель суммарной антиоксидантной активности в свежем и сброженном яблочном соке, в пересчете на аскорбиновую кислоту

Показатель	АОА, мг АК/см ³ , в сортах			
	Спартак	Жигулевское	Куйбышевское	Шаропай
Суммарное значение АОА в свежем соке	0,566±0,06	0,570±0,05	0,701±0,06	1,094±0,1
Суммарное значение АОА в сброженном соке	0,277±0,6	0,293±0,05	0,343±0,06	0,310±0,05

При сбраживании соков суммарная антиоксидантная активность снижается. Это может быть вызвано вовлечением полифенолов в биохимические процессы, происходящие при ферментации яблочного сока и окислением фенольных соединений.

Яблочный виноматериал для кальвадосов изготавливают, как правило, из нескольких сортов яблок. Это объясняется тем, что в одном сорте трудно добиться требуемого баланса сахаров, кислот и танинов, необходимого для получения качественного продукта. Для достижения нужного баланса почти всегда приходится смешивать разные сорта. Согласно литературным данным [Панасюк, 2003 г.] идеальным соотношением считается 20 % кислых яблок, 40 % - сладких и 40 % горьких яблок. Для определения процентного содержания каждого из сортов яблок в сортосмеси для производства кальвадоса была проведена их классификация в зависимости от вкуса: сладкие, кислые, горько-сладкие, горько-кислые. Используя такие показатели, как титруемая кислотность, содержание сахаров, суммарное значение антиоксидантной активности, данные таблиц 1 и 2, можно отнести выбранные сорта яблонь к следующим типам: Жигулевское и Спартак – сладкие; Куйбышевский – кислый; Шаропай – горько-сладкий. Таким образом, сортосмесь будет состоять из 20 % сорта Куйбышевский, 20 % сорта Жигулевское, 20 % сорта Спартак, 40 % сорта Шаропай.

3.2 Исследование состава спирта-сырца в зависимости от сорта яблони. В таблице 3 приведен компонентный состав спирта-сырца сортов яблок Шаропай, Спартак, Куйбышевское, Жигулевское и их сортосмеси, полученный прямой перегонкой виноматериала, сброженного по сортам.

Таблица 3 – Компонентный состав спирта-сырца, полученного прямой перегонкой виноматериала, сброженного по сортам яблок и сортосмеси

Название компонента	Массовая концентрация компонентов спирта-сырца, полученного прямой перегонкой виноматериала, сброженного по сортам яблок, мг/дм ³ (а.а)				
	Шаропай	Куйбышевское	Спартак	Жигулевское	Сортосмесь
Спирты					
2-пропанол	1,99	2,14	1,87	2,31	2,3
2-бутанол	0,014	0,013	0,014	0,013	0,013
1-пропанол	397,4	620,0	301,9	782,1	432,5
Изо-бутанол	445,2	522,7	248,4	504,3	816,0
1-бутанол	257,4	480,3	614,8	2029	602,3
Изо-пентанол	2397,2	2357,2	2015,3	4836,8	5340,9
1-пентанол	6,44	20,7	9,45	40,3	15,2
1-гексанол	90,4	88,0	202,2	314,9	133,7
Фенилкарбинол	1,23	-	-	-	0,70
2-фенилэтанол	58,3	70,67	86,6	75,1	67,1
Итого:	3655,6	4161,7	3480,5	8584,8	7410,7
Альдегиды					
Уксусный альдегид	818,5	907,9	1645,2	1986,3	936,2
Бензальдегид	4,73	0,76	6,72	9,28	2,2
Итого:	823,2	908,7	1651,9	1995,6	938,4
Сложные эфиры					
Метилацетат	0,118	0,151	0,218	0,410	9,7
Этилацетат	10990	8428,3	1862,4	1403,6	2375,1
Изобутилацетат	1,3	0,85	-	-	0,89
Диэтилфталат	-	-	-	-	-
Итого:	10991,4	8429,3	1862,6	1404,0	2385,7

Высшие спирты представлены, в основном, *изо*-пентанолом, наибольшая концентрация которого найдена в спирте-сырце из сорта яблок Жигулевское, в остальных накопление *изо*-пентанола было примерно меньше в 2 раза. Больше всего 1-пропанола (цветочно-фруктовый аромат) выявлено в спирте-сырце из сортов яблок Куйбышевского и Жигулевского. Наибольшее количество 2-фенилэтанола – в спирте-сырце сорта яблок Спартак. Несколько меньше количество 2-фенилэтанола в спирте-сырце сорта яблок Жигулевское. В больших количествах 1-гексанол (обладающий цветочным оттенком в аромате) обнаружен в спирте-сырце из сорта Жигулевское и Спартак. Наибольшее количество *изо*-бутанола – в спирте сырце сорта Куйбышевское, 1-бутанола - в спирте-сырце из сорта Жигулевское. Фенилкарбинол (бензиловый спирт) обнаружен только в одном образце спирта-сырца сорта Шаропай. На рисунке 2 представлена диаграмма суммарной концентрации высших спиртов в спирте-сырце из различных сортов яблони и выбранной сортосмеси.

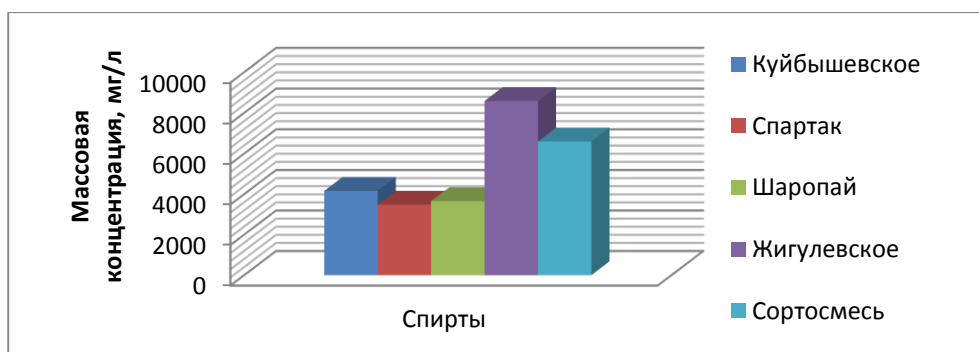


Рисунок 2 – Диаграмма концентрации суммы высших спиртов в спирте-сырце из различных сортов яблонь

Данные рисунка 2 показывают, что наибольшая сумма высших спиртов содержится в спирте-сырце, полученного из виноматериала сорта яблок Жигулевское, а также в выбранной сортосмеси.

Основным компонентом сложных эфиров является этилацетат, наибольшее содержание которого в спирте-сырце сорта яблок Шаропай, наименьшее - сорта спирте-сырце сорта яблок Жигулевское. Изобутилацетат обнаружен только в образцах спирта-сырца сортов Шаропай и Куйбышевское

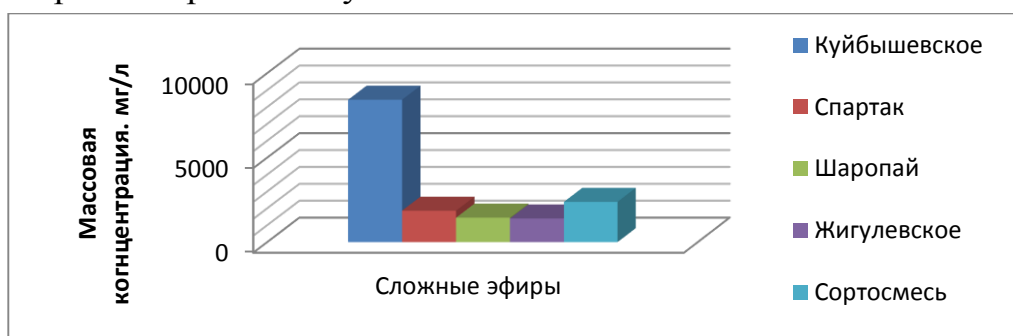


Рисунок 3 – Диаграмма концентрации сложных эфиров в спирте-сырце из различных сортов яблонь

Из рисунка 3 видно, что наибольшая концентрация сложных эфиров содержится в спирте-сырце, полученном из виноматериала сорта яблок Куйбышевское, наименьшая – сорта яблок Жигулевское.

Альдегиды представлены, в основном, уксусным альдегидом, наибольшая концентрация которого выявлена в спирте-сырце из сорта яблок Жигулевское (рисунок 4). Наибольшая концентрация бензальдегида найдена в спирте-сырце из сорта яблок Жигулевское.

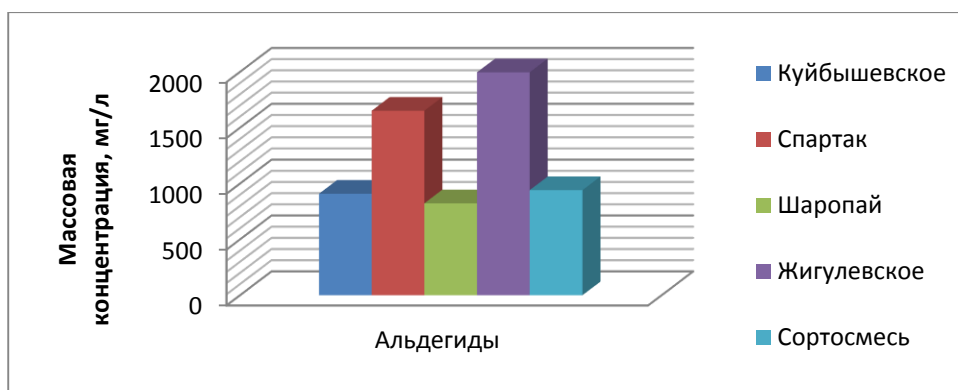


Рисунок 4 – Диаграмма концентрации альдегидов в спирте-сырце из различных сортов яблони

Данные рисунка 4 показывают, что наибольшая сумма альдегидов выявлена в спирте-сырце, полученном из виноматериала сорта яблок Жигулевское. Несколько меньше количество альдегидов найдено в спирте-сырце из сорта яблок Спартак. Наименьшая сумма альдегидов была в спирте-сырце сорта яблок Шаропай.

Таким образом, полученные данные позволяют считать, что сортовые особенности яблок оказывают существенное влияние на состав ароматобразующих соединений: высших спиртов, сложных эфиров, альдегидов, что доказывает необходимость использования купажа из сортов яблони Жигулевское, Спартак, Шаропай, Куйбышевское.

3.3 Влияние минеральной и органической азот- и фосфорсодержащих добавок на ферментацию яблочного сока. Яблочный сок содержит недостаточное количество усваиваемых форм азотистых соединений. Это является причиной замедления скорости спиртового брожения, увеличении сроков брожения, образовании недостаточного количества ароматобразующих веществ.

Для нормального развития и осуществления спиртового брожения дрожжи нуждаются в витаминах, которые являются кофакторами многих ферментов. Для проведения брожения необходимо, чтобы в среде, в которой развиваются дрожжи, помимо сбраживаемых сахаров, находились в достаточном количестве минеральные и азотистые вещества. В связи с этим, для активации спиртового брожения в качестве факторов роста и минеральных добавок использованы: диаммонийфосфат, никотиновая кислота, тиамин, фолиевая кислота, которые были добавлены в 5 образцов яблочного сока в количестве 50 мг/дм³. Ферментация проводилась на 5 образцах: №1 – контрольный образец, без добавления факторов роста, остальные – с добавлением №2 – диаммоний фосфата, №3 – никотиновой кислоты, №4 – тиамин хлорида, №5 – фолиевой кислоты. Установлено, что при введении добавок сбраживание сахаров происходит не только с более высокой скоростью, но и более полно (рисунок 5).

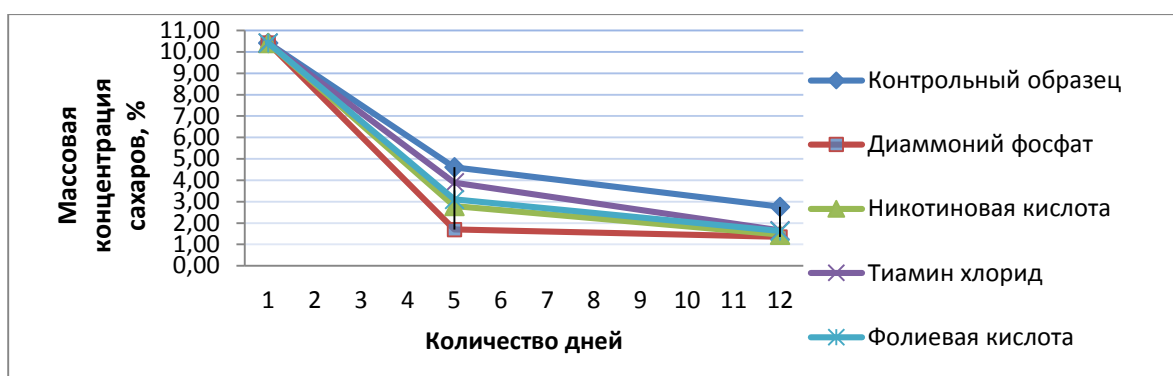


Рисунок 5 – Изменение концентрации сахаров во время брожения яблочного сока

Наибольшая скорость сбраживания наблюдается в случае диаммоний фосфата (практически все сахара были израсходованы в течение 5 дней), что обусловлено легкостью усвоения дрожжами аммонийного азота. Другие добавки не так существенно увеличивают скорость сбраживания, однако позволяют дрожжам более полно использовать углеводное сырье (после 12 дней брожения массовая концентрация сахаров была менее 2 %).

Дополнительное введение азотного питания практически не оказало влияния на pH и концентрацию титруемых кислот полученного яблочного виноматериала. Величина суммарной антиоксидантной активности уменьшилась как в контрольном образце, так и в образцах с добавками, особенно сильное снижение наблюдалось для добавок диаммоний фосфата и фолиевой кислоты (таблица 4).

Таблица 4 – Показатели яблочного сока и виноматериала полученного при введении различных добавок в количестве 50 мг/дм³

Образцы	Показатели		
	pH	Титруемая кислотность, г/дм ³	АОА, мг АК/г
Исходный яблочный сок	3,32±0,4	5,83±0,1	0,860±0,06
№1	3,67±0,4	4,82±0,1	0,803±0,07
№2	3,54±0,4	4,76±0,1	0,431±0,06
№3	3,56±0,4	4,69±0,2	0,751±0,06
№4	3,54±0,4	4,76±0,1	0,739±0,06
№5	3,65±0,4	4,86±0,1	0,405±0,06

Причиной этого может быть активное вовлечение в биохимические процессы брожения аскорбиновой кислоты и полифенолов, то есть веществ, которые, в основном отвечают за антиоксидантную активность яблочного сока.

Путем прямой перегонки яблочного виноматериала получен спирт-сырец. В таблице 5 представлен компонентный состав ароматизующих примесей четырех

образцов спирта-сырца, полученных путем прямой перегонки виноматериала, сброженного с добавлением соответственно фолиевой кислоты, тиамин хлорид, никотиновой кислоты, диаммония фосфат. Наименьшее влияние на суммарную антиоксидантную активность получаемого яблочного виноматериала оказывают никотиновая кислота и тиамин хлорид, добавка фолиевой кислоты снижает суммарную антиоксидантную активность более чем в два раза (таблица 4). Добавки фолиевой, никотиновой кислот и тиамин хлорида привели к существенному увеличению образования ароматообразующих соединений, что положительно сказалось на вкусовых и органолептических качествах полученного яблочного виноматериала и дистиллята на его основе. Все образцы спирта-сырца, перегнанные из яблочного виноматериала с различными добавками, обладают ярко выраженными яблочными тонами.

Таблица 5 – Компонентный анализ спирта-сырца, полученного прямой перегонкой виноматериала, сброженного с добавлением различных добавок в количестве 50 мг/дм³

Название компонентов	Массовая концентрация компонентов, мг/дм ³				
	1 контрольный образец	2 с добавлением диаммонийфосфата	3 с добавлением никотиновой кислоты	4 с добавлением тиамин хлорид	5 с добавлением фолиевой кислоты
Спирты					
2-пропанол	2,3	1,4	1,1	1,2	1,9
2-бутанол	-	-	0,4	-	-
1-пропанол	267,5	337,9	328,1	345,6	248,7
Изо-бутанол	816,0	644,3	837,2	810,0	1559,1
1-бутанол	226,2	215,8	327,1	186,2	225,6
Изо-пентанол	5340,9	4530,4	5882,7	7086,8	6567,8
1-пентанол	3,6	3,2	5,5	3,8	3,6
1-гексанол	65,3	52,7	91,1	92,3	70,4
Фенилкарбинол	-	-	-	70,6	-
2-фенилэтанол	65,5	91,6	76,9	82,5	81,6
Итого, (а.а):	6787,3	5877,3	7550,1	8679	8758,7
Метанол	40	60	60	60	40
Альдегиды					
Уксусный альдегид	398,4	489,4	626,6	678,3	2249,9
Бензальдегид	2,2	4,4	3,7	7,2	5,5
Итого, (а.а):	400,6	493,8	630,3	685,5	2255,4
Сложные эфиры					
Метилацетат	9,7	-	-	-	-
Этилацетат	428,1	373,1	459,2	726,0	495,9
Изобутилацетат	0,89	0,88	1,06	2,21	1,65
Диэтилфталат	0,86	-	-	-	5,07
Итого, (а.а):	439,6	373,9	460,3	728,2	502,6
Кетоны					
Ацетон	2,4	4,2	7,4	8,2	7,7

2-бутанон	-	0,43	0,58	0,83	0,59
Итого, (а.а):	2,4	4,6	8,2	9,0	8,3

Добавки источников органического азота существенно повлияли на концентрацию спиртов, за исключением метанола, количество которого осталось неизменным для всех образцов. Добавка диаммоний фосфата привела к некоторому снижению продукции высших спиртов в сравнении с контрольной пробой. В то же время добавки никотиновой кислоты, фолиевой кислоты и тиамин хлорида привели к увеличению, в некоторых случаях существенному количеству высших спиртов (*изо*-бутанол, *изо*-пентанол, гексанол-1 и 2-фенилэтанол). В пробе с тиамин хлоридом было зафиксировано образование фенилкарбинола. Аналогичная картина наблюдалась и в случае альдегидов, кетонов и сложных эфиров.

На основании проведенных исследований можно заключить, что наибольшее увеличение скорости сбраживания сахаров в яблочном виноматериале наблюдается при добавлении диаммоний фосфата.

Таким образом, на основании анализа полученных результатов можно предложить комплексную добавку, состоящую из минеральной составляющей - диаммоний фосфата и трех витаминных составляющих – никотиновой кислоты, фолиевой кислоты и тиамин хлорида.

3.4 Изучение спонтанной микрофлоры яблочного сырья. Поскольку в технологиях получения кальвадоса запрещено использовать сульфитацию виноматериала, необходимо было исследовать влияние спонтанной микрофлоры на качество яблочного дистиллята. Несмотря на добавление чистых культур дрожжей, спонтанная микрофлора всегда присутствует в яблочном сырье и может оказывать существенное влияние на процесс ферментации и качество получаемого виноматериала.

Исследование проводили на плодах яблонь сортов Кутузовец, Шаропай, Жигулевское, Спартак. Родовую идентификацию проводили по физиологическим и культуральным признакам. Культуры тестировали на способность к ферментации глюкозы, сахарозы, мальтозы, лактозы (рисунок 6).

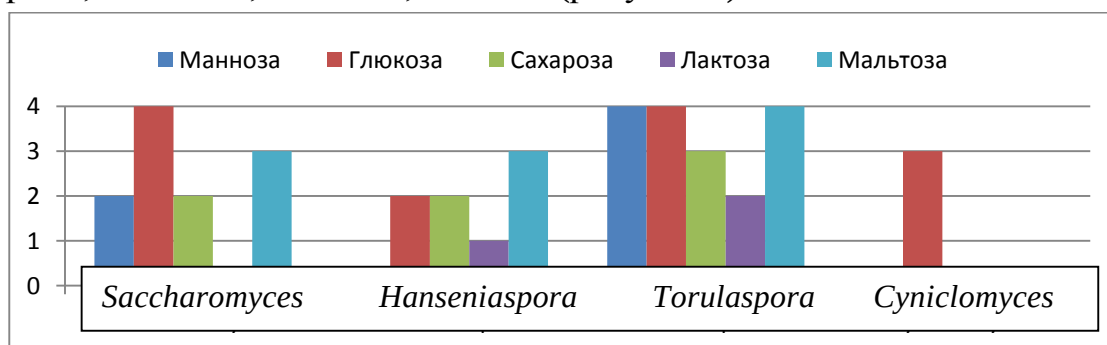


Рисунок 6 – Показатели роста микроорганизмов выделенных из спонтанной микрофлоры:
Рост: 0 – отсутствует, 1 – слабый, 2 – умеренный, 3 – сильный, 4 – очень сильный

Лучшее усвоение углеводов наблюдается у выделенных культур дрожжей родов *Torulaspora* и *Saccharomyces*. Наименьшее усвоение углеводов было отмечено для дрожжей вида *Cyniclomyces*.

Таким образом, из спонтанной микрофлоры яблочного сырья было выделено 4 рода дрожжей *Torulaspora*, *Saccharomyces*, *Cyniclomyces*, *Hanseniaspora*.

3.5 Влияние спонтанной микрофлоры на ферментацию яблочного сока и установление ее способности продуцировать ароматобразующие вещества. Исследование ферментации яблочного сока проводили с использованием выращенных дрожжей родов, присутствовавших на поверхности исследуемых сортов яблок: *Saccharomyces*, *Hanseniaspora*, *Torulaspora*, *Cyniclomyces*.

На рисунке 7 представлены графики изменения массовой доли сухих растворенных веществ и титруемой кислотности в процессе ферментации.

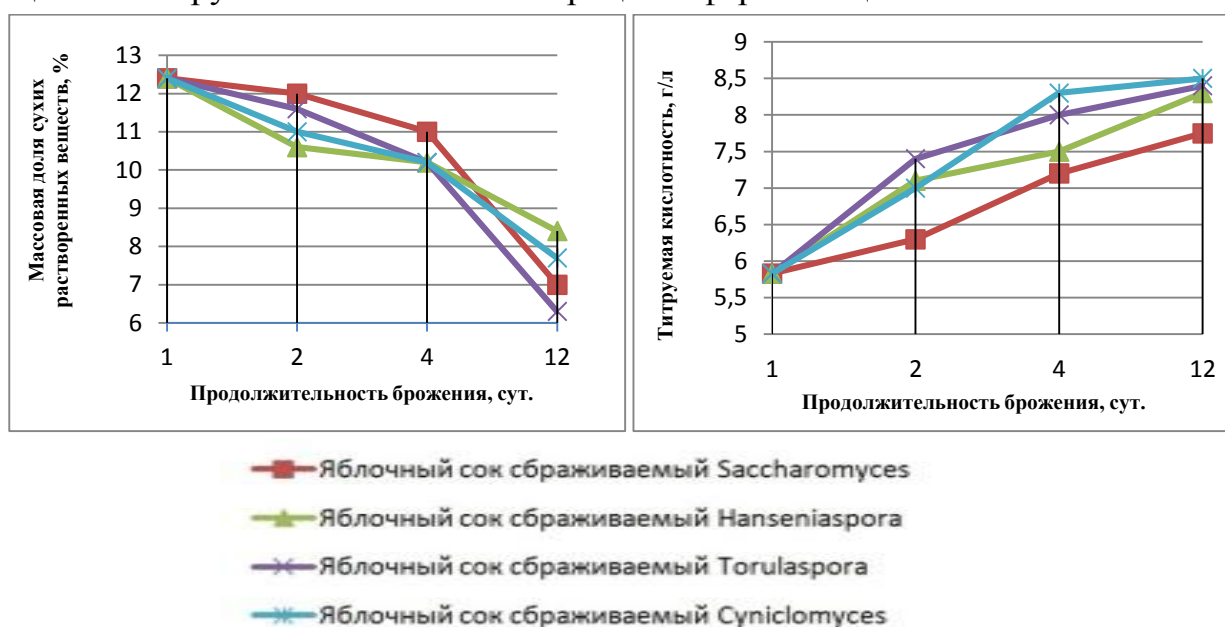


Рисунок 7 – Изменение физико-химических показателей во время сбраживания яблочного сока дрожжами, выделенными с поверхности яблок

Полученные результаты (рисунок 7) показали, что идентифицированные виды дрожжей не обеспечивают полноту сбраживания сахара по сравнению с чистыми культурами. Величина титруемой кислотности в конце сбраживания возросла в пределах 1,5-2 единицы.

Для оценки качества кальвадосных дистиллятов виноматериал, полученный с использованием идентифицированных из спонтанной микрофлоры видов дрожжей, был подвергнут прямой перегонке в спирт-сырец и проанализирован. Установлено, что при брожении на естественной микрофлоре значительно повышается содержание этилацетата, изобутилацетата, 1-пентанола, 1-пропанола, 2-бутанола, этилацетата. Спирт-сырец, полученный из виноматериала, сброженного на спонтанной микро-

флоре, отличается по концентрации компонентов от спирт-сырца, полученного из виноматериала сброженного на выделенных дрожжах из спонтанной микрофлоры. Это может объясняться тем, что в соке в начале самопроизвольного брожения преобладают одни виды дрожжей, а в конце активируются другие.

Таким образом, на основании анализа полученных результатов можно предположить, что ферментация яблочного сока на спонтанной микрофлоре не оказывает отрицательного влияния на получаемый виноматериал и кальвадосный дистиллят. Идентифицированные из естественной микрофлоры дрожжи обладают достаточной способностью продуцировать ароматобразующие вещества.

3.6 Совершенствование технологии производства кальвадоса. Из сорто-смеси яблок был получен и подвергнуты фракционной перегонке кальвадосные виноматериалы (таблица 6).

Таблица 6 – Компонентный состав фракционированного спирта

Название компонентов	Массовая концентрация компонентов фракций, полученных фракционированием спирта-сырца, мг/дм ³ (а.а)		
	Головная фракция	Средняя фракция	Хвостовая фракция
1-бутанол	63,5	108,2	26,0
1-пропанол	171,8	177,5	79,4
2-пропанол,	1,2	1,4	-
Изо-пентанол	1392,6	2394,1	122,7
Изо-бутанол	297,2	268,0	12,8
Метанол, г/дм ³	1,2	1,1	2,4
Метилацетат	85,6	5,9	-
Уксусный альдегид	2255,6	201,8	6,3
Этилацетат	4377,6	430,8	5,9

Анализ данных таблицы 6 показал, что наиболее концентрированной по компонентному составу является головная фракция, в которой отмечено большее по сравнению с средней и хвостовой фракциями таких компонентов как *изо*-пентанола, метилацетата, уксусного альдегида, этилацетата. В хвостовой фракции не содержится 2-пропанол, метилацетат, но содержание метанола больше, чем в головной и средней фракциях. Во средней фракции, используемой для изготовления конечного продукта – кальвадоса – содержится меньше всего метанола. Полученный молодой кальвадосный дистиллят средней фракции полностью соответствует показателям ГОСТ Р. Хвостовая фракции обеднена ароматобразующими веществами, сивушным маслом, сложными эфирами и альдегидами. Крепость хвостовой фракции составляет примерно 10 % об., поэтому экономически выгодно ее использовать. При ректификации этой фракции происходит концентрирование спиртов, что приводит к увеличению крепости.

Свежеотогнанный кальвадосный дистиллят характеризуется сравнительно грубым и негармоничным вкусом. Характерный аромат и вкус он приобретает при дли-

тельной выдержке в дубовых бочках. Нами был проанализирован молодой кальвадосный дистиллят и этот же дистиллят после выдержки в дубовой бочке в течение 1 года. Компонентный состав молодого и выдержанного 1 год кальвадосного дистиллята приведен в таблице 7.

Таблица 7 – Компонентный состав молодого кальвадосного дистиллята и выдержанного

Название компонентов	Массовая концентрация компонентов, мг/дм ³	
	Молодой кальвадосный дистиллят	Выдержанный кальвадосный дистиллят (срок выдержки 1 год).
Спирты		
2-пропанол	0,866	2,3
2-бутанол	0,670	0,027
1-пропанол	122,0	226,7
Изо-бутанол	129,8	178,8
1-бутанол	123,1	116,3
Изо-пентанол	1117,2	1406,7
1-пентанол	3,7	3,3
1-гексанол	25,6	33,0
2-фенилэтанол	11,3	62,0
Итого, (а.а):	1534,2	2029,1
Метанол	1100	700
Сложные эфиры		
Метилацетат	4,4	15,6
Этилацетат	266,8	408,6
Этилбутират	236,0	-
Итого, (а.а):	507,2	424,2
Альдегиды		
Уксусный альдегид	178,9	183,6
Бензальдегид	1,04	1,9
Итого, (а.а):	179,9	185,5

Установлено, что высшие спирты, сложные эфиры и альдегиды не претерпевали существенных изменений из-за небольшого периода выдержки кальвадосного дистиллята, однако наблюдается динамика увеличения общего содержания перечисленных компонентов.

На основании проведенных исследований разработана технология производства российского кальвадоса «Юбилейный». В ее основу положена классическая технология, но с изменениями некоторых стадий технологического процесса (рисунок 8).

Для производства кальвадосных виноматериалов использовались яблоки осенних и зимних сортов технической зрелости в предложенном нами соотношении: Шарпай – 40 %, Куйбышевское 20 %, Спартак 20 %, Жигулевское 20 %. Яблоки поступали в приемный бункер, затем сортировались с целью удаления некондиционных плодов. Сырье мыли и направляли на дробление с последующим прессованием. Сок первого отжима осветляли и направляли в бродильную емкость, сульфитацию не проводили. В полученный сок добавляли разводку чистой культуры дрожжей

Saccharomyces cerevisiae (bayanus) фирмы «Red Star» штамма *Pasteur Champagne Davis 595*, в количестве 2 г/дал.

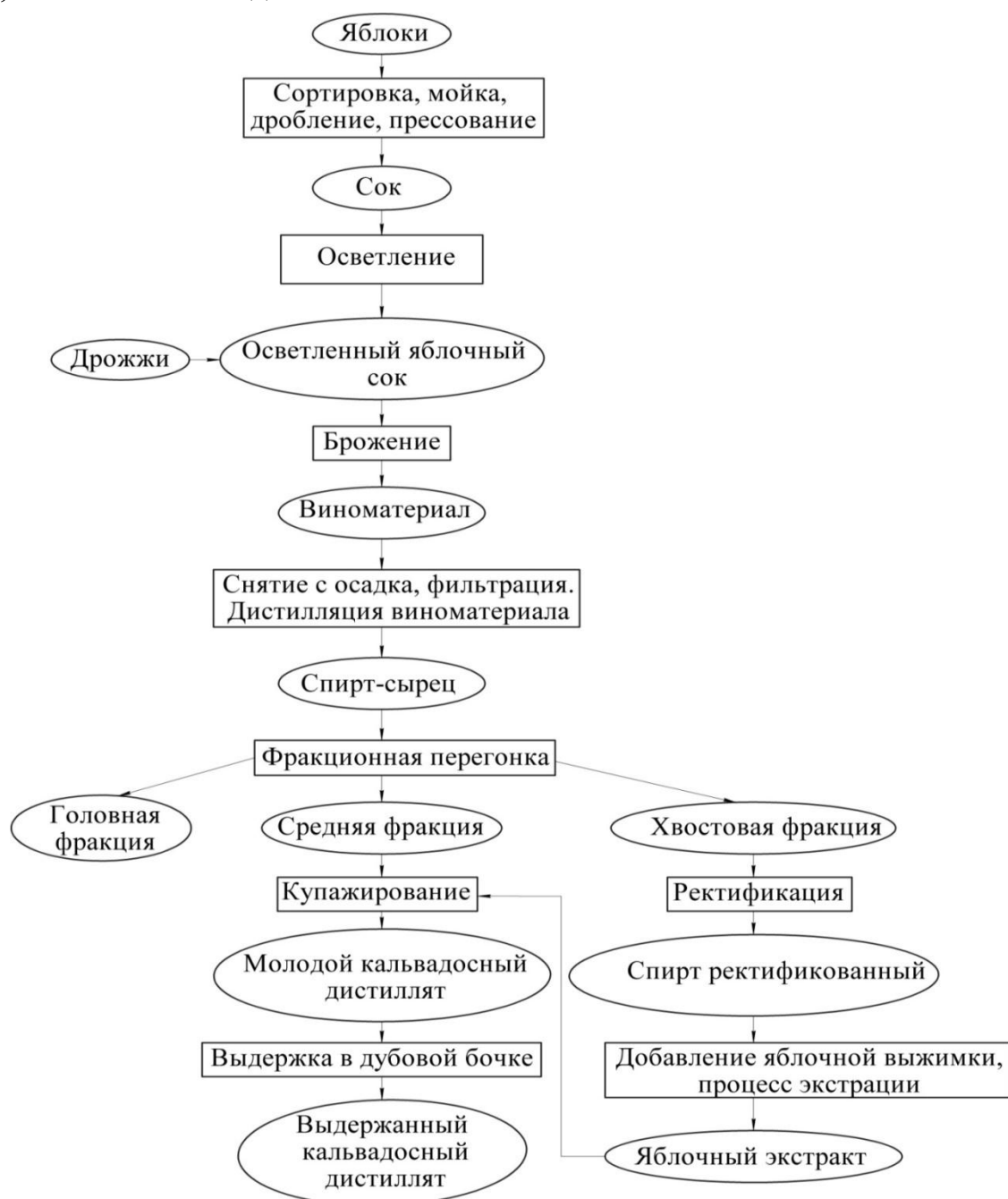


Рисунок 8 – Технологическая схема производства кальвадоса

Брожение вели в анаэробных условиях до остаточного содержания сахаров не более 0,2 г/100 см³, при температуре 16 °С. Содержание спирта в полученном виноматериале достигало 6 об. % в зависимости от сахаристости исходного сырья. После брожения виноматериал снимали с дрожжей и направляли на перегонку для получения спирта-сырца крепостью 20-30 %. Полученный спирт-сырец подвергали фракционной перегонке в перегонном аппарате, снабженном дефлегматором и холодильником. Головная фракция отбиралась в количестве 2-4 % и утилизировалась, среднюю

фракцию отбирали до крепости спирта 45-55 %. Нами было предложено изменение в технологии выделения и обработки хвостовой фракции. После прекращения отгона средней фракции с перегонной установки снимали дефлегматор и устанавливали ректификационную колонну, состоящую из четырех частей диаметром 10-30 мм с размещенной в ней регулярной насадкой, которая изготавливается из гофрированной нержавеющей стали или медной сетки с навивкой по спирали и снабженной дефлегматором и холодильником. Отбор хвостовой фракции вели до полного извлечения спирта. Вторым усовершенствованием технологии являлось получение яблочного экстракта. Для этого в спирт хвостовой фракции (60 % концентрации) добавляли свежую яблочную выжимку в количестве 0,5-1 кг/дал и оставляли для экстракции на 5-7 дней при температуре 20 °С в темном помещении. Экстракцию проводили в эмалированных или в стеклянных герметично закрытых емкостях. Полученный таким образом яблочный экстракт фильтровали и направляли на купажиrowание с кальвадосным дистилятом средней фракции.

Полученный купаж подвергали выдержке в дубовой бочке. Выдержанные кальвадосные дистиляты доводили специально подготовленной водой с жесткостью не более 0,36 моль/дм³ до объемной доли этилового спирта 38-40 %. Для достижения желаемой сахаристости добавляли сахарный сироп, при необходимости карамельный колер. Далее кальвадос направляли на послекупажный отдых. После обработок для придания розливостойкости кальвадос фильтровали и направляли на розлив. В таблице 8 приведен анализ кальвадосного дистилята, выдержанного в дубовой бочке в течение 1 года.

Таблица 8 – Анализ выдержанного кальвадосного дистилята по методу ГОСТ Р 51786-2001 из дубовой бочки

Группа вещества	Показатели ГОСТ Р 51300-99, Концентрация компонентов	Концентрация компонентов в кальвадосном дистиляте
Массовая концентрация высших спирты в пересчете на изоамиловый спирт, мг/100 см ³ безводного спирта	100-600	202,7
Массовая концентрация альдегидов в пересчете на уксусный альдегид, мг/100 см ³ безводного спирта	3,0-50,0	18,5
Массовая концентрация метанола, не более, г/дм ³	1,2	0,7

Кальвадосный дистиллят отвечает по физико-химическим показателям ГОСТ Р 51300-99 «Кальвадосы Российские. Общие технические условия». Полученный продукт соответствует следующим органолептическим показателям, приведенным в таблице 9.

Таблица 9 – Органолептические показатели кальвадоса

Наименование показателя	Характеристика
Прозрачность	Прозрачный без посторонних включений
Цвет	Светло-янтарный с золотистым оттенком
Букет	Слаженный, без посторонних запахов, с яблочными тонами
Вкус	Гармоничный слегка жгучий, без постороннего привкуса, присутствуют тона выдержки

Предложенные усовершенствования отдельных элементов технологии позволяют получать кальвадос высокого качества из яблок, выращенных в Самарской области. Продукт, полученный без добавления синтетических красителей и ароматизаторов, имеет выраженный натуральный яблочный вкус и аромат. Апробация разработанной технологии производства кальвадоса проведена в условиях производственного испытания ЗАО комбината шампанских вин и коньяков «Росинка» г. Тольятти.

ВЫВОДЫ

1. Научно обоснована и усовершенствована технология производства кальвадоса, позволяющая получать продукт высокого качества из яблок, выращенных в Самарской области. Предложено выделять хвостовую фракцию ректификацией спирта-сырца и получать на ее основе яблочный экстракт. Добавление яблочного экстракта к средней фракции значительно увеличивает концентрацию ароматобразующих компонентов, формирующих типичность и органолептические достоинства кальвадоса.

2. На основе анализа технологических показателей установлено, что наиболее подходящими для производства виноматериалов являются плоды яблони сортов Жигулевское, Куйбышевское, Шаропай, Спартак, выращенных в Самарской области. Целесообразно использовать не отдельные сорта, а сортосмесь в соотношении: Шаропай 40 %, Куйбышевское 20 %, Спартак 20 %, Жигулевское 20 %.

3. Сортные особенности яблок оказывают существенное влияние на состав ароматобразующих соединений в спирте-сырце.

4. Предложена комплексная добавка, состоящая из минеральной составляющей – диаммоний фосфата и трех витаминных составляющих – никотиновой кислоты, фолиевой кислоты и тиамин хлорида. Предложенная добавка благоприятно влияет на развитие дрожжей и позволяет более полно использовать углеводы яблочного сырья.

5. Установлено, что в состав спонтанной микрофлоры плодов яблок Кутузовец, Шаропай, Жигулевское входят дрожжи видов: *Saccharomyces*, *Hanseniaspora*, *Torulaspora*, *Cyniclomyces*.

6. Ферментация яблочного сока на спонтанной микрофлоре не оказывает отрицательного влияния на получаемый виноматериал и кальвадосный дистиллят. Идентифицированные из естественной микрофлоры дрожжи обладают достаточной способностью сбраживать сахара и продуцировать ароматобразующие вещества.

7. Проведено технико-экономическое обоснование предприятия по производству кальвадоса производительностью 7000 дал/год и показано, что производство будет иметь рентабельность 36,4 % и срок окупаемости 4,1 года.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Научные статьи в журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России:

1. Киселева, Н. А. Влияние добавок витаминов на суммарную антиоксидантную активность яблочного вина / Н.А. Киселева, В.В. Бахарев // Виноделие и виноградарство. – 2012. – № 5. – С. 28-29.

2. Киселева, Н. А. Сидр из местного сырья Поволжского региона / Н.А. Киселева, В.В. Бахарев // Виноделие и виноградарство. – 2012. – № 6. – С. 32-33.

3. Киселева, Н.А. Влияние факторов роста и минеральных добавок на компонентный состав и показатели качества яблочного вина / Н.А. Киселева, В.В. Бахарев // Известия вузов. Пищевая технология. – 2015. – №4. – С. 9-11.

4. Киселева, Н.А. Исследование возможности использования диких дрожжей при производстве яблочных вин / Н.А. Киселева, В.В. Бахарев // Известия вузов. Пищевая технология. – 2015. – №4. – С. 50-53.

Материалы конференций:

1. Киселева, Н. А. Инновационные технологии в переработке яблочного сырья / Н.А. Киселева, В.В. Бахарев, Н.В. Макарова, Д.Ф. Валиулина // Сборник трудов научно-практической конференции «Проблемы садоводства в Среднем Поволжье». – Самара, 2011. – С. 28-30.

2. Киселева, Н. А. Перспективы использования яблочного сырья, выращенного в Самарской области в виноделии / Н.А. Киселева, В.В. Бахарев // Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции «Современные тенденции развития промышленного садоводства». – Самара, 2012 – С. 76-81.

5. Киселева, Н.А. Исследование возможности применения яблочного сырья, выращенного в Самарской области, в производстве сидра / Н.А. Киселева, В.В. Бахарев // Аграрная наука и образование на современном этапе развития: опыт, проблемы и

пути их решения. V Международная научно-практическая конференция, Ульяновская ГСХА им. И. П. Столыпина. –Ульяновск, 2013. – С. 190-194.

6. Киселева, Н.А. Изучение микрофлоры яблочного сусла и возможность применения ее в виноделии / Н.А. Киселева, В.В. Бахарев // VI Международная научно-техническая конференция «Низко- температурные и пищевые технологии в XXI веке». – Санкт-Петербург НИУ ИТМО ИХиБТ, 2013. – С. 553-556.

7. Киселева, Н.А. Исследование на пригодность «дикой» микрофлоры в яблочном виноделии / Н.А. Киселева, В.В. Бахарев // Инновационные решения при производстве продуктов питания. Материалы Международной научно-практической конференции. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2014. – С. 223-224.

Патент на изобретение:

1. Патент РФ на изобретение № 2524427 МПК C12G3/12 Способ производства яблочного бренди / Н.А. Киселева, О.И. Азаров, Д.Е. Быков, В.В. Бахарев. Заявка 2013112574/10, заявлено 20.03.2013, опубликовано: 27.07.2014 Бюл. №21.