ISSN 2074-9414 (Print)
ISSN 2313-1748 (Online)

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-4-2399
https://elibrary.ru/ASHVOO

Оригинальная статья
https://fptt.ru

Влияние активной кислотности на качественные характеристики дистиллятов

Л. Н. Крикунова, Е. В. Дубинина*, В. А. Песчанская, О. Н. Ободеева

Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 21.03.2022
Принята после рецензирования: 21.04.2022
Принята к публикации: 03.05.2022

**Е. В. Дубинина: elena-vd@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-8364-9539*
Л. Н. Крикунова: https://orcid.org/0000-0002-7335-0453
В. А. Песчанская: https://orcid.org/0000-0002-3056-8620
О. Н. Ободеева: https://orcid.org/0000-0002-1068-4245

© Л. Н. Крикунова, Е. В. Дубинина, В. А. Песчанская, О. Н. Ободеева, 2022

Аннотация.
На качество дистиллятов оказывают влияние биохимический состав исходного сырья, параметры получения и сбраживания сусла, способы и режимы дистилляции. Цель работы заключалась в исследовании влияния активной кислотности сусла из возвратных отходов хлебопекарного производства на процессы сбраживания и дистилляции.
Объектами исследования являлись образцы сброженного сусла из пшеничного хлеба, смеси пшеничного и ржано-пшеничного хлеба и фракции дистиллятов, полученные при однократной фракционированной дистилляции сброженного сусла. Эффективность сбраживания определяли по крепости сброженного сусла. Состав летучих компонентов исследовали методом газовой хроматографии на приборе Thermo Trace GC Ultra (Thermo, США).
Установлено, что снижение pH осахаренного сусла с 5,5 до 4,5–3,5 приводит к уменьшению синтеза высших спиртов и эфиров высших жирных кислот в процессе его сбраживания. Подкисление сброженного сусла до величины pH 3,5–3,0 на стадии дистилляции повышало выход средней фракции за счет снижения потерь безводного спирта с головной и хвостовой фракциями. Одновременно было отмечено снижение концентрации ацетальдегида и этилацетата в средней фракции в 1,5 раза и повышение содержания компонентов энантового эфира более чем на 75 %. В результате дегустационная оценка повысилась на 0,4–0,5 балла. На основании статистического анализа определили критерии оценки качества дистиллятов из возвратных отходов хлебопекарного производства: массовая концентрация ацетальдегида и величина отношения спиртов C_5 к сумме спиртов C_3 и C_4.
При использовании в качестве сырья возвратных отходов хлебопекарного производства нецелесообразно проводить подкисление осахаренного сусла перед сбраживанием. Подкисление сброженного сусла перед дистилляцией способствует повышению выхода дистиллята и улучшению его органолептических характеристик.

Ключевые слова. Возвратные отходы хлебопекарного производства, осахаренное сусло, активная кислотность, брожение, дистилляция, качество

Финансирование. Статья профинансирована Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Минобрнауки России) и подготовлена в рамках выполнения государственного задания Всероссийским научно-исследовательским институтом пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности (ВНИИПБиВП) по теме FNEN-2019-00024.

Для цитирования: Влияние активной кислотности на качественные характеристики дистиллятов / Л. Н. Крикунова [и др.] // Техника и технология пищевых производств. 2022. Т. 52. № 4. С. 694–705. https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-4-2399

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-4-2399
https://elibrary.ru/ASHVOO

Original article
Available online at https://fptt.ru/en

Acidification in Distillation Technology

Ludmila N. Krikunova, Elena V. Dubinina*, Violetta A. Peschanskaya, Olga N. Obodeeva

All-Russian Scientific Research Institute of the Brewing, Beverage and Wine Industry, Moscow, Russia

Received: 21.03.2022
Revised: 21.04.2022
Accepted: 03.05.2022

**Elena V. Dubinina: elena-vd@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-8364-9539*
Ludmila N. Krikunova: https://orcid.org/0000-0002-7335-0453
Violetta A. Peschanskaya: https://orcid.org/0000-0002-3056-8620
Olga N. Obodeeva: https://orcid.org/0000-0002-1068-4245

© L.N. Krikunova, E.V. Dubinina, V.A. Peschanskaya, O.N. Obodeeva, 2022

Abstract.
The quality of distillates depends on the biochemical composition of the raw material, the operating parameters of the wort production and fermentation, and the methods and modes of distillation. The active acidity of the medium (pH) can affect wort fermentation and distillation processes. The research objective was to study the effect of the active acidity of bakery waste wort on fermentation and distillation processes.
The study featured fermented wort samples from wheat bread, a mix of wheat and rye-wheat bread, and distillate fractions obtained by a single fractionated distillation of fermented wort. The distillation occurred in laboratory conditions in a direct distillation unit (Kothe Destillationstechnik, Germany) with a 10 dm^3 cube. The effect of the acidification degree of saccharified wort on the fermentation efficiency was determined by the strength of the fermented wort. The composition of volatile components in the distillates was defined by gas chromatography in a Thermo Trace GC Ultra chromatograph (Thermo, USA). When the pH of saccharified wort fell from 5.5 to 4.5–3.5, the synthesis of higher alcohols and ethers of higher fatty acids decreased during fermentation, while the acetone mass concentration increased. The acidification of fermented wort to pH = 3.5–3.0 at the distillation stage had a positive effect on the distillates from recyclable baking waste. This technique increased the yield of the middle fraction (distillate) by reducing the loss of absolute alcohol with the head and tail fractions. The concentration of acetaldehyde and ethyl acetate in the middle fraction decreased by 1.5 times while the content of enanthic ether components increased by more than 75%. As a result, the sensory profile increased by 0.4–0.5 points. The distillates from the mix of wheat and rye-wheat bread were superior to distillates from wheat bread. The statistical analysis provided the following criteria for a qualitative assessment of the distillates from recyclable baking waste: the mass concentration of acetaldehyde and the ratio of alcohols C_5 to the sum of alcohols C_3 and C_4.
Pre-fermentation oxidation of saccharified wort proved impractical for bakery waste recycling, whereas acidification of fermented wort before distillation increased the distillate yield and improved its sensory profile.

Keywords. Recyclable baking waste, sugared wort, active acidity, fermentation, distillation, quality

Funding. The research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Minobrnauka) as part of state assignment for the All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry (VNIIPBiVP), topic no. FNEN-2019-00024.

For citation: Krikunova LN, Dubinina EV, Peschanskaya VA, Obodeeva ON. Acidification in Distillation Technology. Food Processing: Techniques and Technology. 2022;52(4):694–705. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-4-2399

Введение

Возвратные отходы хлебопекарного производства представляют собой не только брак, образующийся при изготовлении хлеба, но и непроданную продукцию, которую возвращают производителю. В Российской Федерации доля возвращаемой на хлебопекарные предприятия продукции составляет около 10 %, а в отдельные периоды может достигать 20–25 % [1]. Такая же проблема существует во многих европейских странах: доля непроданного хлеба в Великобритании доходит почти до 30 % [2]. Неиспользованные возвратные отходы хлебопекарного производства ухудшают экологическую ситуацию. В Российской Федерации эти отходы относятся к 5 классу опасности для окружающей среды [3]. Один из путей использования непроданного черствого

хлеба в Бельгии – производство пива, что снижает наносимый вред окружающей среде [4].

Возвратные отходы хлебопекарного производства относятся к крахмалсодержащему сырью. Одним из направлений использования возвратных отходов хлебопекарного производства может стать их применение в качестве сырья для крепких спиртных напитков. Технология таких напитков включает стадии подготовки сырья к дистилляции и сам процесс дистилляции. В технологии дистиллятов из возвратных отходов хлебопекарного производства предусматриваются следующие этапы:

– получение осахаренного сусла путем водно-тепловой и ферментативной обработки;
– сбраживание осахаренного сусла с использованием спиртовых дрожжей;
– дистилляция (двукратная или однократная) с выделением головной, средней (дистиллят) и хвостовой фракций.

На стадии осахаривания важными факторами являются исходный биохимический состав сырья, характеристика используемых энзимов для осахаривания крахмала и деструкции других биополимеров сырья, а также технологические способы и режимы получения сусла [5–7]. В работах [8, 9] показано, что исходный биохимический состав традиционных видов крахмалсодержащего сырья (пшеница, рожь, ячмень, кукуруза) влияет на концентрацию и состав компонентов осахаренного сусла, а также на его реологические характеристики (вязкость). Анализ биохимического состава возвратных отходов хлебопекарного производства, представленный в публикациях [10, 11], выявил некоторые особенности, отличающие это сырье от традиционного.

Кроме того, каждый вид крахмалсодержащего сырья требует применения определенного комплекса энзимов. Энзимы могут входить в состав комплексных ферментных препаратов или содержаться в составе солодов [12–14].

Процесс подготовки крахмалсодержащего сырья к действию энзимов может осуществляться с помощью высокотемпературной обработки под давлением (давление от 0,5 до 0,8 МПа, температура – от 130 до 180 °С) или низкотемпературными способами без использования повышенного давления. Низкотемпературные способы (конечная температура не выше 100 °С) делятся на механико-ферментативный способ и на способ «холодного затирания» (PLS).

На стадии сбраживания наиболее значимыми технологическими факторами являются раса дрожжей, норма их внесения, температура и условия брожения, применение и природа активаторов брожения [15, 16]. Эти факторы могут оказывать влияние на эффективность процесса (длительность и выход этанола), качественные показатели сброженного сусла и органолептические характеристики получаемого дистиллята. В зависимости от используемой расы дрожжей изменяется крепость сброженного сусла и концентрация отдельных летучих компонентов, представляющих собой вторичные продукты спиртового брожения [17–20]. Выбор температуры брожения определяется используемой расой дрожжей. Для большинства спиртовых дрожжей оптимальная температура составляет 28–30 °С. При использовании термоустойчивых рас температура брожения может достигать 35–37 °С [21].

Фактором, который может оказывать влияние на процесс сбраживания сусла, является активная кислотность среды (pH). При сбраживании осахаренного крахмалсодержащего сырья обычно подкисляют сусло до значения pH 4,8–4,5, которое является оптимальным для роста дрожжей [22]. В то же время существуют расы, которые активно развиваются при значениях pH 3,2–4,2 [23]. Изменение активной кислотности среды, связанное с повышением или понижением концентрации ионов H^+, приводит к сдвигу электрического заряда коллоидов плазменной оболочки клеток. В результате этого меняется их проницаемость для отдельных веществ и ионов. Таким образом, изменение pH влечет за собой изменение скорости поступления питательных веществ в клетку и может влиять на ее метаболизм. Смещение pH среды в щелочную сторону способствует образованию повышенных концентраций глицерина. Свойство дрожжей сохранять свою жизнедеятельность при активной кислотности среды в пределах от 2,0 до 8,0 используется для подавления развития посторонней микрофлоры, в частности молочнокислых бактерий. Кроме того, подкисление используется в практике получения фруктовых дистиллятов из низкокислотного сырья (груш, шелковицы) [24–26]. Установлено, что такой технологический прием позволяет не только предотвратить контаминацию мезги посторонней микрофлорой, но и снизить интенсивность действия окислительных ферментов, что положительно сказывается на качестве дистиллята. Повышение активной кислотности при брожении фруктового сусла оказывает влияние на образование вторичных продуктов брожения [27]. Снижение pH среды способствует уменьшению синтеза уксусной кислоты дрожжами.

При переработке возвратных отходов хлебопекарного производства влияние подкисления на процесс сбраживания не изучено.

На стадии дистилляции факторами, влияющими на выход конечного продукта и его качественные характеристики, считаются следующие: физико-химический состав сброженного сусла, способ дистилляции (однократная, двукратная), скорость дистилляции, предварительная тепловая обработка и объем отбираемых фракций. В ряде работ показано

влияние вида сырья, способов его подготовки и способов дистилляции на динамику распределения основных летучих компонентов по фракциям [27–31].

Целесообразность подкисления сброженного сусла перед дистилляцией при использовании возвратных отходов хлебопекарного производства в качестве сырья требует проведения отдельных исследований.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния степени подкисления на процессы сбраживания и дистилляции в технологии дистиллята из возвратных отходов хлебопекарного производства.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали:
– образцы сброженного сусла из разных видов отходов хлебопекарного производства;
– фракции дистиллята, полученные путем однократной фракционированной дистилляции сброженного сусла.

Образцы сброженного сусла Контроль 1 (К1), Опыт 1.1 (О1.1), Опыт 1.2 (О1.2), Опыт 1.3 (О1.3) и Опыт 1.4 (О1.4) получали из пшеничного хлеба, образцы Контроль 2 (К2), Опыт 2.1 (О2.1), Опыт 2.2 (О2.2), Опыт 2.3 (О2.3) и Опыт 2.4 (О2.4) получали из смеси пшеничного и ржано-пшеничного хлеба, взятых в соотношении 1:1.

При приготовлении контрольных образцов К1 и К2 использовали осахаренное сусло без подкисления. В случае использования пшеничного хлеба измельченное сырье (хлебную крошку) смешивали с водой (t = 70 °С) при гидромодуле 1:3,5, и вносили ферментный препарат разжижающего действия с мезафильной альфа-амилазой в дозировке 0,5 ед. АС/г условного крахмала сырья. Смесь выдерживали при данной температуре в течение 90 мин, затем повышали температуру до 95–98 °С и выдерживали 30 мин. Полученную разваренную массу охлаждали до температуры 56–58 °С, и вносили ферментные препараты осахаривающего и протеолитического действия в дозировке 6,0 ед. ГлС/г условного крахмала сырья и 0,02 ед. ПС/г белка сырья соответственно. Осахаривание проводили в течение 30 мин. Значение активной кислотности осахаренного сусла из пшеничного хлеба составило 6,0.

Получение осахаренного сусла из смеси пшеничного и ржано-пшеничного хлеба проводили по ранее разработанным режимам [32]. Значение активной кислотности данного осахаренного сусла составило 5,5.

Перед сбраживанием опытных образцов осахаренное сусло подкисляли до значений pH 5,0 (О1.1 и О2.1), 4,5 (О.1.2 и О.2.2), 4,0 (О1.3 и О2.3) и 3,5 (О1.4 и О2.4). Подкисление осуществляли внесением определенного количества раствора серной кислоты в концентрации 2 М/дм^3.

Сбраживание контрольных и опытных образцов проводили при температуре 28–30 °С в течение 72 ч с использованием спиртовых дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. Норма внесения дрожжей – 0,1 г/100 г сусла.

При изучении влияния степени подкисления на процесс дистилляции в контрольные образцы сброженного сусла вносили раствор серной кислоты в концентрации 2 М/дм^3 перед загрузкой в куб дистилляционной установки до значений pH: 4,0 – образцы К1.1 и К2.1, 3,5 – образцы К1.2 и К2.2, 3,0 – образцы К1.3 и К2.3, 2,5 – образцы К1.4 и К2.4. Использовали установку прямой сгонки Kothe Destillationstechnik (Германия). При дистилляции выделяли головную, среднюю (дистиллят) и хвостовую фракции на основе результатов органолептической оценки и определения крепости.

Влияние степени подкисления осахаренного сусла на эффективность сбраживания устанавливали по крепости сброженного сусла. Определяли объемную долю этилового спирта (об.%) в соответствии с ГОСТ 32095-2013, органолептические характеристики – в соответствии с требованиями ГОСТ 32051-2013 по 10-балльной системе. Величину pH определяли с помощью лабораторного иономера pH 211 («HANNA Instruments», Германия).

Состав летучих компонентов устанавливали методом газовой хроматографии с использованием газового хроматографа Thermo Trace GC Ultra (Thermo, США) с пламенно-ионизационным детектором. Хроматографическая колонка HP FFAP: длина 50 м, внутренний диаметр 0,32 мм с толщиной пленки неподвижной фазы 0,5 мкм. Объем пробы – 1 мм^3. Образцы дистиллятов анализировали после разбавления до крепости 40 об.% деионизированной дистиллированной водой. При анализе образцов сброженного сусла их предварительно освобождали от экстрактивных компонентов методом перегонки и определяли состав летучих компонентов в дистилляте. С целью проведения сравнительного анализа исследованных образцов концентрацию летучих компонентов выражали в мг/дм^3 безводного спирта (мг/дм^3 б.с.).

Для расчета влияния степени подкисления на распределение безводного спирта по фракциям проводили замер объема каждой фракций.

При обработке результатов исследования использовали статистические методы. Определяли средние значения из 3–5 измерений. Данные анализировали с использованием программного продукта Statistica 12 (Stat. Soft. Inc., Tulsa, OK 74104, USA).

Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследования было изучено влияние подкисления на эффективность сбраживания осахаренного сусла. Установлено, что подкисление до pH 5,0–4,5 практически не оказывает влияния на крепость сброженного сусла. Более существенное

подкисление (до pH 4,0–3,5) приводит к снижению эффективности сбраживания: объемная доля этилового спирта в образцах О1.3 и О2.3, О1.4 и О2.4 оказалась ниже на 0,40–0,55 и 0,35–0,42 об.% при использовании пшеничного хлеба и смеси пшеничного и ржано-пшеничного хлеба соответственно (табл. 1).

Во всех образцах сброженного сусла снижалась величина pH в среднем на 0,4–0,8 единиц.

Установлено, что подкисление осахаренного сусла влияет на общее содержание и концентрацию отдельных летучих компонентов в сброженном сусле из возвратных отходов хлебопекарного производства (табл. 2).

Выявлена четкая зависимость снижения суммарного содержания летучих компонентов в пересчете на безводный спирт от степени подкисления осахаренного сусла. Установлено, что в наибольшей степени снижается суммарная концентрация основных высших спиртов при подкислении до pH 4,5–3,5. В образцах О1.2, О1.3, О1.4, О2.2, О2.3 и О2.4 содержание высших спиртов уменьшилось на 12,0–16,5 % по сравнению с контрольными образцами. Также отмечено изменение соотношения основных высших спиртов. Подкисление сусла привело к снижению массовой концентрации 1-пропанола и изоамилола при одновременном увеличении содержания изобутанола в образцах сброженного сусла. Одновременно в опытных образцах повышалась в 1,5–2,0 раза концентрация ацетона. Данный факт может быть связан с протеканием ацетонобутилового брожения одновременно со спиртовым.

В образцах сброженного сусла с высокой степенью подкисления, имеющих значение pH 3,5–2,9, наблюдалось снижение концентрации этиловых эфиров капроновой, каприловой и каприновой кислот (компонентов энантового эфира). Это может быть обусловлено снижением активности эстераз дрожжевой клетки в высококислотной среде.

В результате сенсорного анализа было установлено, что опытные образцы уступали по своим органолептическим характеристикам контрольным. В аромате опытных образцов обнаружены неприятные посторонние тона, во вкусе ощущалась грубость.

Полученные экспериментальные данные показали нецелесообразность применения подкисления осахаренного сусла перед сбраживанием.

На втором этапе исследования было изучено влияние подкисления сброженного сусла на процесс дистилляции. Процесс оценивали по распределению этанола и основных летучих компонентов по фракциям. Установлено, что подкисление сброженного

Таблица 1. Влияние степени подкисления осахаренного сусла на эффективность процесса сбраживания

Table 1. Effect of saccharified wort acidification on fermentation

Показатели	К1	О1.1	О1.2	О1.3	О1.4	К2	О2.1	О2.2	О2.3	О2.4
pH сброженного сусла	5,2	4,3	4,0	3,5	3,1	4,8	4,2	3,9	3,5	2,9
Объемная доля этилового спирта, %	9,3	9,4	9,3	8,9	8,5	8,1	8,2	8,1	7,7	7,4

Таблица 2. Влияние степени подкисления осахаренного сусла из возвратных отходов хлебопекарного производства на состав летучих компонентов сброженного сусла

Table 2. Effect of acidification degree on volatile profile of saccharified bakery waste wort

Наименование компонента	Массовая концентрация, мг/дм^3 б.с.									
	К1	О1.1	О1.2	О1.3	О1.4	К2	О2.1	О2.2	О2.3	О2.4
Ацетальдегид	306	290	305	277	289	275	267	280	272	285
Ацетон	10	12	14	16	19	6	9	11	13	14
Этилацетат	128	110	121	105	108	112	108	105	109	102
Метанол	7	9	8	9	7	8	12	11	10	9
1-пропанол	408	375	368	310	268	446	377	380	384	335
Изобутанол	873	990	1027	1123	1220	1039	1103	1159	1244	1320
Изоамилол	2557	2330	1953	1830	1718	3134	2799	2526	2342	2210
Энантовый эфир	23	27	25	17	13	19	27	21	20	17
Фенилэтиловый спирт	286	320	315	332	307	334	347	352	313	318
Сумма летучих компонентов*	4614	4505	4188	4072	3981	5417	5087	4895	4767	4658

*В сумме летучих компонентов учитывались все идентифицированные вещества, часть из них в данной таблице и далее по тексту не представлена.

*The sum of volatile components involved all identified substances, not all of which are represented in this table.

сусла до pH 3,5–3,0 приводит к повышению выхода средней фракции (дистиллята) за счет снижения потерь безводного спирта с головной и хвостовой фракций (табл. 3).

Не выявлено различий в распределении этанола по фракциям в зависимости от вида используемого сырья (хлеб пшеничный или смесь пшеничного и ржано-пшеничного хлеба).

Таким образом, подкисление сброженного сусла перед дистилляцией до pH 3,5–3,0 позволяет повысить экономическую эффективность процесса, независимо от состава исходного сырья.

Установлено, что подкисление влияет на распределение основных летучих компонентов по фракциям (табл. 4 и 5). Снижение pH сброженного сусла до значений 3,5–3,0 сопровождалось уменьшением более чем в 1,5 раза общего содержания ацетальдегида и этилацетата в средней фракции. Снижение содержания изобутанола и изоамилола при подкислении связано с интенсификацией реакции этерификации между высшими спиртами и высшими жирными кислотами в условиях повышенных температур в кубе дистилляционной установки. Возвратные отходы хлебопекарного производства, в отличие от традиционных видов крахмалсодержащего сырья (зерна), содержат деструктурированные остатки дрожжевой биомассы, в состав которых входят высшие жирные кислоты. В результате реакции этерификации образуются высококипящие сложные эфиры, которые концентрируются в барде.

Интенсификация эфирообразования при подкислении сброженного сусла до pH 3,5–3,0 привела к повышению содержания компонентов энантового эфира (этилкапрата, этилкаприлата, этилкапроата) более чем на 75,0 %. Основными источниками образования этих эфиров являются высококипящие жирные кислоты (капроновая, каприловая, каприновая), вступающие во взаимодействие с этанолом. Отмечено максимальное концентрирование этиловых эфиров этих кислот в средней фракции дистиллята.

Особенностью данного вида крахмалсодержащего сырья является повышенное содержание фенилэтилового спирта, который образуется при кислотном гидролизе аминокислоты фенилаланин. При дистилляции зернового и фруктового сырья фенилэтиловый спирт переходит в хвостовую фракцию и остается в барде. При дистилляции сброженного сусла из возвратных отходов хлебопекарного производства выявлено относительно высокое содержание данного компонента в средней фракции. Установлено, что повышение активной кислотности сброженного сусла до pH 3,0–2,5 способствовало росту содержания фенилэтилового спирта в средней фракции дистиллята на 25–60 %.

При подкислении сусла из смеси пшеничного и ржано-пшеничного хлеба до pH 2,5 содержание высших спиртов в средней фракции снижалось в среднем на 13,5 %. При дистилляции сусла из пшеничного хлеба такие изменения в содержании высших спиртов не отмечены. Изменение распределения летучих компонентов по фракциям повлияло на их концентрацию в дистилляте и его дегустационную оценку. В дистиллятах из смеси пшеничного и ржано-пшеничного хлеба сумма основных летучих компонентов была на 20–26 % выше, чем в дистиллятах из пшеничного хлеба, за счет высших спиртов. Не установлено строгой корреляции между величиной pH, суммой летучих компонентов и дегустационной оценкой дистиллятов. В опытных дистиллятах концентрация высших спиртов, в том числе изобутилового и изоамилового, составляла 992–2059 и 3394–5503 мг/дм^3 б.с. соответственно, что значительно выше, чем в дистиллятах из фруктового сырья. Это связано с высокой концентрацией азотистых соединений в хлебе.

Не выявлено существенной корреляционной зависимости между концентрацией этих соединений и дегустационной оценкой дистиллятов (табл. 6).

В отличие от других видов дистиллятов в опытных образцах определили высокую концентрацию фенилэтилового спирта: в дистиллятах из пшеничного хлеба она составила от 30 до 68 мг/дм^3 б.с., а в дистиллятах из смеси пшеничного и ржано-пшеничного хлеба – от 42 до 96 мг/дм^3 б.с. В дистиллятах, получивших наиболее высокий дегустационный балл (О1.2 и О2.2),

Таблица 3. Влияние степени подкисления на распределение этанола по фракциям

Table 3. Effect of acidification degree on the fractional distribution of ethanol

Фракции	Содержание безводного спирта во фракциях, % от общего									
	Без подкисления	Подкисление (pH)								
		4,0		3,5		3,0		2,5		
	К1	К2	К1.1	К2.1	К1.2	К2.2	К1.3	К2.3	К1.4	К2.4
Головная	8,7	7,5	8,2	7,0	6,9	6,0	7,0	6,3	7,7	6,7
Средняя	88,1	89,3	88,5	90,2	90,3	91,5	89,5	91,0	88,0	88,9
Хвостовая	0,9	1,1	1,0	0,7	0,6	0,3	1,5	0,4	2,1	1,3

Таблица 4. Влияние подкисления сброженного сусла из пшеничного хлеба на распределение летучих компонентов по фракциям

Table 4. Effect of acidification of fermented wheat bread wort on the fractional distribution of volatile components

Наименование компонента	Образец	Содержание компонента, мг из 10 кг сброженного сусла			
		Головная фракция	Средняя фракция	Хвостовая фракция	Общее содержание во фракциях
Ацетальдегид	К1	277	81	4	362
	К1.1	259	73	3	335
	К1.2	233	54	–	287
	К1.3	197	47	–	244
	К1.4	212	71	3	286
Этилацетат	К1	172	149	–	321
	К1.1	174	137	–	311
	К1.2	153	84	–	237
	К1.3	132	47	–	179
	К1.4	167	88	–	255
1-пропанол	К1	12	440	2	454
	К1.1	14	442	2	458
	К1.2	10	509	3	522
	К1.3	9	520	2	531
	К1.4	7	528	4	539
Изобутанол	К1	28	1251	3	1282
	К1.1	25	1018	6	1049
	К1.2	16	833	3	852
	К1.3	18	976	4	998
	К1.4	24	1078	10	1112
Изоамилол	К1	29	3251	27	3307
	К1.1	24	3069	20	3113
	К1.2	14	2830	20	2864
	К1.3	21	3100	–	3121
	К1.4	26	3192	22	3240
Сумма энантовых эфиров	К1	2	66	3	71
	К1.1	3	80	5	88
	К1.2	2	124	–	126
	К1.3	8	118	–	126
	К1.4	9	123	3	135
Фенилэтиловый спирт	К1	–	31	35	66
	К1.1	–	29	36	65
	К1.2	–	25	43	68
	К1.3	4	42	56	102
	К1.4	3	52	80	135

концентрация фенилэтилового спирта была минимальной. Установлено, что дистилляты из пшеничного хлеба уступали по органолептическим характеристикам дистиллятам из смеси пшеничного и ржано-пшеничного хлеба. Наиболее высокими органолептическими характеристиками (чистота и насыщенность аромата и вкуса) обладали образцы дистиллятов из смеси пшеничного и ржано-пшеничного хлеба О2.2 и О2.3. В этих образцах проводили подкисление сусла до pH 3,5–3,0. Среди дистиллятов из пшеничного хлеба лучшими по органолептическим характеристикам оказались образцы О1.2 и О1.3.

По результатам корреляционного анализа установлено, что негативное влияние на органолептические показатели дистиллятов оказывает повышенная концентрация ацетальдегида (r_{xy} = –0,724) и гексанола (r_{xy} = –0,716).

Наиболее высокий положительный коэффициент парной корреляции с дегустационной оценкой рассчитан для величины отношения концентрации изоамилола к сумме пропиловых и бутиловых спиртов (r_{xy} = 0,894).

Метанол является высокотоксичным компонентом и его концентрация строго регламентируется в дистиллятах. В исследованных образцах дистиллятов

Таблица 5. Влияние подкисления сброженного сусла из ржано-пшеничного хлеба на распределение летучих компонентов по фракциям

Table 5. Effect of acidification of fermented rye-wheat bread wort on the fractional distribution of volatile components

Наименование компонента	Образец	Содержание компонента, мг из 10 кг сброженного сусла			
		Головная фракция	Средняя фракция	Хвостовая фракция	Общее содержание во фракциях
Ацетальдегид	К2	249	73	3	325
	К2.1	239	66	3	308
	К2.2	226	43	–	269
	К2.3	178	43	2	223
	К2.4	202	52	–	254
Этилацетат	К2	151	131	–	282
	К2.1	153	130	–	283
	К2.2	142	79	–	221
	К2.3	115	39	–	154
	К2.4	143	61	–	204
1-пропанол	К2	13	479	3	495
	К2.1	15	482	2	499
	К2.2	12	554	–	566
	К2.3	10	580	2	592
	К2.4	8	621	–	629
Изобутанол	К2	33	1489	5	1527
	К2.1	30	1223	4	1257
	К2.2	19	991	5	1015
	К2.3	21	1035	2	1057
	К2.4	28	1218	13	1259
Изоамилол	К2	35	3979	33	4047
	К2.1	29	3756	25	3810
	К2.2	17	3426	24	3467
	К2.3	25	3480	–	3505
	К2.4	32	2565	27	3624
Сумма энантовых эфиров	К2	3	81	3	87
	К2.1	4	97	6	107
	К2.2	2	151	–	153
	К2.3	10	144	–	154
	К2.4	11	150	3	164
Фенилэтиловый спирт	К2	–	38	43	81
	К2.1	–	35	44	79
	К2.2	–	31	53	84
	К2.3	5	51	68	124
	К2.4	4	64	98	166

из возвратных отходов хлебопекарного производства обнаружены крайне низкие концентрации метанола. Не выявлено корреляции между уровнем активной кислотности дистиллируемого сусла и концентрацией метанола в дистилляте.

Математическая интерпретация взаимосвязи между величиной активной кислотности (pH), концентрацией ацетальдегида и дегустационной оценкой дистиллята, а также между значением pH, величиной отношения концентрации изоамилола к сумме пропиловых и бутиловых спиртов и дегустационной оценкой представлена на рисунке 1.

Результаты математической обработки позволили определить условия получения дистиллятов высокого качества из возвратных отходов хлебопекарного производства: использование в составе сырья смеси пшеничного и ржано-пшеничного хлеба в соотношении 1:1 и применение на стадии дистилляции подкисления сброженного сусла до pH 3,5–3,0. Объективными критериями оценки качества таких дистиллятов могут стать массовая концентрация ацетальдегида в пределах 50–70 мг/дм^3 б.с. и величина отношения спиртов C_5 к сумме спиртов C_3 и C_4 в диапазоне от 2,10 до 2,25.

Таблица 6. Влияние качественного и количественного состава летучих компонентов на дегустационную оценку дистиллятов из возвратных отходов хлебопекарного производства

Table 6. Effect of the qualitative and quantitative composition of volatile components on the sensory profile of bakery waste distillates

Наименование показателя	Массовая концентрация, мг/дм³ б.с.										r_{xy}
	К1	О1.1	О1.2	О1.3	О1.4	К2	О2.1	О2.2	О2.3	О2.4	
Метанол	20	18	15	15	17	25	23	20	21	24	0,062
Ацетальдегид	99	88	64	58	93	101	79	58	62	78	–0,724
Изобутир-альдегид	8	10	10	11	10	12	15	17	15	19	0,446
Ацетон	5	3	3	2	2	2	7	5	4	5	0,277
2-пропанол	3	1	–	–	3	4	2	–	1	2	–0,335
1-пропанол	537	531	606	626	693	663	651	748	788	867	0,219
Изобутанол	1527	1236	992	1208	1331	2059	1783	1337	1438	1691	–0,094
1-бутанол	7	4	3	3	5	9	7	5	6	7	–0,130
Изоамилол	3969	3689	3394	3766	3910	5503	5076	4623	4732	4956	0,242
Гексанол	24	20	12	12	17	19	15	8	7	13	–0,716
Фенилэтиловый спирт	38	35	30	52	68	53	47	42	73	96	–0,272
Изоамилацетат	22	17	12	10	10	17	9	7	6	13	–0,538
Этилацетат	182	165	100	58	60	160	156	107	56	72	–0,073
Этилкапроат	27	33	57	49	52	35	40	58	63	60	0,409
Этиллактат	5	10	15	20	22	7	11	17	15	19	–0,012
Этилкаприлат	22	27	42	47	52	31	53	66	72	75	0,355
Этилкапрат	32	35	52	50	53	46	38	80	71	80	0,403
Сумма альдегидов и кетонов	112	101	77	71	105	115	101	80	81	102	–0,642
Высшие спирты	6067	5481	5007	5615	5959	8257	7534	6721	6972	7536	0,151
Эфиры	290	287	278	234	249	296	307	335	283	319	0,416
Сумма энантовых эфиров	81	95	151	146	155	112	131	204	206	210	0,425
Сумма летучих компонентов	6527	5922	5407	5987	6398	8746	8012	7198	7430	8077	0,143
Соотношение спиртов C_5/сумма спиртов C_3 и C_4	1,91	2,08	2,12	2,05	1,92	2,01	2,08	2,21	2,12	1,93	0,894
Соотношение спиртов C_3/C_4	0,35	0,43	0,61	0,52	0,52	0,32	0,36	0,56	0,55	0,51	0,325
Соотношение сумма энантовых эфиров/этилацетат	0,45	0,58	1,51	2,52	2,58	0,70	0,84	1,91	3,68	2,92	0,106
Дегустационная оценка, балл	8,2	8,3	8,7	8,5	8,0	8,5	8,6	8,9	8,7	8,3	

Выводы

Снижение pH осахаренного сусла с 5,5 до 4,5–3,5 приводит к уменьшению синтеза высших спиртов и эфиров высших жирных кислот в процессе его сбраживания. В этих условиях также было отмечено повышение массовой концентрации ацетона. Результаты исследования показали нецелесообразность подкисления сусла из возвратных отходов хлебопекарного производства на стадии сбраживания.

Установлено, что оптимальная степень подкисления сброженного сусла на стадии дистилляции – pH 3,5–3,0. При этих условиях выход средней фракции в пересчете на абсолютный алкоголь повышается на 2,0–2,2 %. При повышении активной кислотности сброженного сусла до pH 3,5–3,0 отмечалось снижение концентрации ацетальдегида и этилацетата в средней фракции дистиллята в среднем в 1,5 раза, а также повышение содержания компонентов энантового эфира и фенилэтилового спирта.

Повышение активной кислотности осахаренного сусла перед сбраживанием до значения pH ниже 3,0 нецелесообразно, т. к. это приводит к повышению объема головной и хвостовой фракций и снижению качества дистиллята.

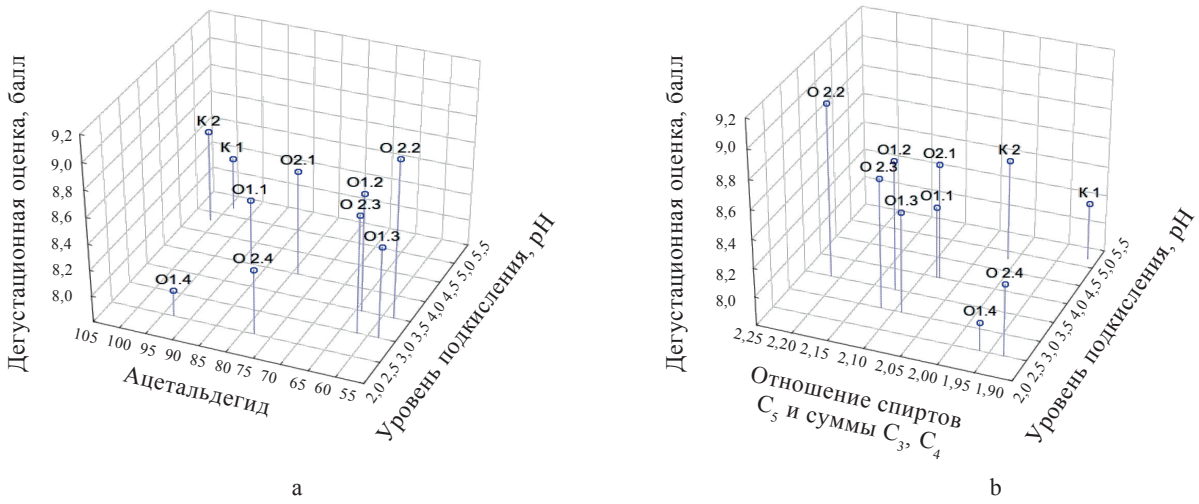

Рисунок 1. Изменение дегустационной оценки дистиллята в зависимости от pH сусла и концентрации ацетальдегида в дистилляте (a) и pH сусла и величины отношения высших спиртов C_5 к сумме спиртов C_3 и C_4 (b)

Figure 1. Effect of (a) wort pH and acetaldehyde concentration in the distillate and (b) wort pH and the ratio of higher C_5 alcohols to the sum of C_3 and C_4 alcohols on the sensory profile of the distillate

На основании математической обработки экспериментальных данных рекомендованы объективные критерии оценки качества дистиллятов из возвратных отходов хлебопекарного производства: массовая концентрация ацетальдегида и величина отношения спиртов C_5 к сумме спиртов C_3 и C_4.

Критерии авторства

Все авторы внесли равный вклад в исследование и несут равную ответственность за информацию, опубликованную в данной статье.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

All the authors contributed equally to the study and are equally responsible for the information published in this article.

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this article.

Regerences/Список литературы

1. The hard bread [Internet]. [cited 2022 Feb 20]. Available from: https://plus.rbc.ru/news/5b0309107a8aa9185dd2e978 [Трудный хлеб. URL: https://plus.rbc.ru/news/5b0309107a8aa9185dd2e978 (дата обращения: 20.02.2022).].

2. Making a crust: Tesco to use unsold bread in new products [Internet]. [cited 2022 Feb 20]. Available from: https://www.theguardian.com/environment/2019/jul/06/making-a-crust-tesco-to-use-unsold-bread-in-new-products

3. Tonini D, Albizzati PF, Astrup TF. Environmental impacts of food waste: Learnings and challenges from a case study on UK. Waste Management. 2018;76:744–766. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.032

4. Beer made from unsold bread is helping combat food waste [Internet]. [cited 2022 Feb 23]. Available from: https://www.foodandwine.com/drinks/beer-made-unsold-bread-helping-combat-food-waste

5. Velasco D, Senit JJ, De La Torre I, Santos TM, Yustos P, Santos VE. Optimization of the enzymatic saccharification process of milled orange wastes. Fermentation. 2017;3(3). https://doi.org/10.3390/fermentation3030037

6. Bilal M, Iqbal HMN. State-of-the-art strategies and applied perspectives of enzyme biocatalysis in food sector – current status and future trends. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2020;60(12):2052–2066. https://doi.org/10.1080/10408398.2019.1627284

7. Verni M, Rizzello CG, Coda R. Fermentation biotechnology applied to cereal industry by-products: Nutritional and functional insights. Frontiers in Nutrition. 2019;6. https://doi.org/10.3389/fnut.2019.00042

8. Rimareva LV, Serba EM, Overchenko MB, Ignatova NI, Pogorzhelskaya NS, Krivova AYu. Role of enzymatic catalysis in the production of alcohol. Food Industry. 2021;(9):50–52. (In Russ.). https://doi.org/10.52653/PPI.2021.9.9.021

9. Jatuwong K, Suwannarach N, Kumla J, Penkhrue W, Kakumyan P, Lumyong S. Bioprocess for production, characteristics, and biotechnological applications of fungal phytases. Frontiers in Microbiology. 2020;11. https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.00188

10. Krikunova LN, Dubinina EV. Study of protein complex of return waste of the bread-baking production. Technology and Merchandising of the Innovative Foodstuff. 2018;53(6):63–66. (In Russ.). [Крикунова Л. Н., Дубинина Е. В. Исследование белкового комплекса возвратных отходов хлебопекарного производства // Технология и товароведение инновационных пищевых продуктов. 2018. Т. 53. № 6. С. 63–66.].

11. Krikunova LN, Dubinina EV, Obodeeva ON. Question of using the returnable waste of bakery production for distillates producing. Beer and Beverages. 2019;(1):64–67. (In Russ.). https://doi.org/10.24411/2072-9650-2019-00007

12. Serba EM, Rimareva LV, Overchenko MB, Ignatova NI, Medrish ME, Pavlova AA, *et al.* Selecting multi-enzyme composition and preparation conditions for strong wort. Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2021;11(3):384–392. (In Russ.). https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-3-384-392

13. Balcerek M, Pielech-Przybylska K, Dziekońska-Kubczak U, Patelski P, Strak E. Fermentation results and chemical composition of agricultural distillates obtained from rye and barley grains and the corresponding malts as a source of amylolytic enzymes and starch. Molecules. 2016;21(10). https://doi.org/10.3390/molecules21101320

14. Zueva NV, Agafonov GV, Korchagina MV, Dolgov AN, Chusova AE. Selection of enzyme preparations and temperature-time regimes of water-heat and enzymatic treatment in the development of complex technology of processing of grain raw materials. Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies. 2019;81(1):112–119. (In Russ.). https://doi.org/10.20914/2310-1202-2019-1-112-119

15. Kłosowski G, Mikulski D, Macko D, Miklaszewska B, Kotarska K, Czupry´nski B. Influence of various yeast strains and selected starchy raw materials on production of higher alcohols during the alcoholic fermentation process. European Food Research and Technology. 2014;240(1):233–242. https://doi.org/10.1007/s00217-014-2323-8

16. Rimareva LV, Overchenko MB, Ignatova NI, Serba EM, Krivova AYu. Biotechnological aspects of the production of alcohol from secondary raw materials of food production. Food Industry. 2020;(5):55–58. (In Russ.). https://doi.org/10.24411/0235-2486-2020-10056

17. Kłosowski G, Czupryński B, Wolska M. Characteristics of alcoholic fermentation with the application of *Saccharomyces cerevisiae* yeasts: As-4 strain and I-7-43 fusant with amylolytic properties. Journal of Food Engineering. 2006;76(4):500–505. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.05.048

18. Kłosowski G, Mikulski D, Czupryński B, Kotarska K. Characterisation of fermentation of high-gravity maize mashes with the application of pullulanase, proteolytic enzymes and enzymes degrading non-starch polysaccharides. Journal of Bioscience and Bioengineering. 2010;109(5):466–471. https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2009.10.024

19. Polyakov VA, Serba EM, Overchenko MB, Ignatova NI, Rimareva LV. The effect of a complex phytase-containing enzyme preparation on the process of rye wort fermentation. Foods and Raw Materials. 2019;7(2):221–228. https://doi.org/10.21603/2308-4057-2019-2-221-228

20. Rimareva LV, Serba EM, Overchenko MB, Shelekhova NV, Ignatova NI, Pavlova AA. Enzyme complexes for activating yeast generation and ethanol fermentation. Foods and Raw Materials. 2022;10(1):127–136. https://doi. org/10.21603/2308-4057-2022-1-127-136

21. Serna-Saldivar SO. Production of malts, beer, alcohol spirit and fuel ethanol. In: Serna-Saldivar SO, editor. Cereal grains. Properties, processing and nutritional attributes. Boca Raton: CRC Press; 2010. pp. 417–463. https://doi.org/10.1201/9781439882092

22. Ponomareva OI, Borisova EV, Prokhorchik IP. Acid-resistant strains of *Saccharomyces cerevisiae* yeast in the production of acid ales. Journal of International Academy of Refrigeration. 2018;(1):41–47. (In Russ.). https://doi.org/10.17586/1606-4313-2018-17-1-41-47

23. Baltaci SF, Hamamci H. The simultaneous saccharification and fermentation of malt dust and use in the acidification of mash. Journal of the Institute of Brewing. 2019;125(2):230–234. https://doi.org/10.1002/jib.554

24. Adedeji OA, Audu TM. Natural fermentation of *Pyrus communis* (Pear) mesocarp by associated consortium fungal specie. Journal of Microbiology and Pathology. 2018;2(1).

25. Tsegay ZT, Sathyanarayana CB, Lemma SM. Optimization of cactus pear fruit fermentation process for wine production. Foods. 2018;7(8). https://doi.org/10.3390/foods7080121

26. Li B, Gao X, Li N, Mei J. Fermentation process of mulberry juice-whey based Tibetan kefir beverage production. Czech Journal of Food Sciences. 2018;36(6):494–501. https://doi.org/10.17221/468/2017-CJFS

27. Chidi BS, Bauer FF, Rossouw D. Organic acid metabolism and the impact of fermentation practices on wine acidity – A review. South African Journal for Enology and Viticulture. 2018;39(2):315–329. https://doi.org/10.21548/39-2-3172

28. Stewart GG. The production of secondary metabolites with flavour potential during brewing and distilling wort fermentations. Fermentation. 2017;3(4). https://doi.org/10.3390/fermentation3040063

29. Balcerek M, Pielech-Przybylska K, Strak E, Patelski P, Dziekońska U. Comparison of fermentation results and quality of the agricultural distillates obtained by application of commercial amylolytic preparations and cereal malts. European Food Research and Technology. 2016;242(3):321–335. https://doi.org/10.1007/s00217-015-2542-7

30. Krikunova LN, Dubinina EV. Effect of distillation methods on qualitative characteristics of distillates obtained from dried Jerusalem artichoke. Food Processing: Techniques and Technology. 2018;48(1):48–56. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2018-1-48-56

31. Dubinina EV, Krikunova LN, Peschanskaya VA, Trishkaneva MV. Scientific aspects of identification criteria for fruit distillates. Food Processing: Techniques and Technology. 2021;51(3):480–491. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2021-3-480-491

32. Balcerek M, Pielech-Przybylska K, Patelski P, Dziekońska-Kubczak U, Strak E. The effect of distillation conditions and alcohol content in “heart” fractions on the concentration of aroma volatiles and undesirable compounds in plum brandies. Journal of the Institute of Brewing. 2017;123(3):452–463. https://doi.org/10.1002/jib.441