

6.2 Вплив мікрокомпонентів вихідної сировини на стабільність та сенсорну оцінку горілок і лікero-горілочаних напоїв

Мікрокомпонентний склад води підготовленої та мікродомішок спирту етилового ректифікованого має істотний вплив на сенсорну оцінку горілок, горілок особливих, лікero-горілочаних напоїв та їх стабільність під час зберігання [250-252].

Причиною появи змін у готовій продукції можуть бути сировина, інгредієнти та напівфабрикати, допоміжні матеріали, скляна тара, обладнання, порушення технологічного процесу [250-252].

Згідно з Законом України «Про питну воду та водопостачання» вода питна — вода, призначена для споживання людиною, для використання споживачами для задоволення фізіологічних, санітарно-гігієнічних, побутових та господарських потреб, а також для виробництва продукції, що потребує її використання, склад якої за органолептичними, мікробіологічними, паразитологічними, хімічними, фізичними та радіаційними показниками відповідає гігієнічним вимогам. У 2022 році прийнято Закон України «Про Загальнодержавну цільову соціальну програму «Питна вода України» на 2022—2026 роки», спрямований на реалізацію державної політики щодо забезпечення населення і підприємств якісною водою та удосконалення існуючих установок водоготування.

Для виробництва лікero-горілочної продукції в першу чергу визначають джерело водопостачання, вода питна з якого за органолептичними, фізико-хімічними, санітарно-токсикологічними, мікробіологічними та радіологічними показниками повинна відповідати існуючим на цей час вимогам безпеки. В Україні якість води питної регламентується вимогами ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною».

До води підготовленої, яку використовують в лікero-горілочному виробництві, пред'являються більш високі вимоги, тому що від мікрокомпонентного складу значною мірою залежить якість готової продукції.

Вимоги до якості і безпечності підготовленої води для виробництва лікєро-горілочної продукції в Україні змінювалась відповідно до підвищення вимог до стійкості горілок та лікєро-горілочаних напоїв, удосконалення способів та установок водопідготовки. На сьогодні вимоги до води підготовленої для виробництва горілок, горілок особливих, лікєро-горілочаних напоїв, в тому числі слабоалкогольних, регламентуються СОУ15.37-237 «Вода підготовлена для лікєро-горілочного виробництва. Технічні умови».

Вода підготовлена за зовнішнім виглядом повинна бути безбарвною, мати кристалеий блиск і не повинна містити часток зважених речовин [251, 252].

Підготовлена вода це розчин солей, що містять [251, 252]:

- катіони калію, натрію, кальцію, магнію, заліза, марганцю;
- аніони хлоридів, сульфатів, орто- і поліфосфатів, карбонатів і гідрокарбонатів, силікатів, нітратів, нітритів;
- розчинені гази: кисень, вуглекислий газ, аміак і інші.

Розчинені мінеральні речовини впливають на смак та присмак підготовленої води та готової продукції [251, 252]:

- ✓ хлорид натрію надає солонкуватий присмак,
- ✓ сульфати натрію і магнію — гіркуватий присмак,
- ✓ сульфат кальцію і солі цинку — в'язучий присмак,
- ✓ квасці — кислуватий присмак,
- ✓ солі заліза, марганцю і міді — металевий та залізистий присмаки

Вода підготовлена не повинна містити речовин, які надають їй запахи та присмаки хлору, хлорфенолів, хлорамінів, сірководню, домішок промислових стоків (фенольних, смолистих, нафтових), а також продуктів обміну та відмирання мікроорганізмів й органічних сполук, які є причинами болотистого, гнилісного, деревного, землистого, трав'яного, плісняви та інших запахів та присмаків [250-252].

Смак підготовленої води повинен бути нейтральним. Не допускається наявності у підготовленій воді [250-252]:

- гіркоти, що свідчить у понаднормативний вміст сульфатів кальцію та магнію),
- солонуватого смаку (збільшений вміст хлориду натрію),
- кислого смаку (значна кількість розчинного діоксиду вуглецю, фосфатів).

Підвищений вміст кисню повітря та органічних речовин у підготовленій воді негативно впливає на смак і запах води, сприяє утворенню опалесценції і каламуті, що призводить до утворення осадів та зменшенню стійкості напоїв [250-252].

Присутність азотовмісних сполук (нітратів, нітритів, аміаку) і сірководню негативно впливають на погіршення прозорості і забарвленості, запахом і смаком [250-252]

Вода з підвищеним вмістом органічних та мінеральних сполук може сприяти утворенню пластівців та волокнистих часток у готовій продукції, кільця на шийці пляшки [250-252].

Значно впливають на смак води і готової продукції мінеральні речовини, при цьому гідрокарбонати натрію та калію в оптимальних кількостях відіграють позитивну роль, маскують пекучість і пом'якшують смак, округлюють аромат мікродомішок сивушного масла і альдегідів у горілках і горілках особливих. Підвищений вміст гідрокарбонатів води у слабоалкогольних напоях погіршують їх смак з наданням содового присмаку, викликають зміну кислотності та додаткову витрату лимонної кислоти на нейтралізацію лужності [250-252].

Під час зберігання горілок і горілок особливих, які було приготовлено на основі підготовленої води з високою лужністю (понад 4 моль/м³) спостерігається, при зберіганні, вилужування силікатів зі скла пляшки з утворенням кільця на границі поділу фаз скло-рідина-повітря, а також осаду на внутрішній поверхні.

Карбонати у підготовленій воді не допускаються, оскільки вони є важкорозчинними і утворюють осади у лікero-горілчаній продукції протягом місяця зберігання [250-252].

Одним з найважливіших критеріїв оцінки якості підготовленої води є показник жорсткості, оскільки використання води з підвищеним значенням цього показника призводить до опалесценції у горілках та лікєро-горілчаних напоях, зміни їх зовнішнього виду при утворенні осадів важкорозчинних солей. Це пояснюється зменшенням розчинності та утворенням осаду кальцієвих і магнієвих солей під час приготування водно-спиртової суміші. У лікєро-горілчаних напоях кальцієві і магнієві солі реагують з пектиновими і дубильними речовинами соків спиртованих, морсів та екстрактів спиртових і утворюють нерозчинні сполуки, які призводять до утворення пластівців і випадання їх у осад. Ці процеси протікають повільно, тому утворення осаду спостерігається після двох-трьох місяців зберігання готової продукції. Кальцій і магній у невеликих кількостях надають підготовленій воді повноти смаку, зменшують пекучість горілок і горілок особливих, у значних — надають гіркого смаку і терпкого присмаку, утворюють осад в лікєро-горілчаній продукції [250-252].

Використання підготовленої води з підвищеним вмістом заліза і марганцю, призводить до зміни кольору та інтенсивності забарвлення як горілок так і лікєро-горілчаних напоїв, утворення каламуті та опалесценції, набуття металевого присмаку, зменшення стабільності готової продукції з випаданням у осад чорно-бурих пластівців. Солі заліза і марганцю вступають у реакцію з дубильними речовинами соків спиртованих, екстрактів, морсів та настоїв спиртових викликають зміну забарвлення (вицвітання і потемніння напоїв) та утворенням осадів [251, 252].

Хлориди додають підготовленій воді повноту смаку, а в горілках і горілках особливих пом'якшують і округлюють їх смак. За високого вмісту хлоридів калію спостерігається гіркий смак, хлоридів натрію — солонувато-гіркий присмак [251, 252].

Солі сульфатів обмежено розчинні у воді, тому при тривалому зберіганні готової продукції надають терпкого або гіркуватого смаків і випадують в осад [251, 252].

Для забезпечення стійкості лікєро-горілочаної продукції, яка має значний термін придатності (для горілок - не менше 24 місяців), особливий вплив має вміст силікатів і фосфатів у підготовленій воді. Силікати, як знаходяться у колоїдному стані, адсорбують на своїй поверхні барвні речовини напоїв і під час зберігання колоїди осідають на стінках пляшок у вигляді осаду. Солі жорсткості, які взаємодіють із силікатами та фосфатами є причиною появи осадів в лікєро-горілочаній продукції. Фосфати у кислому та слабоекислому середовищі надають горілкам і горілкам особливим кислого смаку, у слаболужному та лужному — мильного присмаку та утворюють осадид [251, 252].

Під час виробництва лікєро-горілочаної продукції токсичні домішки потрапляють із водою, рослинною і плодово-ягідною сировиною, яку використовують у приготуванні морсів, настоїв та екстрактів спиртових.

Свинець та його солі є помірно токсичними сполуками, а за органолептичними показниками спостерігається металевий присмак у воді за вмісту понад 0,03 мг/дм³ [251, 252].

Мідь та її сполуки надають воді підготовленій неприємного терпкого присмаку, збільшує її забарвленість та зменшує прозорість [251, 252].

Алюміній у воді підготовленій може знаходитись у вигляд сульфатів та гідратованих алюмосилікатів, що збільшують каламутність готової продукції та утворюють осадид в ній [251, 252].

Таким чином катіонно-аніонний склад підготовленої води має істотне значення на дегустаційну оцінку та стабільність горілок та лікєро-горілочаних напоїв.

У зв'язку з цим виникло питання та проведено дослідження щодо гранично-допустимих концентрацій мікродомішок, підвищений вміст яких сприяє утворенню вищевказаних осадів.

Було встановлено, що найвищу стійкість (до 60 місяців) та смак (4 бали) мають:

➤ горілки міцністю 25,0–56,0 % за загальної жорсткості підготовленої води менше ніж 0,1 моль/м³;

➤ при внесенні у лікєро-горілочаний напій лимонної та винної кислот за загальної жорсткості підготовленої води понад $0,1 \text{ моль/м}^3$ спостерігається випадання осаду виннокислого та лимоннокислого кальцію;

➤ під час внесення в купаж лікєро-горілочаних напоїв соків плодово-ягідних спиртованих, спиртових морсів і екстрактів плодово-ягідних, настоїв спиртових на основі рослинної сировини за жорсткості підготовленої води понад $0,1 \text{ моль/м}^3$ спостерігалось утворення осадів у складі якого було виявлено пектати кальцію і магнію, терпенові сполуки у кількості, яка була пропорційна значенню жорсткості.

Встановлено, що вміст сульфатів у воді підготовлєній не може перевищувати 80 мг/дм^3 за загальної твердості води — $0,1 \text{ моль/м}^3$. Найвищу стійкість 55–72 місяці мають горілки міцністю 40–56 % за вмісту сульфатів не більше, ніж $40\text{--}50 \text{ мг/дм}^3$. У разі збільшення значення жорсткості води підготовленої понад $0,1 \text{ моль/м}^3$ спостерігається випадання осаду сульфату кальцію і зменшення стійкості лікєро-горілочаної продукції..

Найвищу дегустаційну оцінку 9,7–9,8 бали мають горілки, приготовлені на основі спирту етилового ректифікованого сорту Пшенична сльоза, Люкс та Екстра та води підготовленої з вмістом сульфатів не більше $30\text{--}40 \text{ мг/дм}^3$. Для горілок, приготовлєних на основі спирту етилового ректифікованого сорту Вищої очистки зернового та із мєляси, підготовленої води з вмістом сульфатів $50\text{--}80 \text{ мг/дм}^3$ найвища дегустаційна оцінка становить 9,6–9,7 бали.

Встановлено, що за загальної лужності води підготовленої менше ніж $2,0 \text{ моль/м}^3$ стійкість горілок і горілок особливих становить не менше 60 місяців, настоянок — не менше 24 місяців, слабоалкогольних напоїв — не менше 12 місяців. Зі збільшенням лужності підготовленої води від $2,0$ до $4,0 \text{ моль/м}^3$ зменшується стійкість до 3–6 місяців при цьому спостерігається випадання осадів.

Дегустаційна оцінка підвищується на $0,1\text{--}0,2$ бали під час виготовлення горілок і горілок особливих на основі спирту етилового ректифікованого на основі крохмалєвмісної сировини сорту:

- «Пшенична сльоза», «Люкс» і «Екстра» за лужності підготовленої води 0,5–1,5 моль/м³,
- «Вищої очистки» за лужності 2,0–3,5 моль/м³.

Встановлено, що за вмісту хлоридів у підготовленій воді понад 50,0 мг/дм³ відчувається неприємний солонкуватий присмак, а за масової концентрації менше ніж 0,5 мг/дм³ — немає смаку. Найвищу дегустаційну оцінку 9,7–9,8 бали мають горілки, приготовлені на зерновому спирті сорту:

- «Пшенична сльоза», «Люкс» та «Екстра» за вмісту хлоридів у підготовленій воді 20,0–60,0 мг/дм³,
- «Вищої очистки» за вмісту хлоридів у підготовленій воді 40,0–80,0 мг/дм³.

Лікero-горілчані, в т.ч. слабоалкогольні напої мають найвищу дегустаційну оцінку 9,65–9,8 бали за вмісту хлоридів у підготовленій воді 0,5–80,0 мг/дм³.

Середнє збільшення масової концентрації альдегідів у перерахунку на оцтовий у водно-спиртової суміші становить не більше 0,2 мг/дм³ б.с. унаслідок окислення спирту домішками заліза та марганцю за їх вмісту менше 0,05 мг/дм³ та алюмінію менше 0,1 мг/дм³. У разі збільшення вмісту заліза, марганцю і алюмінію понад вказаний, середній приріст масової концентрації альдегідів у водно-спиртовій суміші збільшується у 2...8 разів, що негативно впливає на якість та органолептичну оцінку горілок та горілок особливих, надаючи їм пекучості та різкості.

За вмісту заліза, марганцю менше 0,05 мг/дм³, алюмінію — 0,10 мг/дм³ прозорість лікero-горілчаної продукції залишається стабільною та становить 99–100 %, що відповідає вимогам чинного виробничого технологічного регламенту. У разі підвищення вмісту заліза, марганцю і алюмінію понад вказаний прозорість горілок та лікero-горілчаних напоїв погіршується на 8–15 %, негативно впливає на зовнішній вигляд та не відповідає встановленим чинному стандартизованому значенню — не більше 0,005 одиниць оптичної густини.

При перевищенні вмісту заліза і марганцю понад $0,05 \text{ мг/дм}^3$ і алюмінію понад $0,10 \text{ мг/дм}^3$ смак горілок погіршується на $0,1\text{--}0,5$ бали, а прогнозована стійкість готової продукції зменшується у $1,5\text{--}3$ рази.

На якість лікєро-горілочної продукції впливають присутні у воді підготовлєній продукти розкладання органічних і легкоокислюючих неорганічних домішок, кількість яких оцінюється показником перманганатної окиснюваності. Визначено, що зі збільшенням значення перманганатної окиснюваності понад $2 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ погіршується прозорість (на $2\text{--}10\%$), смак та запах (на $0,2\text{--}0,5$ бали) води підготовленої та водно-спиртової суміші, а на стінках пляшок з напоями утворювалась колоїдна плівка, викликана наявністю гумінових речовин.

Досліджено вплив перманганатної окиснюваності води підготовленої на приріст масової концентрації альдегідів та зміну окислюваності водно-спиртової суміші протягом строку придатності до зберігання для горілок. Визначено, що масова концентрація альдегідів у перерахунку на оцтовий водно-спиртової суміші збільшується зі збільшенням значення перманганатної окиснюваності води підготовленої: за окислюваності $0,5\text{--}2,0 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ середній приріст становить менше $0,5 \text{ мг/дм}^3$ б.с., за окислюваності більше $2 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ середній приріст становить $0,7\text{--}1,5 \text{ мг/дм}^3$ б.с., що погіршує якість готової продукції.

Показано, що окислюваність водно-спиртової суміші, приготованої на воді підготовлєній з окиснюваністю понад $2 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$, зменшувалась на $0,5\text{--}3$ хв. на $1 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$.

Таблиця 1.

Середній приріст масової концентрації альдегідів та середнє зменшення окислюваності водно-спиртової суміші протягом гарантійного строку зберігання від перманганатної окиснюваності води ідготовленої

Значення показника, одиниця виміру	Значення перманганатної окиснюваності води підготовленої, мг $O_2/дм^3$					
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Середній приріст масової концентрації альдегідів у перерахунку на оцтовий альдегід, мг/дм ³ б.с.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,8	1,5
Середнє зменшення показника окислюваності ВСС за температури 20° С, хв.	0,2	0,5	0,7	1,0	1,7	3,0

Встановлено, що водно-спиртові суміші, приготовлені на підготовленій воді з окиснюваністю понад 2 мг $O_2/дм^3$, мають меншу стійкість у 1,5–2 рази, а дегустаційну оцінку на 0,2–0,4 бали.

Встановлено, що за масової концентрації нітратів у підготовленій воді понад 5,0 мг/дм³ та аміаку понад 0,1 мг/дм³ дегустаційна оцінка водно-спиртової суміші погіршується на 0,1–0,15 бали; прозорість — на 3–10%, стійкість зменшується у 1,5–2 рази.

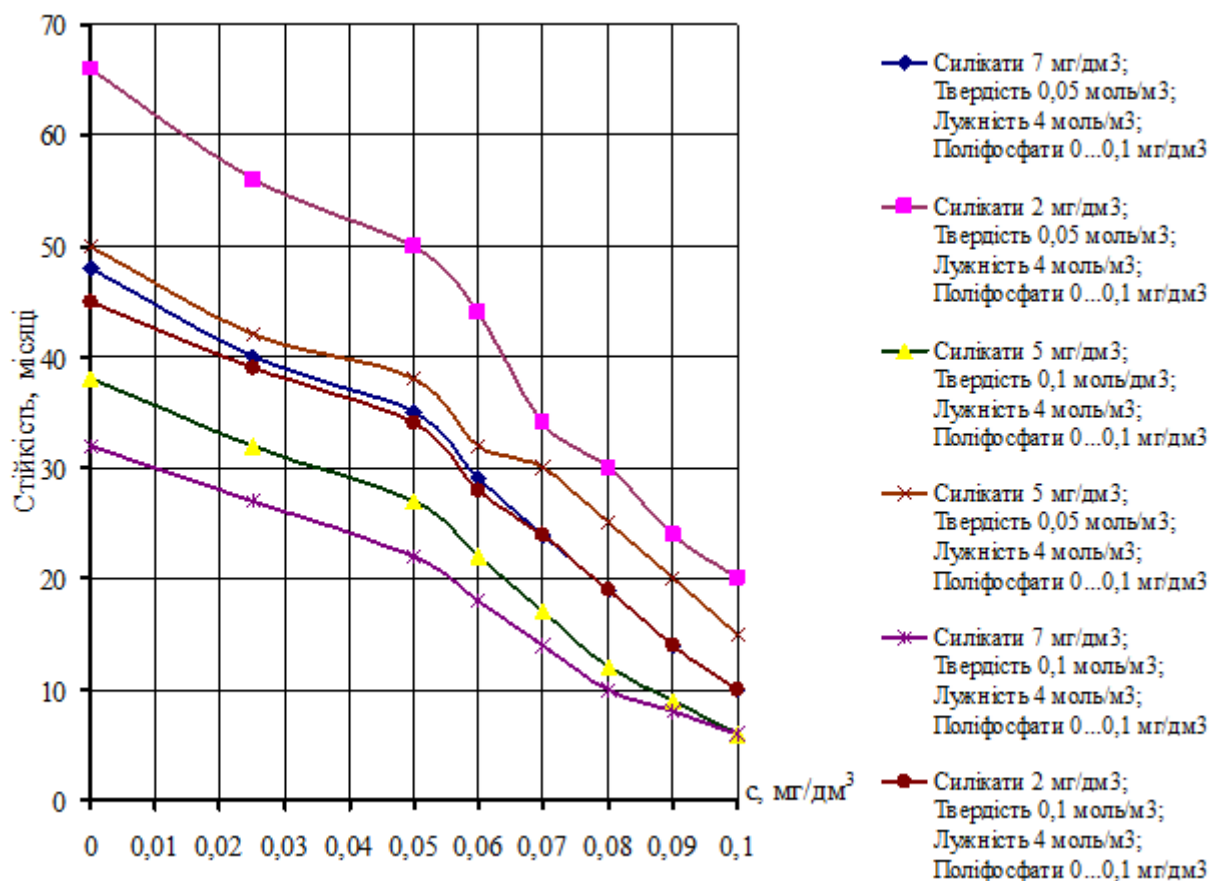
Поява осадів та помутніть у лікєро-горілочаній продукції виникає за різних причин, в тому числі внаслідок порушення в алкогольному середовищі співвідношення солей, що містяться у воді підготовленій. Ці солі можуть реагувати з кислотами та лугами, які входять, як інгредієнт, до складу купажу лікєро-горілочаного напою. Інгредієнти та підготовлена вода з високим вмістом натрію мають агресивний характер до споживчої тари, у яку здійснюється розлив готової продукції, при цьому проходить активна взаємодія між склом або порцеляною споживчого посуду і після 2–5 місяців спостерігається випадання

осаду. Кремнієва кислота реагує з лужними іонами води, з утворенням силікату натрію, який погано розчинний у водно-спиртовій суміші та випадає у вигляді пластівцевого, голчастого, пластівцево-творожистого, скловидного осаду, безбарвного з металевим блиском, білого та коричневого кольору. За водневого показника підготовленої води рН 6,5–8 усі види кремнієвої кислоти утворюють колоїдні розчини. Силікати кальцію, магнію, алюмінію є малорозчинними у воді і кремнієва кислота, знаходяться, в основному, у вигляді колоїдів або суспензій, а за значення водневого показника рН понад 8,0 є в істинно розчинному стані (HSiO_3^-), якщо твердість води є незначною.

Для збільшення строку придатності горілок та горілок особливих, ніж встановлений ДСТУ 4256:2003 граничний вміст силікатів у воді підготовленій не може перевищувати 5,0 мг/дм³ за загальної жорсткості 0,1 моль/м³, причому загальна лужність не повинна перевищувати 2 моль/м³.

Під час зберігання горілок та горілок особливих, приготовлених на основі води підготовленої з загальною лужністю понад 4,0 моль/м³ та вмістом поліфосфатів і ортофосфатів 0,05 мг/дм³ спостерігався приріст вмісту силікатів у розчині понад два рази з наступним відкладанням осаду на внутрішній поверхні скляної тари та утворенням кільця на межі наливу.

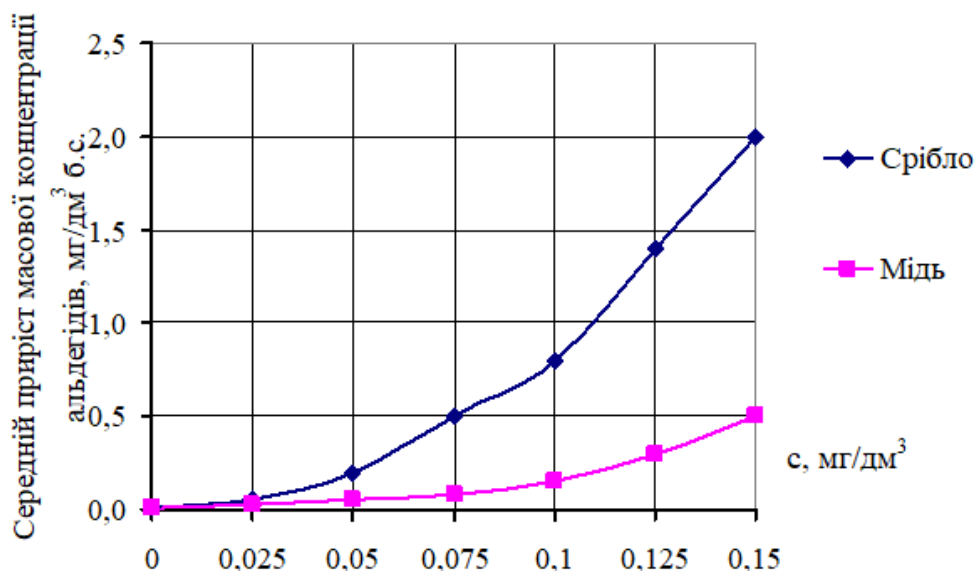
Встановлено (малюнок 1), що стійкість становила 60–75 місяців для водно-спиртової суміші міцністю 37,5–56%, приготовленій на основі води підготовленої з вмістом полі- та ортофосфатів 0,05 мг/дм³ та жорсткістю до 0,1 ммоль/дм³. Збільшення жорсткості підготовленої води понад 0,1 моль/м³ та вмісті полі- та ортофосфатів понад 0,05 мг/дм³ стійкість горілок та лікеро-горілчаних напоїв зменшується більш ніж у два рази. Виявлено, що стійкість горілок та горілок особливих міцністю 37,5–56%, приготовлених на підготовленій воді з вмістом поліфосфатів, ортофосфатів 0,05 мг/дм³ та силікатів менше 5,0 мг/дм³ становила 48–56 місяців, що в 2–2,3 рази перевищує строк придатності встановлений чинним національним стандартом.



Малюнок 1. Залежність стійкості ВСС, міцністю 40% від твердості, лужності, вмісту поліфосфатів та сіликатів у воді підготовленій

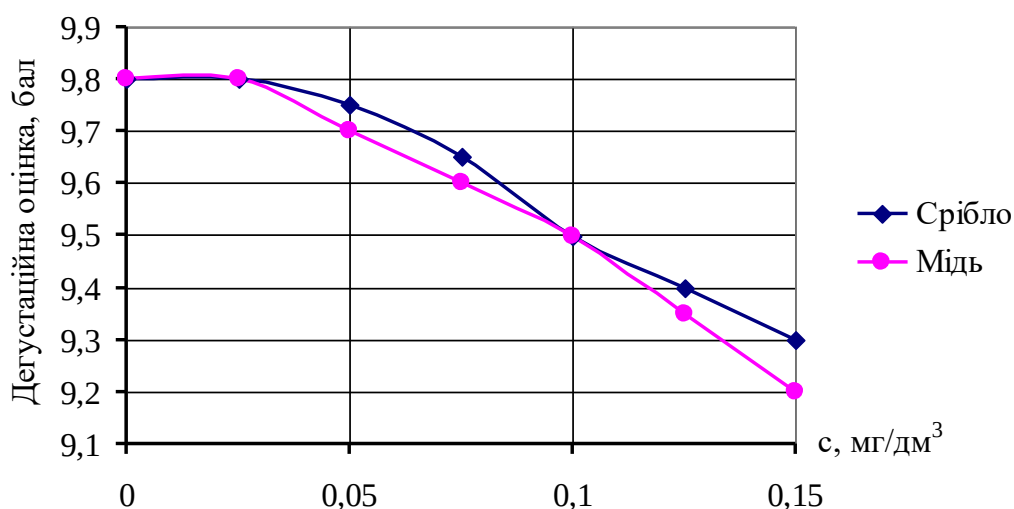
Для інтенсифікації адсорбційних та окисно-відновних процесів на лікеро-горілчаних заводах в системах водоготування застосовують сорбційний метод за допомогою активного вугілля, імпрегнованого сріблом та метод знезараження іонаторами. Специфічна хімічна властивість срібла — здатність легко утворювати колоїдний розчин при відновленні іонів срібла або при його диспергуванні із компактного металу. Золі срібла забарвлені від фіолетового до оранжевого кольору в залежності від розміру часток металу та способу одержання золю. Залишкова кількість срібла, яка може мігрувати у воду підготовлену під час застосування цих методів може становити 0,01–0,1 мг/дм³.

Встановлено (малюнок 2), що за масової концентрації срібла у воді підготовленій менше ніж 0,05 мг/дм³ і міді менше ніж 0,1 мг/дм³ спостерігається найменший приріст у водно-спиртовій суміші масової концентрації альдегідів у перерахунку на оцтовий, який не перевищує 0,5 мг/дм³ б.с.



Малюнок 2. Залежність середнього приросту масової концентрації альдегідів (у перерахунку на оцтовий) протягом строку придатності горілки від вмісту срібла, міді у підготовленій воді

У разі збільшення вмісту срібла і міді у підготовленій воді спостерігається збільшення середнього приросту у водно-спиртовій суміші масової концентрації альдегідів у перерахунку на оцтовий в безводному спирту — понад 2 рази, при цьому прозорість зменшується на 3–5 % та 8–10 % відповідно, а дегустаційна оцінка погіршується на 0,3–0,5 бали (малюнок 3).



Малюнок 3. Вплив вмісту срібла або міді у підготовленій воді на дегустаційну оцінку ВСС міцністю 40%

Встановлено, що (табл. 2) застосування води підготовленої з визначеними раціональними показниками (дослід) підвищує дегустаційну оцінку на 0,2–0,3 бали, стійкість горілок, приготовлених на спирті етиловому ректифікованому сорту «Люкс» у 3 рази, на спирті сорту «Вищої очистки» — у 2 рази.

Таблиця 2

Вплив води підготовленої на якість та стійкість горілок, приготованих на основі різних сортів спирту етилового ректифікованого

Показник згідно з ДСТУ 4256:2003 та одиниця виміру	Значення показника для горілок, приготованих зі спирту сорту					
	«Люкс»			«Вищої очистки»		
	вимоги ДСТУ 4256	конт- рольної	дослідної	вимоги ДСТУ 4256	контроль- ної	дослід- ної
1	2	3	4	5	6	7
Прозорість, %	-	95	100	-	95	100
Дегустаційна оцінка, бал	-	9,6	9,9	-	9,6	9,8
Міцність, %	40	40	40	40	40	40
Об'єм соляної кислоти $c(\text{HCl})=0,1 \text{ моль/дм}^3$, витрачений на титрування 100 см^3 горілки, см^3	не більше 3,5	2,4	1,0	не більше 3,5	2,4	2,4
Об'ємна частка метилового спирту, в перерахунку на безводний спирт, %	не більше 0,01	0,005	0,005	не більше 0,03	0,005	0,005
Масова концентрація в безводному спирті, мг/дм^3						
альдегідів в перерахунку на оцтовий	не більше 4,0	3,3	2,5	не більше 8,0	6,5	5,2
естерів в перерахунку на оцтовоетиловий естер	не більше 2,0	1,3	0,8	не більше 5,0	2,2	1,2

Закінчення таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7
сивушного масла в перерахунку на суміш (1:1) ізоамілового і ізобутилового спиртів	не більше 2,0	1,0	1,0	не більше 4,0	1,5	1,5
Вміст у перерахунку на воду, мг/дм ³						
кальцію	-	0,9	0,5	-	1,8	1,7
магнію	-	0,7	0,5	-	1,6	1,7
силікатів	-	6,5	5,0	-	7,0	5,0
фосфатів	-	0,08	0,05	-	0,1	0,05
хлоридів	-	80	28	-	80	65
сульфатів	-	95	50	-	92	78
нітратів	-	39	5,0	-	39	5,0
нітритів	-	1,9	0,1	-	1,9	0,1
аміаку	-	0,3	0,1	-	0,3	0,1
заліза	-	0,09	0,05	-	0,09	0,05
марганцю	-	0,09	0,05	-	0,09	0,05
Прогнозована стійкість, місяці	24	24	60	24	24	48

Встановлено, що показник прозорості для слабоалкогольних напоїв покращується на 7%, лікєро-горілочаних – на 4% та горілок на 5% (табл. 2, 3).

Таблиця 3.

Вплив підготовленої води на органолептичні, фізико-хімічні показники та стійкість слабоалкогольного напою та лікєро-горілочаного напою

Показник згідно з ДСТУ 4257:2003, ДСТУ 4258:2003, одиниця виміру	Значення показника для слабоалкогольного напою		Значення показника для лікєро-горілочаного напою	
	контрольного	дослідного	контрольного	дослідного
1	2	3	4	5
Прозорість, %	93	100	96	100
Дегустаційна оцінка, бал	9,6	9,8	9,6	9,8
Міцність, %	5	5	40	40
Масова концентрація загального екстракту, г/100 см ³	9,20	9,20	3,3	3,3

Закінчення таблиці 3

1	2	3	4	5
Масова концентрація кислот у перерахунку на лимонну кислоту, г/100 см ³	0,10	0,10	0,10	0,10
Вміст у перерахунку на воду, мг/дм ³ :				
кальцію	1,8	1,7	1,8	1,7
магнію	1,6	1,7	1,6	1,7
силікатів	7,0	5,0	7,0	5,0
ортофосфатів	0,1	0,05	0,1	0,05
поліфосфатів	0,1	0,05	0,1	0,05
хлоридів	80	80	80	80
сульфатів	100	100	100	100
нітратів	40	5	40	5
нітритів	2	0,1	2	0,1
аміаку	0,2	0,1	0,2	0,1
заліза	0,1	0,05	0,1	0,05
марганцю	0,1	0,05	0,1	0,05
Прогнозована стійкість, місяці	9	18	6	12

Встановлено (табл. 3), що застосування води підготовленої з визначеними раціональними показниками (дослід) підвищує дегустаційну оцінку лікєро-горілочаних напоїв на 0,2 бали, і їх стійкість, в тому числі слабоалкогольних у 2 рази.

Вода підготовлена, що відповідає встановленим вимогам, дозволяє зберегти стабільність лікєро-горілочної продукції під час їх тривалого зберігання, що є важливим, оскільки в нових редакціях ДСТУ 4256 «Горілки і горілки особливі. Технічні умови», ДСТУ 4257 «Напої лікєро-горілочані. Технічні умови», ДСТУ 4258 «Напої слабоалкогольні. Загальні технічні умови» строк придатності горілок і горілок особливих встановлює виробник (розробник рецептури) і зазначає в рецептурах або технологічних інструкціях на виробництво горілок, горілок особливих та лікєро-горілочаних, в тому числі слабоалкогольних. Строк придатності лікєро-горілочної продукції не повинен перевищувати її прогнозовану стійкість.

Виробники, виготовляючи готову продукцію, під час техно-хімічного контролю не обмежуються визначенням фізико-хімічних показників якості, а приділяють значну увагу сенсорному оцінюванню сировини (підготовленої води, спирту етилового ректифікованого), напівфабрикатів та інших інгредієнтів. Конкурентноспроможною може бути тільки та лікєро-горілочана продукція, що має високими дегустаційні характеристики, бо саме так її оцінює споживач.

Окрім води підготовленої іншою важливою сировиною під час виробництва лікєро-горілочаної продукції є спирт етиловий ректифікований. Від його мікрокомпонентного складу та дегустаційної оцінки залежить якість готової продукції лікєро-горілочаного виробництва.

Ректифікація спирту є важливою кінцевою стадією отримання спирту етилового ректифікованого. Складність цього процесу обумовлена складом дозрілої бражки, яка являє собою багатофазну і багатокомпонентну систему. Її основу складає водно-спиртовий розчин об'ємною часткою спирту 9–15% і супутніх йому летких мікродомішок. Крім того, в бражці містяться зважені частки лушпиння дробини, дріжджові клітини і колоїди, а також розчинені речовини: незброджений цукор, декстрини, амінокислоти і азотисті речовини, клітковина, мінеральні солі. Під час перегонки в дистилят переходять леткі домішки, що впливають на перегонку і ректифікацію спирту [251, 253, 255].

Склад домішок етилового спирту дуже різноманітний і складний. Згідно з дослідженнями, в спирті етиловому, отриманому із різної сировини, знайдено понад 400–600 домішок, із них, за поєднання методів газової хроматографії, ІК-спектроскопії з Фур'є-перетворенням та мас-спектроскопії, ідентифіковано лише біля 10 % сполучень [253].

Природа мікродомішок є різноманітною. Домішки етилового спирту утворюються під час бродіння, в процесі хімічних перетворень під час теплової обробки сировини (метанол, фурфурол) або під час перегонки, ректифікації і зберіганні (ацеталі, кротоновий альдегід, деякі естери). Більша частина домішок утворюється під час бродіння, що пов'язано із життєдіяльністю дріжджів і

мікроорганізмів-контамінантів. Це, перш за все, вищі насичені спирти: пропіловий, ізобутиловий, ізоаміловий та інші, а також кислоти, ефіри, альдегіди, діацетил, ацетон. Причиною утворення деяких домішок, таких як ізопропіловий спирт, кротоновий альдегід і етилбутират, є інфікованість сировини маслянокислими бактеріями [253-257]

На сьогодні в горілках ідентифіковано біля 280 мікрокомпонентів, природа яких є різною. Частина мікродомішок утворюється під час теплової обробки сировини (спирт метиловий); під час перегонки та ректифікації спирту, його зберіганні (ацеталі, кротоновий альдегід, естери). На сьогодні уточнено природу багатьох мікродомішок спирту. Переважна більшість мікрокомпонентів (по Ж. Рібейро-Гайону) утворюється в збродженому середовищі як метаболіти дріжджів [253-257].

Органічні домішки, що є супутніми етиловому спирту, зазвичай поділяють на групи відповідно до їх хімічної природи (спирти, кислоти, альдегіди, естери, азотисті та сірковмісні сполуки), а також їх розподілу під час ректифікації (головні, проміжні, хвостові домішки) [253-256].

Ароматичні мікрокомпоненти у спиртних напоях формують характерні сенсорні властивості, за якими дегустатори знаходять відмінності в ароматах (букетах). До них відносяться побічні продукти: вищі спирти, жирні кислоти, естери, альдегіди, діацетил і ацетон та інші.

Утворення вищих спиртів пов'язане з ростом дріжджів, накопиченням їх біомаси (синтезом амінокислот) та тривалістю бродіння. Якісний склад спиртів залежить від виду та ізотонічного складу дріжджів, при цьому різні штами дріжджів утворюють різні кількості та співвідношення вищих спиртів [253, 257, 258].

Утворення побічних продуктів залежить від складу середовища, вмісту азоту та вуглецю, умов культивування дріжджів та їх генетичних особливостей. Якщо зміни у середовищі призводять до часткового інгібування ферментативної активності дріжджів, у середовищі накопичуються проміжні продукти, які у

циклі спиртового бродіння є попередниками сивушних спиртів та інших летких мікродомішок [251, 253].

Під час виробництва спирту етилового з цукровмісної сировини на склад та вихід сивушного масла впливає зміна складу меляси, а також добавок мінерального азотного живлення. Склад сивушного масла змінюється в залежності від виду та якості сировини, що переробляється на спирт, виду дріжджів та технологічних умов зброджування.

Вищі спирти є побічними продуктами спиртового бродіння, причому найбільша кількість мікрокомпонентів сивушного масла накопичується під час переробки дефектної зернової сировини. Неприємні задушливі та різкі сивушні запахи мають бутиловий, ізобутиловий та ізоамілові спирти. Ізопропіловий та пропіловий спирти в розбавлених розчинах мають слабкі масляно-квіткові тони або з відтінком сірчаного ефіру без особливої пекучості у смаку. У спирті етиловому ректифікованому та горілках ці мікродомішки мають мало відчутні тони, навіть за порівняно високих концентрацій 0,5–1,0 г/дм³ б.с. [251, 253].

До спиртових мікрокомпонентів дистилятів відноситься також метиловий спирт. У середньому його концентрація в продуктах перегонки перерахунку на безводний спирт становить 0,05–0,5% (іноді до 1,2%). Метанол практично не впливає на органолептичні показники готової продукції, але має дуже високу токсичність [251, 253-256].

Метиловий спирт є характерною домішкою етилового спирту, виробленого із рослинної сировини. Метиловий спирт утворюється, переважно, під час теплової обробки сировини в результаті термічного та біохімічного розщеплення пектинових речовин з утворенням метанолу та пектинової кислоти. Незначна його частина утворюється під час спиртового бродіння у процесі водно-теплової обробки сировини внаслідок термічного та біохімічного розщеплення пектинових речовин. Згідно з ДСТУ 4221 «Спирт етиловий ректифікований. Технічні умови» у спирті етиловому ректифікованому найвищої якості «Пшенична сльоза» регламентовано об'ємну частку метанолу - 0,005 %. В Чехії, Словаччині, Фінляндії, Німеччині і Франції виготовляють

спирт етиловий ректифікований, який зовсім не містить метанолу або його концентрація становить 5,0-50,0 мг/дм³ б.с. [253, 257]

Синтез жирних кислот пов'язаний з азотним обміном, синтезом амінокислот, розмноженням та зростанням дріжджових клітин.

Ідентифіковано понад 20 різних кислот. Встановлено, що спирт етиловий із зернової сировини та дистиляти із зернової і плодово-ягідної сировини містять від 100 мг/дм³ б.с. до 800 мг/дм³ б.с. летких кислот, у найбільшій кількості оцтову кислоту — до 95% від їх загального вмісту. Висококиплячі та малолеткі компоненти (капронова, енантова, каприлова кислоти) при задовільній ректифікації не повинні потрапляти в спирт ректифікований [251, 253, 255].

Леткі кислоти (оцтова, масляна, ізомасляна, пропіонова, валеріанова та ін.) є продуктами життєдіяльності дріжджів, а також мікроорганізмів що інфікують бражку. Чим вища культура виробництва, тим менше кислот міститься у зрілій бражці. Навіть незначна кількість цих сполук у готовому продукті різко погіршує його дегустаційну оцінку: пропіонова кислота надає спирту гіркоту; масляна, ізомасляна та валеріанова — запах поту і тривалий неприємний «післясмак» [251, 255].

Естери (етилацетат, пропіловий ефір ізомасляної кислоти, ізобутиловий ефір масляної кислоти та ін.) є продуктами взаємодії спиртів і кислот в бражці. Ці сполуки утворюються на стадіях бродіння, дріжджогенерації, брагоректифікації і надають спирту етиловому невластивого йому фруктового або квіткового запаху.

Естери це переважно продукти ферментативних процесів дріжджів. Підвищення концентрації вихідного сусла та температури зброджування збільшує накопичення естерів. Їх утворенню сприяє прискорення зброджування за рахунок безперервності потоку, перемішування та аерації сусла, хоча збільшення засівних дріжджів зменшує утворення етилацетату.

Група естерів є найбільшою і належить до ароматичних речовин напоїв, формує їх смак і запах. В зразках епюрату було ідентифіковано естери масляної

та валеріанової кислот; в ректифікованому спирті виявлено естери оцтової, пропіонової, масляної, валеріанової, капронової, енантової та каприлової кислот.

З усіх естерів у найбільшій кількості міститься оцтово-етиловий естер. При загальному вмісті естерів у спирті-сирці від 180 мг/дм³ б.с. до 650 мг/дм³ б.с., частка оцтовоетилового естеру становить від 10% до 85%, ізоамілпропіонату та ізопропілвалеріату — від 5% до 80%. Інші естери виявлені в кількостях, які впливають на смак спирту-сирцю, продуктів ректифікації, а також спирту етилового ректифікованого [251, 253, 256].

Порівняння вмісту домішок у спирті-сирці та дистилятах зернових і плодово-ягідних вказує на майже однакову кількість естерів у перерахунку на безводний спирт. Серед естерів переважає етиловий естер оцтової кислоти — понад 90%. Вміст інших естерів не перевищує 0,2–0,5% загальної суми летких мікродомішок [253].

Кількість метилформіату, пропілпропіонату, етілізовалеріату, гексилацетату в загальній сумі ефірів становить соті частки відсотка і вони не можуть самотійно впливати на аналітичні чи дегустаційні показники напоїв чи дистилятів.

Естери оцтової та масляної кислот не найкращим чином впливають на дегустаційну оцінку етилового спирту. В зразках спирту етилового ректифікованого сорту «Пшенична сльоза» та «Люкс» виявлено слідові кількості етилацетату, етилпропіонату, а також діетилового етеру. Для спиртів з незадовільною органолептичною оцінкою характерна така мікродомішка, як етилбутират [257].

Альдегіди утворюються на різних стадіях виробництва етилового спирту: під час бродіння, водно-теплової обробки сировини, ректифікації. Серед альдегідів оцтовий альдегід складає близько 90 % та більше від їх загальної кількості. Оцтовий альдегід — продукт окисновідновної стадії бродіння, яка передує утворенню етилового спирту. Під час бродіння утворюється до 12-ти альдегідів, які містять від 2-х до 12-ти атомів вуглецю [256, 257].

Майже всі альдегіди надають спирту етиловому пекучість і терпкість. Присутність оцтового альдегіду у спирті етиловому ректифікованому супроводжується різким неприємним запахом, пропіонового — задушливим, масляного та ізовалеріанового — гострим фруктовим.

При переробці доброякісної бражки у спирті-сирці найбільше оцтового альдегіду, при використанні дефектної сировини в готовій продукції можуть з'явитися ненасичені сполуки: кротоновий альдегід і акролеїн, діацетил, що характеризуються особливо неприємним запахом і пекучим смаком. Акролеїн за хімічним впливом дуже активний і легко полімеризується з утворенням гірких смол. Діацетил є характерною домішкою спирту з меляси. Його присутністю пояснюють неприємний запах і смак спирту [255-257].

У збродженому суслі вміст оцтового альдегіду становить 160–300 мг/дм³ б.с. Концентрація інших альдегідів невелика. При тепловій обробці крохмалевмісної сировини акролеїн не утворюється, однак при переробці інфікованої маси без термостерилізації спостерігають його утворення. Кротоновий альдегід виявляють в дистилятах, готових напоях і ймовірним джерелом цієї шкідливої домішки є так звана кротонова конденсація оцтового альдегіду. Ацеталі було ідентифіковано в спирті ректифікованому із меляси низької якості [254-257].

Карбонові кислоти утворюються в аеробних умовах бродіння із піровиноградної кислоти. Карбонові кислоти є хвостовими домішками і в кількості 89-92 % виводяться із брагоректифікаційної установки з бардою і лютером, 1% – з головною фракцією і 0,1-0,3 % – з ректифікованим спиртом [256, 257].

З карбонових сполук необхідно відзначити діацетил та ацетоїн. Обидві сполуки відносяться до продуктів метаболізму дріжджів. Вони впливають на якість та органолептичні оцінки напоїв, є реакційноактивними та сприяють новоутворенню мікродомішок спирту.

У спирті-сирці було виявлено наявність піридину та основ піридину та піразину. Для полегшення процесу очищення спирту ректифікованого від

піридину і піразину сивушні фракції переробляють в окремій колоні, не допускаючи повернення промивних вод в колону ректифікації [253-256].

У спирті етиловому із картоплі та жита виявлено 2,5-диметилпіразин та 2-метилпіразин, із м'яса — із основ піразину переважає триметилпіразин.

У збродженому суслі та дистилятах присутні сірковмісні сполуки — сірководень, меркаптани та тіоальдегіди. Під час збродження зернового суслу утворення сірковмісних метаболітів є обмеженим. У м'ясному суслі вміст сірководню та меркаптанів є більшим. Значні кількості сірки виявлено в дистилятах, отриманих за несприятливої технології внаслідок гнильного розпаду білків сировини та дріжджів. Джерелом тіоальдегідів є сировина (м'яса, соки та сиропи), в якій містяться продукти сульфатації. Леткі сірчисті сполуки присутні у продуктах розварювання зерна. Основними мікрокомпонентами є сірководень, диметилсульфід; оксид сірки — виявлено в межах чутливості визначання [253-256].

У бражному дистиляті м'ясного спирту в перерахунку на сірку концентрація мікродомішок становить 1,5–2,5 мг/дм³ б.с.. Значна частина сірчистих сполук видаляється з бражки з вуглекислим газом та окиснюється. Важливу роль відіграють оксиди міді та заліза, які зв'язують сірку у нелеткі сполуки і таким чином виводять із дистилятів. До цього часу застосування міді для перегінної апаратури пов'язують із її активною роллю у очищенні дистиляту від сірки. Сірководень та меркаптани мають сильний та неприємний запах. Метилмеркаптан $\text{CH}_3\text{-SH}$ може бути виявлений запахом у концентрації 2–10⁻⁹ мг/дм³ б.с., тому сірчисті сполуки погіршують дегустаційну оцінку напоїв і їх необхідно видаляти із сировини та бражки [253-256].

Більша частина сірчистих сполук виводиться із брагоректифікаційної установки з лютерною водою та сивушним маслом. В ректифікованому спирті міститься невелика кількість сірковмісних сполук від 0,002 мг/дм³ до 0,008 мг/дм³ у перерахунку на безводний спирт. Проте вони значно знижують загальну органолептичну оцінку спирту етилового ректифікованого. Сірковмісні сполуки

по можливості максимально необхідно видаляти із сировини (меяси) та бражки в процесі брагоректифікації [253, 257].

Азотисті сполуки у спирті та дистилятах представлені переважно аміаком та амінами. Аміак є продуктом розкладання азотовмісних органічних компонентів бражки, крім того, може бути внесений у готовий продукт з парою, що надходить на обігрів колон ректифікації.

Аміни жирного ряду є алкільними похідними аміаку і подібно до нього є сильними основами. Присутність азотовмісних речовин у готовій продукції знижує її дегустаційні показники (запах триметиламіну та аміаку відчувається у спирті при концентраціях 0,01 мг/дм³ б.с., а за концентрації 0,1 мг/дм³ б.с. спирт має різко виражений гнильний запах і неприємний в'язкий терпкий смак) [253-256].

У деяких зразках спирту етилового ректифікованого було знайдено аміноспирти, бутиламін, діетиламін і аміак. Як і аміни, аміноспирти мають сильні основні властивості і здатні вступати в багато реакцій. У продуктах перегонки (спирті-сирці та бражному дистиляті) вміст азотистих сполук становив від 0,4 мг/дм³ б.с. до 4,5 мг/дм³ б.с. При цьому проби із вмістом азоту менше 0,4 мг/дм³ б.с. мали задовільні дегустаційні оцінки за смаком та запахом, а при вмісті понад 0,7 мг/дм³ б.с. відчувався неприємний запах.

Велика частина азотистих домішок є хвостовими з невисокою леткістю і виділяються з сивушним маслом, 10–15% азотистих домішок представлені легкокиплячими домішками.

Визначення фізико-хімічних показників спирту етилового ректифікованого, дистилятів із зернової та цукровмісної сировини, алкогольних напоїв тощо має відмінності від визначення мікродомішок у готовій продукції. У спирті етиловому ректифікованому відсутні компоненти, особливо нелеткі, які характерні для продукції виноробної та пивоварної галузі (вуглеводів, органічних кислот, поліфенолів, антоціанів, вітамінів, пептидів та ін.), але присутні мікродомішки, що потрапляють в кінцевий продукт з вихідної сировини або під впливом технологічного процесу.

Склад і концентрація мікродомішок спирту визначаються багатьма факторами. Більшість цих мікрокомпонентів є побічними продуктами ферментативного бродіння (альдегіди, вищі спирти, карбонові кислоти) або утворюються в результаті вторинних реакцій на стадіях розварювання зернової сировини (метанол, альдегіди, терпени), брагоректифікації (альдоли, альдегіди, кетони, складні ефіри, фурани, поліфункціональні сполуки та ін.), зберігання готової продукції (альдегіди, кетони, естери, поліфункціональні сполуки), ряд контамінантів вноситься у виробничий цикл з неякісною сировиною, допоміжними матеріалами, парою і технологічною водою (азотисті і сірчисті речовини, неорганічні солі та ін.) [260].

Домішки, навіть у мікрокількостях, здатні впливати на дегустаційні показники алкогольної продукції. Майже всі альдегіди надають спирту та напоям терпкість, в'язкість та пекучість у смаку; наявність карбонових кислот, ненасичених, азотистих, сірчистих сполук супроводжується погіршенням запаху, появою гіркоти, терпкості і тривалого «післясмаку». Неприємні задушливі і різкі сивушні запахи мають зразки, що містять бутиловий, бутіловий і ізоаміловий спирти; зразки з високою концентрацією пропилового спирту мають слабкі маслянисто-квіткові тони з відтінком сірчаного ефіру. Естери надають етиловому спирту невластивий фруктовий чи квітковий запах [257, 260]. Більшість з цих перелічених сполук присутні в якісній легальній алкогольної продукції в кількостях, що не надають істотного впливу на її токсичний потенціал. Обов'язкове контролювання мікродомішок спирту здійснюють згідно з ДСТУ 4222 «Горілки, спирт етиловий, водно-спиртові розчини. Газохроматографічний метод визначення вмісту мікрокомпонентів» та ДСТУ 4646 «Спирт етиловий, горілки, напої лікero-горілчані. Газохроматографічний метод визначення справжності».

Під час контролювання справжності передбачено одночасне визначання вмісту етанолу та мікрокомпонентів, які можуть міститися в спирті етиловому ректифікованому, горілках, горілках особливих і лікero-горілчаних напоях, а саме: метанолу, 2-пропанолу, 1-пропанолу, ізобутилового спирту, 1-бутанолу,

ізоамілового спирту (вищі спирти), ацетальдегіду, ацеталю (альдегіди); кротональдегіду, акролеїну (ненасичені альдегіди), метилацетату, етилацетату, ізобутилацетату, етилбутирату, ізоамілацетату метилпропіонату, етилпропіонату, бутилформіату (естери); оцтової, пропіонової, ізомасляної, масляної, ізовалеріанової, валеріанової, капронової кислоти (леткі кислоти), фурфуролу.

Крім того, контролювання здійснюють для визначання вмісту денатурувальних добавок та домішок хімічних сполук, які можуть потрапляти в продукцію внаслідок порушень технології виробництва, умов зберігання та транспортування, а саме: 2-бутанолу, 1-пентанолу, 1-гексанолу (вищі спирти), ацетону та 2-бутанону (кетони), бензилового спирту та 2-фенілетанолу (ароматичні спирти), бензальдегіду (ароматичний альдегід), етилового етеру, третбутанолу, діетилфталату, циклогексану, етиленгліколю, дітиленгліколю, пропіленгліколю, бензолу, толуолу, ксилолу та інших летких сполук, а також для досліджень сумішей водно-спиртових.

Діапазон визначання масових концентрацій мікрокомпонентів (крім метанолу) — від 0,5 мг/дм³ до 1000 мг/дм³, об'ємної частки метанолу від 0,0001 % до 0,2 %, об'ємної частки етанолу від 0,5 % до 100 %. В разі більш високих концентрацій мікрокомпонентів пробу розбавляють.

Нижня границя визначання вмісту етанолу, метанолу (об'ємна частка, %) і мікрокомпонентів (мг/дм³ б.с.) газохроматографічним методом згідно з ДСТУ 4646 «Спирт етиловий, горілки, напої лікєро-горілчані. Газохроматографічний метод визначення справжності» становить для:

Ø етанолу, 2-бутанолбензальдегіду, 1-пентанолу, 1-гексанолу, акролеїну, кротональдегіду, ацетону, 2-бутанону, бензилового спирту, 2-фенілетанолу, етилового етеру, третбутанолу, циклогексану, етиленгліколю, дітиленгліколю, пропіленгліколю, бензолу, толуолу, ксилолу, 2-пропанолу, 1-пропанолу, ізобутилового спирту, 1-бутанолу, ізоамілового спирту, ацетальдегіду, метилацетату, етилацетату, ізобутилацетату, етилбутирату, ізоамілацетату — 0,5;

- Ø фурфуролу — 0,2;
- Ø метанолу — 0,0001;
- Ø діетилфталату, оцтової кислоти, пропіонової кислоти, ізомасляної кислоти, масляної кислоти, ізовалеріанової кислоти, валеріанової кислоти, капронової кислоти — 1,0.

Сучасні вимоги до показників якості ректифікованого спирту істотно перевищують нормативні значення показників спирту етилового ректифікованого сорту «Пшенична сльоза», «Люкс», «Екстра». Кожен мікрокомпонент має характерні відтінки смаку та аромату. Присутність в спирті етиловому органічних сполук у певних концентраціях часто формує несподівані тони, посилює органолептичні ознаки зразків продукції або змінює їх характер. Зразки спирту етилового ректифікованого, що практично не відрізняються за фізико-хімічними показниками та мікрокомпонентним складом, який було визначено хроматографічним методом, можуть істотно відрізнитися за органолептичними показниками, тому обов'язково проводять дегустаційне оцінювання зразків вихідної сировини, напівфабрикатів і готової продукції.

Оскільки інструментальні методи не завжди дозволяють виявити причини погіршення дегустаційних властивостей спиртних напоїв через нижню межу визначання мікрокомпонента, тоді дегустаційна оцінка є єдиноможливим способом, що дозволяє відрізнити високоякісну оригінальну продукцію від ординарної, фальсифіковану від натуральної [260].

Для оцінки букету, смаку та аромату водно-спиртових сумішей, горілок були проведені експериментальні дослідження та як добавки розглянуто естери і ацеталі, вищі спирти, знайдені у спирті етиловому ректифікованому. Концентрація домішок у модельних зразках змінювалася у межах, допустимих стандартом для спирту етилового ректифікованого та горілок.

Органолептичну характеристику було визначено з використанням методу множинного порівняння та детермінатною системою оцінки якості, що передбачає характеристику ступеня досконалості (нестачі) та числову оцінку показника якості щодо зразка високоякісного продукту.

Як контрольний зразок було прийнято спирт етиловий ректифікований сорту Люкс з оцінкою 9,5 бала. На основі цього спирту було приготовлено модельні зразки із фіксованою добавкою мікродомішки.

У спиртних дистилятах ідентифіковано понад 240 речовин, які мають яскраво виражені смак і запах. Кожна індивідуальна мікродомішка має властиві їй характерні відтінки смаку та аромату, які залежать від концентрації. Діацетил, наприклад, за дуже малих концентрацій надає спирту фісташковий присмак лісового горіха, у разі його більшої концентрації робить запах неприємним.

Формування аромату (букету) напоїв важко оцінити кількісно. Це зумовлено і проявами спільної присутності мікрокомпонентів, які можуть посилювати або притіняти букет чи змінювати його характер.

Аліфатичні кислоти належать до третьої групи небажаних домішок. У чистому вигляді вони мають неприємний запах. В оцтовій, пропіоновій та масляній кислотах відчувається різкість, при розведенні гострота запаху зникає (в оцтовій кислоті залишається) і з'являються характерні маслянисто-квіткові тони.

Найсильніший запах мають оцтова, масляна та капронова кислоти, які зустрічаються у горілках у концентраціях від 4 мг/дм³ б.с. до 8 мг/дм³ б.с. В основному, смак усіх кислот у розведеному розчині пекучий і неприємний. Вугільна кислота пом'якшує смак напоїв. Вплив добавок кислоти на смак горілок проявляється при концентраціях від 40 мг/дм³ б.с. (для масляної кислоти) до 1 г/дм³ б.с.

Неприємні задушливі та різкі сивушні тони мають н-бутиловий, ізобутиловий та ізоаміловий спирти. Ізопропіловий і н-пропіловий спирти в розведених розчинах мають слабкі маслянисто-квіткові тони або з відтінком сірчистого естеру без особливої пекучості смаку. У ректифікованому спирті та горілках ці домішки мало відчувалися за концентрацій 0,5–1 г/дм³ б.с. За цих концентрацій у горілках спостерігали дещо гіркуватий присмак. З усіх спиртів найсильнішим за впливом на аромат горілок має ізобутиловий і ізоаміловий

спирти, різкий сивушний тон яких розрізняли за масової концентрації від 0,8 мг/дм³ б.с. до 2 мг/дм³ б.с.

Альдегіди відрізняються запахом в десятки-сотні разів більш інтенсивним, ніж відповідні спирти або кислоти. Порогові концентрації у водно-спиртових сумішах для пропіонового, масляного та валеріанового альдегідів становлять до 0,004 мг/дм³ б.с.

Оцтовий альдегід надає горілкам і спиртним дистилятам неприємного різкого запаху, пропіоновий — задушливого; масляний, ізомасляний, ізовалеріановий альдегіди надають гострого фруктово-плодового різкого запаху.

При розбавленні водно-спиртових сумішей сприйняття альдегідів, окрім оцтового, пом'якшується, зразки набувають віддушки житньої шкірки, а у високомолекулярних альдегідів — плодового аромату.

За характеристикою альдегідів ускладнень при виділенні оцтового, пропіонового та масляного альдегідів під час епюрації спирту не виникає. З бражки з високим вмістом альдегідів найчастіше отримують спирт етиловий зі зниженими дегустаційними властивостями при задовільних аналітичних показниках. Пояснюється це взаємодією альдегідів зі спиртами, з утворенням ацеталей та напівацеталей.

Формальдегід у спирті етиловому ректифікованому із зернової сировини зустрічається рідко (за масової концентрації 0,1 мг/дм³ б.с. — надає спирту різкого присмаку та легкого гіркуватого відтінку). У вугільно-очисній батареї горілчаного виробництва він окиснюється до мурашиної кислоти, яка частково сорбується активним вугіллям.

Формальдегід у спирті етиловому ректифікованому виявляється у двох формах: вільний — ацетальдегід та зв'язаний ацеталь (сполука ацетальдегіду з однією чи двома молекулами етилового спирту). Залежно від форми у якій представлений ацетальдегід, спирт етиловий та водно-спиртові суміші мають різні дегустаційні характеристики і бальні оцінки. Вільний ацетальдегід надає пекучості, ацеталь — м'якості. Як правило, при виході з ректифікаційної установки в спирті етиловому ректифікованому переважає вміст вільного

ацетальдегіду. Після настання хімічної рівноваги в спирті етиловому утворюється ацеталь. Відповідно етиловий спирт після установки ректифікації характеризується більшою пекучістю, ніж після декількох діб його зберігання.

Аналогічний процес відбувається після оброблення водно-спиртової суміші активним вугіллям у вугільно-очисній батареї горілчаного виробництва. Оброблена активним вугіллям водно-спиртова суміш після виходу з очисної батареї містить ацетальдегід, переважно у вільній формі, тому оброблена сортівка має різкуватий пекучий смак. Після витримки водно-спиртової суміші в довідній ємності протягом 24-48 годин ацетальдегід переходить у зв'язану форму, і органолептичні показники покращуються.

Пропіоновий альдегід окиснюється з утворенням пропіонової кислоти. Пропіоновий альдегід, залежно від концентрації, надає спирту від терпкуватого (до 0,1 мг/дм³ б.с.) до гіркого смаку.

Після очищення водно-спиртової суміші активним вугіллям на вугільно-очисній батареї спостерігалась терпкість та з'являвся чи підсилювався гіркуватий присмак. Це пояснюється тим, що пропіоновий альдегід під час оброблення водно-спиртової суміші окислився до пропіонової кислоти, яка надала горілці неприємного гіркуватого присмаку.

Ацеталі пропілового спирту та оцтового, пропіонового та масляного альдегідів у малих концентраціях (0,1–1,0 мг/дм³ б.с.) пом'якшують смак та запах, інші ацеталі погіршують якість спирту.

У пробах спирту найчастіше визначали ненасичені альдегіди: акролеїн та кротоновий альдегід. Навіть незначні концентрації цих домішок через виключно гострий задушливий запах і неприємний смак погіршують дегустаційні оцінки етилового ректифікованого спирту та лікєро-горілчаної продукції. За масової концентрації менше ніж 1 мг/дм³ б.с. кротоновий альдегід надавав зразкам неприємні грибні тони, сильну гіркоту.

Кротоновий альдегід утворюється в спирті під час брагоректифікації внаслідок альдольно-кротонової конденсації двох молекул ацетальдегіду. Кротоновий альдегід — це ненасичена сполука, і її наявність в спирті етиловому

ректифікованому за масової концентрації понад 0,5 мг/дм³ б.с. надає останньому різкого пекучого смаку та інтенсивного альдегідного запаху, знижує показник перманганатної окислюваності спирту.

У горілчаному виробництві під час очищення водно-спиртової суміші активним вугіллям за оптимальних умов кротоновий альдегід розпадається на дві молекули ацетальдегіду, при цьому органолептична оцінка обробленої суміші покращується, втрачається різкий тон, зменшується пекучість порівняно із сортівкою.

Під час виробництва кольорових лікєро-горілчаних напоїв кротоновий альдегід за масової концентрації понад 0,2 мг/дм³ б.с. знижує стійкість напою, інтенсивність забарвлення та постерігається зміна кольору і тим самим скорочується строк придатності його зберігання.

Акролеїн є ненасиченою сльозогінною сполукою, що утворюється під час бродіння, в процесі брагоректифікації концентрується у верхній частині епюраційної колони з періодичними викидами в головну фракцію етилового спирту, але в момент максимальної концентрації може потрапляти в етиловий спирт, різко знижуючи показник перманганатної окислюваності спирту. Як і кротоновий альдегід, акролеїн надає етиловому ректифікованому спирту різкого пекучого смаку.

Низькомолекулярні аліфатичні аміни мають неприємний запах, при цьому триметиламін і аміак відчувається в спирті за їх масових концентрацій 0,01 мг/дм³ б.с., а при масовій концентрації 0,1 мг/дм³ б.с. спирт має різко виражений гнильний запах і неприємний терпкий смак.

Сивушні спирти та жирні кислоти надають етиловому спирту і горілкам специфічні смакові та ароматичні тони, переважно різкі та неприємні, а тому знижують дегустаційні оцінки.

Естери беруть участь в утворенні букета горілок та алкогольних напоїв. У спирті і дистилятах серед домішок естери численні і різноманітні, вони мають сильний запах, що виявляється в різних концентраціях. Запах алкогольних

дистильованих напоїв відрізняється індивідуальним мікрокомпонентним складом та співвідношенням естерів і сивушних спиртів.

Етилові естери багатьох кислот надають водно-спиртовим сумішам фруктові та квіткові ароматичні тони, приємний горішковий присмак.

З усіх естерів виділявся ізоамілацетат своїм інтенсивним та неприємним запахом, поріг сприйняття якого становить $0,1 \text{ мг/дм}^3$ б.с. У водно-спиртових сумішах цей ефір має прояв аромату грушевої есенції.

У горілках мікрокомпоненти представлені значною кількістю різних естерів — летких сполук, які в основному формують їх аромат: етилацетат, метилацетат, етилбутират, ізобутилацетат, ізоаміла-цетат, 1-гексанол, бутилформіат та інші.

Етилацетат та метилацетат належать до сполук, які разом з етиловим спиртом створюють спиртовий запах етилового ректифікованого спирту та горілчаний аромат у горілках. Ці мікрокомпоненти характеризуються низькими температурами кипіння, відчуються органолептично в концентрації, що перевищує 2 мг/дм^3 б.с. під час отримання водно-спиртової суміші при змішуванні спирту етилового і води підготовленої, коли в результаті екзотермічної реакції суміш нагрівається, але після охолодження розчину в ароматі відчутні лише відтінки цих сполук.

У горілчаному виробництві ці сполуки частково виділяються в процесі приготування сортівки і частково сорбуються активним вугіллям. Водночас у процесі оброблення водно-спиртової суміші на вугільно-очисній батареї утворюється етилацетат. Концентрація цієї сполуки в обробленій водно-спиртовій суміші залежить від технологічних режимів обробки, а також від концентрації етилацетату, тому сортівка характеризується різною інтенсивністю аромату.

Етилбутират, ізобутилацетат, ізоамілацетат, бутилформіат — естери, яких не повинно бути як в етиловому ректифікованому спирті так і горілках. Вони можуть утворюватися в результаті порушення технології виробництва і надавати неприємного запаху: етилбутират — гнилих фруктів, ізобутилацетат —

квіткового відтінку, ізоамілацетат — фруктовий відтінку (грушева есенція), бутилформіат — парфумерного відтінку. У горілчаному виробництві такі сполуки не утворюються і не сорбуються активним вугіллям. Джерелом надходження їх у горілчані напої можуть бути як етиловий ректифікований спирт, так і інгредієнти горілчаного виробництва.

Н-пропанол, як і інші вищі спирти, утворюється в процесі бродіння. У спирті етиловому ректифікованому за масової концентрації 0,5 мг/дм³ б.с. він відчувається органолептично, надаючи спирту неприємного присмаку. У горілчаному виробництві при обробленні водно-спиртових сумішей активним вугіллям н-пропанол сорбується частково — не більше, ніж на 30%, тож органолептична оцінка водно-спиртових сумішей з н-пропанолом у процесі технологічної обробки не покращується, така домішка в спирті етиловому ректифікованому небажана.

Ізопропанол, на відміну від н-пропанолу, за масової концентрації до 3,5 мг/дм³ б.с., позитивно впливає на смакові якості спирту, надає йому приємної м'якості, повноти смаку, маскує різкість спирту, спричинену наявністю інших сполук. У горілчаному виробництві він практично не сорбується активним вугіллям, при сильному окисленні водно-спиртових сумішей ізопропанол розпадається, утворюючи ацетон, вміст якого в горілчаних напоях неприпустимий. Гранична концентрація ізопропанолу в спирті етиловому ректифікованому для виробництва алкогольних напоїв — до 1,5 мг/дм³ б.с.

Н-бутанол та н-пентанол у спирті етиловому ректифікованому спостерігали рідко, наявність цих домішок погіршувала смакові властивості спирту, з наданням йому неприємного маслянистого відтінку та різкості. У горілчаному виробництві в процесі обробки водно-спиртової суміші масова концентрація н-бутанолу та н-пентанолу практично не змінювалась, у виробництві алкогольних напоїв ці мікрокомпоненти — небажані домішки.

Ізобутанол та ізоаміловий спирт за масової концентрації до 0,5 мг/дм³ б.с. пом'якшували смак спирту і при цьому не відчували сивушних відтінків у запаху спирту і ароматі горілок. У процесі виготовлення горілок вміст ізобутанолу та

ізоамілового спирту практично не змінювалась.

Було узгоджено та уточнено смаковий та ароматичний профіль спирту етилового ректифікованого сорту Люкс із зерної крохмалевмісної сировини, який повинен мати:

- чисто спиртовий запах, з легким, що гармонує зі спиртом фруктовим ефірним відтінком, без маслянистості або квіткових та інших відтінків;
- легкий смак, пом'якшений та округлий з ледь помітною залишковою гіркотою та пом'якшеною пекучістю, характерною безпосередньо спирту.

Серед естерів виділено три групи:

- перша група нечисленна, здатна певною мірою покращити смак або запах;
- друга група домішок з нейтральним або пом'якшуючим впливом на органолептичні оцінки та запах спирту;
- до третьої численної групи віднесено естери, що погіршують смак і запах спирту будь-яких концентраціях.

З мікродомішок першої групи цікаві метилові естери оцтової та пропіонової кислот. Вони надають аромату спирту та горілкам м'яких фруктових відтінків, а також знижують пекучість і різкість спиртового смаку.

Друга група відрізняється тим, що мікродомішки істотно не змінюють букет, лише посилюють або округляють відтінки спирту, надаючи гармонійність сприйняттю. Цікавим представником цієї групи естерів є етиловий естер оцтової кислоти. Його вміст у спирті етиловому ректифікованому найвищий. У великих концентраціях етилацетат має простий та сильний фруктовий аромат. В концентрації 1,0–5,0 мг/дм³ б.с. і до 10 мг/дм³ б.с. він разом з іншими естерами покращує запах спирту та горілок. Зі збільшенням концентрації до 15,0–30,0 мг/дм³ б.с. він погіршує дегустаційну оцінку і надає зразкам фруктового аромату з мигдалевим відтінком.

Метиловий естер ізовалеріанової кислоти, етиловий — масляної кислоти та пропіловий — пропіонової кислоти допустимі у спирті та горілках лише в концентраціях до 2,5 мг/дм³ б.с., при яких вони гармонійно пом'якшують букет.

За вищих концентрацій ці сполуки надають спирту, водно-спиртовим сумішам і горілкам сторонніх відтінків.

Пропіловий естер ізомасляної кислоти та ізобутиловий естер масляної кислоти в концентраціях 1,5–5 мг/дм³ б.с. надають спирту та горілкам своєрідні відтінки: перший — фруктовий, другий — м'якість і легкість до спиртових тонів. Зразки такого спирту і горілок мають округлий смак і аромат і не належать до чистого чи нейтрального спирту. Їх тони характерні для традиційних горілок.

До третьої групи відносять мікродомішки, які в будь-яких концентраціях надають спирту неприємні відтінки запаху — смолисто-гнильний, мильний, прогірклого масла, затхлого сіна або прілого зерна, кислотворожистий, паленої гуми та ін. У цій групі виділено дванадцять естерів, з яких пропіл- та метилбутират характерні для мелясного і зернового спирту, виготовленого з неякісної сировини.

Під час ректифікації ці домішки важко виділяються, оскільки за леткістю вони близькі до етилового спирту.

Етилформіат і пропілформіат надають спирту етиловому затхлих відтінків (від цвілевих або кисло-затхлих до смолисто-затхлих). У смаку ці мікродомішки збільшують гіркоту та пекучість. Поріг сприйняття запаху становить 5 мг/дм³ б.с. спирту. Ці домішки за вмістом у спирті та характером впливу на його аромат є типовими для неякісного спирту із крохмалевмісної сировини.

Пропіл- і ізобутилпропіонати, а також етилбутират надають спирту специфічні квіткові тони, які легко впізнаються в сивушному спирті.

Бутилпропіонат та пропілізовалеріат у спирті мають дуже різкі сильні квітково-сивушні тони у концентраціях до 2,5 мг/дм³ б.с.

Етилові естери жирних кислот у спиртових розчинах надають їм своєрідного приємного присмаку з горіховим відтінком. Мінімальна концентрація етилових естерів, що відчувається у спирті та горілках, становить від 2 мг/дм³ б.с. до 10 мг/дм³ б.с. При цьому смак та запах горілок не погіршуються.

Поріг сприйняття етилового ефіру масляної кислоти у горілках становить $0,4 \text{ мг/дм}^3 \text{ б.с.}$ При великих концентрацій горілки набувають маслянистих відтінків.

До групи домішок, що надають сторонній аромат спирту навіть у малих концентраціях, віднесено дев'ять високомолекулярних естерів, за їх вмісту $1,0 \text{ мг/дм}^3 \text{ б.с.}$ спирт і горілки набувають стороннього запаху. Особливо неприємні властивості має ізоамілацетат, смак і запах якого за будь-яких концентрацій залишається сильним, різким, неприємним із сивушним тоном.

Таким чином, серед естерів є численна група мікродомішок, що позитивно впливають на органолептичну оцінку спирту при малих концентраціях від $2,5 \text{ мг/дм}^3 \text{ б.с.}$ до $5,0 \text{ мг/дм}^3 \text{ б.с.}$ У великих концентраціях мікродомішки надають спирту і горілкам негармонійні відтінки запаху та смаку.

В результаті досліджень встановлено оптимальні значення катіонно-аніонного складу води підготовленої та мікродомішок спирту етилового ректифікованого, що дозволить об'єктивно оцінювати вихідну сировину та прогнозувати стабільність та сенсорну оцінку горілок і лікero-горілчаних напоїв.