

**AKADEMIA EKONOMICZNA Im. OSKARA LANGEGO  
WE WROCŁAWIU  
INSTYTUT TECHNOLOGII PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I SPOŻYWCZEGO**

**Jerzy Kwaśnik**

**WPLYW NIEKTÓRYCH CZYNNIKÓW  
FIZYKO-CHEMICZNYCH NA DOJRZEWANIE  
DESTYLATU WINNEGO**

**Praca doktorska**

**Promotor  
Prof. dr hab. inż. Jerzy Ziobrowski**

**Wrocław 1979**

Wielce Szanownemu Panu  
Profesorowi dr hab. JERZEMU ZIOBROWSKIEMU  
składam serdeczne podziękowanie za opiekę,  
cenne wskazówki i wszechstronną pomoc w  
czasie prowadzenia badań i redagowania  
tekstu pracy doktorskiej

## SPIS TREŚCI

### WSTĘP

### CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. OTRZYMYWANIE I DOJRZEWANIE DESTYLATÓW WINNYCH.....	7
1.1. Otrzymywanie i zastosowanie destylatów winnych.....	7
1.2. Dojrzewanie destylatów winnych.....	11
1.3. Możliwości intensyfikacji procesu dojrzewania destylatów winnych.....	24
1.3.1. Działanie podwyższonej i obniżonej temperatury.....	25
1.3.2. Działanie środków oksydacyjnych.....	28
1.3.3. Działanie prądem elektrycznym.....	30
1.3.4. Zastosowanie ultradźwięków.....	30
1.3.5. Zastosowanie promieniowania ultrafioletowego i jonizacyjnego.....	31
1.3.6. Zastosowanie katalizatorów organicznych i nieorganicznych.....	35
1.3.7. Zastosowanie obróbki drewna dębowego.....	37
2. CEL PRACY.....	40

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3. MATERIAŁY I METODY.....	43
3.1. Surowiec i materiały.....	43
3.2. Sposób postępowania.....	45

3.3. Metody oznaczeń i oceny destylatu.....	56
3.3.1. Analizy ogólne i kolorymetryczne.....	56
3.3.2. Metody chromatograficzne.....	60
3.3.3. Analizy sensoryczne.....	61
4. OMÓWIENIE WYNIKÓW.....	64
4.1. Wyniki pierwszego etapu badań.....	64
4.2. Wyniki drugiego etapu badań.....	71
4.3. Wyniki trzeciego etapu badań.....	88
5. DYSKUSJA WYNIKÓW.....	100
5.1. Zmiany ilościowe składników destylatu winnego w czasie doświadczeń.....	101
5.2. Wpływ czynników fizyko-chemicznych.....	115
5.3. Ocena możliwości zastosowania metod przyspieszonego dojrzewania destylatów winnych w przemyśle.....	121
WNIOSKI.....	126
SPIS LITERATURY.....	131
SPIS TABEL I RYSUNKÓW.....	143
STRESZCZENIE.....	147



## WSTĘP

Napoje typu winiaku oraz niektóre wódki gatunkowe wymagają jako składnika głównego lub komponenta użycie destylatu winnego. W naszym kraju destylat winny jest z reguły surowcem importowanym. Najczęściej zakupuje się jako tańsze, destylaty młode, które poddawane są procesowi dojrzewania w kraju. Okres dojrzewania naturalnego jest różny i zależy od jakości destylatu, ale nie powinien być krótszy od 3-5 lat. Oczywiście zdarzające się i to coraz częściej użycie destylatu o krótszym okresie dojrzewania naturalnego nie przekreśla możliwości otrzymania napoju tego typu, ale niewątpliwie obniża jego jakość. Istnieje wiele czynników natury ekonomicznej i organizacyjnej sprzyjających takiemu postępowaniu. Destylat winny kupiony za dewizy stanowi "zamrożony" kapitał, który można będzie odzyskać dopiero po wprowadzeniu wyrobu do sprzedaży. Przez ten okres czasu kapitał ten nie przynosi zysków. W czasie przechowywania występują straty na skutek parowania i przepompowywania destylatu winnego. Im dłuższy czas leżakowania, tym większe straty. Piwnice leżakowe, w których odbywa się dojrzewanie mają limitowaną okresem dojrzewania zdolność produkcyjną - a budowa ich jest kosztowna.

Stosowane w czasie dojrzewania zabiegi pielęgnacyjne wymagają nakładów pracy i energii. Jest rzeczą zrozumiałą, że w tych warunkach poszukuje się sposobów, które pozwoliłyby na intensyfikację procesu dojrzewania dzięki czemu destylat winny uzyskałby w krót-

szym czasie pożądaną jakość. Bardzo korzystne byłoby, gdyby jakość ta była nawet większa niż przy dojrzewaniu naturalnym. Zapewniłoby to podniesienie jakości gotowego wyrobu i utrzymanie znaku jakości lub jego otrzymanie. Ma to duże znaczenie ze względu na eksport znanych z dobrej jakości i wysokiej oceny na rynkach międzynarodowych naszych napojów alkoholowych.

Złożony charakter zachodzących w czasie dojrzewania przemian chemicznych i fizyko-chemicznych sprawia, że wpływ potencjalnie efektywnych oddziaływań na destylat winny jest bardzo złożony a ilość czynników i metod znaczna. Na ten temat jest obszerna literatura przedmiotu, krajowa i zagraniczna, przedstawiająca badania prowadzone w tym zakresie. Znacznie mniej jest opracowanych metod, które dają w tym względzie efekty często zresztą nieporównywalne i niesprawdzające się przy użyciu innych surowców i w innych warunkach.

Konieczność szerokiego działania dla podniesienia jakości produkcji oraz powody podane wyżej przyczyniły się do podjęcia tego tematu badań przedstawionych w niniejszej pracy. Postanowiono jednak ograniczyć badane czynniki tylko do takich, które stosunkowo łatwo mogłyby być wykorzystane w praktyce przemysłowej. Z tego względu większość użytych czynników ma charakter fizyczny lub fizyko-chemiczny. Oparto się na destylacie winnym o niekiej jakości, którego okres dojrzewania naturalnego musiałby być szczególnie długi. Efekty uzyskane przy takim surowcu byłyby w ten sposób szczególnie korzystne a metoda

mogłaby być stosowana przede wszystkim w takich przypadkach, chociaż pożądane byłoby, gdyby dawała efekty w dojrzewaniu każdego surowca.

Mimo, że ocena sensoryczna jest najważniejszą oceną to jednak prowadzono liczne oznaczenia i analizy, które mogły ogólną ocenę bardziej zobiiektywizować i zkwantyfikować.

Badania prowadzono w latach 1974-1979 w laboratorium Instytutu Technologii Przemysłu Chemicznego i Spożywczego Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu. Korzystano przy tym z źródła promieniowania jonizacyjnego Instytutu Niskich Temperatur PAN we Wrocławiu oraz z oceny sensorycznej wybranych prób, wykonanej przez Komisję Znaku Jakości Instytutu Przemysłu Fermentacyjnego w Warszawie.

## C Z Ę Ś Ć T E O R E T Y C Z N A

### 1. OTRZYMYWANIE I DOJRZEWANIE DESTYLATÓW WINNYCH

#### 1.1. Otrzymywanie i zastosowanie destylatów winnych

Produkcja destylatów winnych rozwinęła się w krajach o sprzyjających do uprawy winogron warunkach klimatycznych, które są podstawowym surowcem do otrzymywania win a w dalszej konsekwencji destylatów winnych. Do takich krajów - producentów zaliczyć można między innymi Francję, Związek Radziecki, Bułgarię, Jugosławię, Austrię, Szwajcarię [77].

Jakość otrzymanego destylatu winnego zależy od wielu czynników technologicznych oraz od czynników związanych z uprawą winogron, stąd np. we Francji wymagania stawiane temu surowcowi ujęte są w dekreście z 1909 r określającego ściśle pochodzenie winogron do produkcji koniaku [8,153].

W Polsce podejmowano próby produkcji destylatu winnego z krajowych win gronowych, jednak ze względu na małą bazę surowcową i stosunkowo niską jakość tego destylatu, produkcja ta nie ma technologicznego i ekonomicznego uzasadnienia [46].

Destylat winny otrzymuje się w wyniku następujących procesów technologicznych: [41].

- fermentacja alkoholowa moszczu otrzymanego z winogron,
- odpęd alkoholu i innych lotnych składników wina,
- frakcjonowanie destylatu winnego,

- dojrzewanie destylatu w beczkach dębowych,
- kupażowanie,
- rozlew produktu gotowego.

Do produkcji wina przeznaczonego na destylat winny używa się soku z winogron białych. Sok gronowy w wielu krajach jest konserwowany np.  $\text{SO}_2$ , jedynie we Francji użycie dwutlenku siarki do konserwacji destylatu winnego jest prawnie zabronione [77]. Sok ten poddaje się fermentacji samorzutnej, która trwa około 12 dni, przy czym fermentacja burzliwa trwa od 7-8 dni [8]. Otrzymane wino o mocy ok. 8-9% objętościowych i znacznej kwasowości /ok.  $10\text{g}/\text{dm}^3$  w przeliczeniu na kwas jabłkowy/ poddawane jest procesowi destylacji w aparatach o działaniu okresowym. Właściwą frakcję destylatu zbiera się w odbieralniku, z którego przepompowywany jest do zbiornika pośredniczącego a następnie po 2-3 dniach kierowany jest do beczek leżakowych. Do tego zabiegu przeznacza się frakcję o mocy 60-70% objętościowych alkoholu etylowego [8,77]. Dojrzewanie odbywa się w beczkach dębowych o pojemności ok.  $250\text{ dm}^3$ . Specjalnej obróbce wstępnej poddaje się drewno dębowe we francuskich wytwórniach, które pochodzi z okręgu Limousin i Trouqais [8]. Deski przeznaczone na klepki bednarskie układane są w stosy o wysokości 2,5 m i składowane na wolnym powietrzu w ciągu 5-7 lat. Wpływ atmosfery, słońca i deszczu powoduje korzystne zmiany w składzie chemicznym drewna. Ważne znaczenie ma w tym przypadku utlenianie tanin, które tracą gorzkie własności smakowe i nabierają przyjemnego zapachu. Dojrzewanie destylatu winnego w beczkach odbywa się w pomieszczeniach naziemnych w naturalnych warunkach tj. w wa-

runkach temperatury otaczającej atmosfery. W nowocześniejszych wytwórniach pomieszczenia są klimatyzowane. Dojrzwanie trwa conajmniej 5 lat. Po upływie tego czasu destylat poddawany jest kupażowaniu, które polega na mieszaniu destylatów odpowiednio dobranych i w odpowiednich stosunkach ilościowych. Proces ten przeprowadzany jest w drewnianych kadziach zaopatrzonych w mieszadła mechaniczne i trwa od 2-3 dni. Po tym czasie zestaw filtruje się i przeznaczają do dalszego dojrzewania lub rozlewu. Destylat winny przeznaczony do rozlewu rozcieńcza się wodą destylowaną do pożądanej mocy /ok.40°/ dodaje w razie potrzeby karmelu i miesza w zbiornikach ze stali nierdzewnej w ciągu 1-2 dni a następnie po przefiltrowaniu rozlewa do butelek [8].

Destylat po takiej obróbce technologicznej nabiera charakteru napoju konsumpcyjnego. Nazwa "Koniak" jest prawnie zastrzeżona i może być stosowana tylko do wyrobów pochodzących z francuskich departamentów; Charente, Charente-Martime oraz częściowo Dordogne i Deux-Sevres [2,8,62,77].

Obecnie w tym rejonie uprawia się trzy rodzaje winogron: Saint-Emilion, Folle Blanche i Colombard [149].

Destylat winny przeznaczony do produkcji koniaku musi spełniać wymogi jakościowe: [86].

- zawartość etanolu 62-70% objętościowych,
- zawartość aldehydów 10-15 mg/100cm<sup>3</sup> 100°,
- zawartość estrów 80-250 mg/100cm<sup>3</sup> 100°,
- zawartość kwasów 20-55 mg/100cm<sup>3</sup> 100°,
- zawartość wyższych alkoholi 150-550 mg/100cm<sup>3</sup> 100°

- zawartość furfurołu max 4 mg/dm<sup>3</sup> 100°.

Skład jakościowy destylatów winnych produkowanych w różnych krajach jest zróżnicowany i w podstawowych grupach związków chemicznych kształtuje się następująco: [41,50,77].

- zawartość etanolu 62-72% objętościowych,
- zawartość aldehydów 5-200 mg/100cm<sup>3</sup> 100°,
- zawartość estrów 20-200 mg/100cm<sup>3</sup> 100°,
- zawartość kwasów 20-55 mg/100cm<sup>3</sup> 100°,
- zawartość wyższych alkoholi 200-450 mg/100cm<sup>3</sup> 100°,
- zawartość furfurołu max 4 mg/100cm<sup>3</sup> 100°.

Destylaty winne są stosowane przede wszystkim do wyrobów typu koniaku, które noszą między innymi nazwy: aquavite di vino, weinbrand, winiak, brandy, armaqnac [77].

Polski przemysł spirytusowy używa importowanych destylatów winnych do produkcji wysokogatunkowych wódek typu winiaku takich jak: Jarzębiak, Klubowa, Winiak Klubowy, Sopllica, Advocat, Winiak Luksusowy i inne. Dodatek destylatu winnego do różnych asortymentów wódek określany jest przez receptury technologiczne. Sporządzane zestawy po odpowiednim okresie dojrzewania posiadają zharmonizowane cechy organoleptyczne, charakterystyczne dla danego asortymentu [60]. Destylat winny importowany, przeznaczony do produkcji napojów alkoholowych typu winiaku, w zależności od asortymentu i wymogów jakościowych poddawany jest procesowi dojrzewania w dębowych naczyniach od 3-5 lat [37].

## 1.2. Dojrzewanie destylatów winnych

Dojrzewanie destylatów winnych jest bardzo złożonym procesem zarówno pod względem przemian fizycznych jak i chemicznych. Zachodzące zmiany podczas dojrzewania można podzielić na dwie grupy: [16,74,86]

a/ zmiany polegające na zjawiskach fizycznych:

- ekstrakcja składników drewna dębowego głównie garbników, węglowodanów, kwasów organicznych oraz substancji nieorganicznych jak np. związków potasu,
- parowanie bardziej lotnych składników destylatu i w rezultacie koncentracja składników mniej lotnych,

b/ zmiany polegające na reakcjach chemicznych składników destylatu winnego, związków wyekstrahowanych z drewna beczek i tlenu, który przenika z powietrza i rozpuszcza się w destylacie.

Świeżo otrzymany destylat winny ma niezharmonizowany smak i zapach. Dojrzewanie związane jest z całym szeregiem mniej lub bardziej znanych procesów fizycznych i chemicznych [42,155].

Możliwość tworzenia się różnych związków jest ogromna gdyż spirytusy surowe zawierają około 70 składników i szereg dalszych związków chemicznych jest ekstrahowana z drewna dębowego [33,42].

Ogółem występuje około 100 związków, które znajdują się w różnych, przeważnie śladowych ilościach i mają wpływ na właściwości organoleptyczne produktu.

Wielu badaczy podejmowało od dawna próby wyjaśnienia zjawisk zachodzących w dojrzewających napojach alkoholowych.



Istotę tych przemian próbowali już w ubiegłym wieku wyjaśnić Berthelot i Pasteur [5]. Pierwszy z nich twierdził, iż dostęp tlenu powietrza jest bardzo szkodliwy dla wina, drugi zaś dowodził, że starzenie wina spowodowane jest oddziaływaniem tlenu atmosferycznego, nie wyjaśniając jednak mechanizmu działania tlenu. Liczne badania nad rolą tlenu w procesie utleniania aldehydów i ketonów występujących w napojach alkoholowych prowadził Bac [5]. Ribereau-Gayon [5] zwrócił uwagę na udział tlenu w procesie dojrzewania win twierdząc, że procesy utleniające wpływają pozytywnie na dojrzewanie i tworzenie bukietu wina. Procesy te są katalizowane według niego przez sole żelaza i miedzi, których ślady znajdują się we wszystkich przefermentowanych moszczach.

S.Manskaja [5] uważa, że dojrzewanie koniaków i win dzieli się na dwa etapy:

- dojrzewanie w obecności tlenu atmosferycznego z równoczesną ekstrakcją fenolu z drewna beczek,
- dalsze powolniejsze utlenianie tlenem zawartym w nadtlenkach pod wpływem peroksydazy.

Inne stanowisko w tej sprawie zajmuje Łaszchi [5]. W procesie dojrzewania przypisuje on miedzi katalizę reakcji chemicznych twierdząc przy tym, że najpierw zachodzi ekstrakcja substancji garbnikowych, fenoli itp. związków z drewna dębowego beczek, a dopiero później utlenianie alkoholi do aldehydów i kwasów oraz powstawanie substancji aromatycznych mających wpływ na bukiet napoju. Procesy te odbywają się przy jednoczesnym działaniu tlenu powietrza przenikającego przez pory drewna

beczek.

Prostosierdow [110] rozpatruje zmiany zachodzące podczas dojrzewania w beczkach, wyodrębniając między innymi następujące procesy fizykochemiczne:

- utlenianie pod wpływem tlenu powietrza, częściowe utlenianie etanolu do aldehydów oraz utlenianie garbników i barwników w obecności oksydaz lub katalizatorów nieorganicznych
- wzajemne oddziaływanie na siebie alkoholi i kwasów podczas długotrwałego dojrzewania.

Autor zwraca uwagę na zjawisko alkoholizy występujące podczas dojrzewania.

Podobnego zdania jest Bellet [86]. W rezultacie alkoholizy następuje uwalnianie wyższych alkoholi wpływających na bukiet napoju. Natomiast powstające kwasy łączą się z etanolem.

Sisakjan [117] w wyniku badań widm spektralnych młodych i dojrzałych koniaków oraz widm poszczególnych składników napojów stwierdził, że specyficzny bukiet i smak zawdzięcza koniak powstawaniu szeregu związków z których zidentyfikował tylowanilinę i etylowanilinę. Według niego proces dojrzewania przebiega w dwóch fazach, gdzie w pierwszej ma miejsce ekstrakcja związków z drewna beczek, które rozpadając się w następnej fazie dają związki o charakterze aromatycznym, odpowiedzialne za cechy organoleptyczne.

Według Koczergii [154] chemizm dojrzewania napojów alkoholowych jest związany z wartością potencjału oksydacyjno-redu-

kcyjnego danego środowiska.

Zdania na temat, które z procesów chemicznych mają istotny wpływ na zmiany dokonujące się w dojrzewających napojach alkoholowych są w dalszym ciągu podzielone.

Żywiel [156] twierdzi, że najważniejszą przemianą chemiczną jest bardzo powolny proces tworzenia się estrów. Natomiast Walter [147] uważa, tak jak wielu innych badaczy, że procesy oksydacyjne są podstawowymi, ponieważ płyny alkoholowe w procesie dojrzewania wykazują wysoki potencjał oksydacyjno-redukcyjny [22,86].

Walter [147] uważa za podstawowe przemiany chemiczne zachodzące w czasie dojrzewania:

- utlenianie, wywołane przez tlen znajdujący się w destylacie, który dostaje się przez pory drewna dębowego, i w wyniku tego procesu alkohol etylowy przechodzi w acetaldehyd a ten z kolei przechodzi w kwas octowy,
- estryfikacja, w wyniku której powstają estry kwasów: mrówkowego, masłowego, laurynowego i wielu innych. Otrzymane estry w przeciwieństwie do kwasów, z których powstały mają przyjemny zapach i smak. Estry lotne np. octan etylu i mleczan etylu poprawiają bukiet napoju a estry nielotne poprawiają jego smak np. ester winowy, cytrynowy, bursztynowy, jabłkowy,
- kondensacja polegająca na łączeniu acetaldehydu w obecności kwasu z dwiema cząsteczkami etanolu w acetal. W ten sposób

dalsza część nieprzyjemnego smakowo acetaldehydu przechodzi w substancję aromatyczną,

- rozszczepienie tlenowe odbywa się przez oddziaływanie tlenu znajdującego się w roztworze i nad nim na cząsteczki wyższych alkoholi i rozkład ich do związków niskocząsteczkowych. Wyższe alkohole posiadają nieprzyjemny smak i zapach, natomiast produkty ich rozpadu nie posiadają tych własności, stąd też w miarę dojrzewania destylatu jego własności organoleptyczne poprawiają się [147]

W świeżo otrzymanym destylacie winnym składniki wpływające na smak i aromat oraz w znacznym stopniu na jakość dojrzałego produktu stanowią 0,1 - 0,2% [151].

Oprócz alkoholu etylowego w świeżo otrzymanym destylacie winnym występują między innymi: alkohol metylowy, izopropylowy, n-propylowy, izo-butylowy, n-butylowy, izo-amylowy. Główną część wymienionych alkoholów stanowi alkohol izo-amylowy / 72% / a następnie izo-butylowy i izo-propylowy. Ponadto występują śladowe ilości alkoholi terpenowych i aromatycznych [8,41,86,151].

W destylacie oznaczone zostały także acetale, acetaldehydy, estry i kwasy organiczne [41,86]. Stwierdzono obecność następujących kwasów: mrówkowego, octowego, propionowego, masłowego, walerianowego, kapronowego, kaprinowego, kaprylowego i laurynowego [30, 41,86,151]. W czasie dojrzewania wzrasta ogólna zawartość wyższych alkoholi w stosunku do etanolu. Wzrost ten jest niewielki i tłumaczy się go niższą lotnością tych związków w porównaniu z alkoholem etylowym [41,42]. Istnieją też na ten temat inne

opinie [36,41,94,95,133].

Bellet [86] uważa, że w czasie dojrzewania destylatów winnych ogólna zawartość wyższych alkoholi praktycznie nie zmienia się.

Badania przeprowadzone przez Jarosza [41] wykazały, że zawartość wyższych alkoholi wzrasta do 10 lat dojrzewania a potem maleje. W procesie dojrzewania destylatów winnych wzrasta ilość estrów [16,71,153]. Łaszchi [71] twierdzi, że przyrost estrów w ciągu roku dojrzewania wynosi od 5-22 mg/dm<sup>3</sup> a ogólna zawartość estrów nie przekracza 35% wartości teoretycznej.

Wielu badaczy stwierdziło wzrost zawartości aldehydów i acetalu w procesie dojrzewania płynów alkoholowych [30,41,71,86,133,151].

Zawartość ważniejszych grup związków w destylacie świeżym i po pięciu latach dojrzewania przedstawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1

ZMIANY W SKŁADZIE CHEMICZNYM DESTYLATU WINNEGO PRZEZNACZONEGO DO PRODUKCJI KONIAKU [8]

Składniki	Zawartość w g/dm <sup>3</sup>	
	Młody destylat winny	Pięcioletni destylat winny
Aldehydy	0,05	0,16
Kwasy	0,10	0,45
Estry	0,70	0,75
Wyższe alkohole	2,40	2,40
Furfurol	0,02	0,022

Z danych zawartych w tabeli 1 wynika, że podczas dojrzewania młodego francuskiego destylatu winnego największe zmiany zachodzą w zawartości kwasów i aldehydów, których ilość wyraźnie wzrasta. W nieco mniejszym stopniu wzrasta zawartość estrów.

W czasie dojrzewania zmienia się również wykładnik jonów wodorowych /pH/. Według Skurichina [86] największe zmiany zachodzą w pierwszych dwóch latach dojrzewania a od 10 roku praktycznie nie ulega zmianie ustalając się na poziomie 4,1-4,0 a nawet poniżej.

W produkcji destylatów winnych bardzo ważny jest długotrwały kontakt destylatu z drewna dębowego, w wyniku którego zachodzi szereg procesów fizyko-chemicznych, co zdaniem wielu autorów [5,16,17,35,41,86,128,129,131,153,155] ma duży wpływ na jakość produktu.

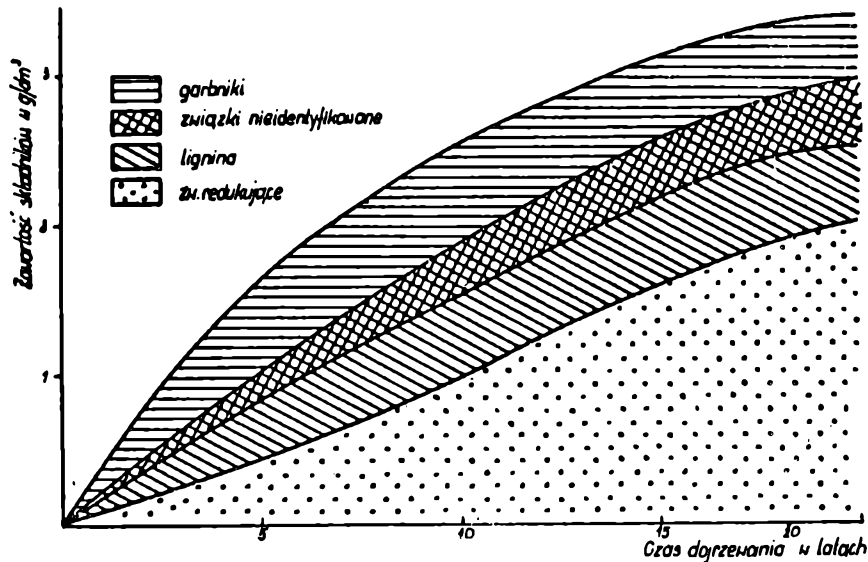
Istotnym zagadnieniem jest więc rodzaj, pochodzenie, wiek i skład chemiczny drewna dębowego.

T a b e l a 2

ŚREDNIA ZAWARTOŚĆ SKŁADNIKÓW  
DREWNA DĘBOWEGO W % [42,85]

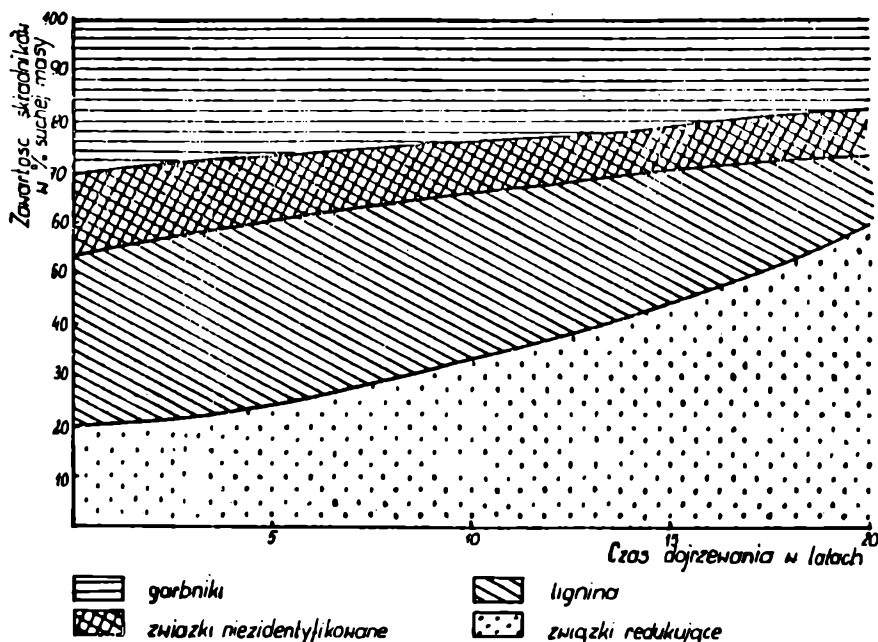
Lp	Składniki	Zawartość w %
1.	Celuloza	23,0 - 50,0
2.	Pentozany	17,0 - 23,0
3.	Metylopentozany	0,2 - 0,5
4.	Galaktan	0,1 - 0,6
5.	Kwasy uronowe	4,6 - 5,4
6.	Garbniki	4,6 - 8,7
7.	Lignina	20,0 - 24,0
8.	Związki rozpuszczalne w gorącej wodzie	2,4 - 4,3
9.	Żywyce	0,5 - 0,75

W czasie dojrzewania zwiększa się ekstrakt, w skład którego wchodzi substancje garbnikowe, lignina, substancje redukujące oraz inne związki [41,86].



Rys.1. Zmiany zawartości składników ekstraktu destylatów winnych w czasie dojrzewania [86]

Procentowy udział głównych składników ekstraktu w kolejnych latach dojrzewania destylatu winnego przedstawia rys.2. [86].



Rys.2 Zmiany składu ekstraktu destylatu winnego w czasie dojrzewania [86]

W pierwszym okresie dojrzewania największy udział w ekstrakcie mają garbniki, ponieważ łatwo są ekstrahowane z drewna. Garbniki utleniają się tlenem, który znajduje się w destylacie winnym w ilości 6-16 mg/dm<sup>3</sup> [86]. Część z nich wypada wówczas z roztworu jako osad. Garbniki utlenione, które nie utraciły rozpuszczalności w alkoholu posiadają miękki specyficzny smak, charakterystyczny dla koniaku.

Według Skurichina [86,129] rola garbników w procesie dojrzewania polega na katalizowaniu reakcji tworzenia się aldehydów, acetalu i innych związków. Jednym ze składników drewna dębowego, który uczestniczy w tworzeniu bukietu dojrzałego destylatu jest lignina. Destylat winny o mocy około 60° może wyekstrahować z wewnętrznej części klepki dębowej do 70% ligniny [42,86].

W procesie ekstrakcji ligniny alkoholem w środowisku kwaśnym powstają związki nierozpuszczalne w wodzie /etanolo-lignina/ jak również rozpuszczalne, w skład których wchodzi aromatyczne aldehydy, alkohole i kwasy [86].

W wyniku badań zostały wyodrębnione z ekstraktu dębowego aldehydy: koniferylowy i goryczkowy oraz ich pochodne: aldehyd bzo- wy i wanilina [86,117]. Aldehyd bzo- wy i wanilina nie ulegają dalszemu utlenianiu dzięki antyoksydacyjnemu działaniu garbni- ków. W miarę upływu czasu dojrzewania destylatu winnego procento- wa zawartość ligniny maleje, część ligniny wytrąca się przechodząc do osadu.

Ekstrakcja garbników z drewna dębowego oraz procesy utleniające powodują wzrost kwasowości destylatu winnego i pH spada do ok.4. W tych warunkach hemicelulozy drewna dębowego ulegają powolnej



hydrolizie. Proces ten przebiega w dwóch etapach: początkowo powstają dekstryny, które następnie rozkładają się do monosacharydów [86]. W destylacie winnym znajdują się cukry, głównie glukoza a także arabinoza, ksyloza, ramnoza, fruktoza [19,20,41,66,86,122,125]

Skurichin [86] stwierdził w destylatach winnych obecność monosacharydów w przeliczeniu na glukozę w granicach  $0,09 \text{ g/dm}^3$  w jednorocznym do  $0,47 \text{ g/dm}^3$  w pięcioletnim i  $1,92 \text{ g/dm}^3$  w dwudziestoletnim.

Ilościowa zawartość cukru wzrastała w ciągu całego okresu dojrzewania. W dwudziestoletnim koniaku udział związków redukujących przekracza 50% ogólnej zawartości ekstraktu [19,20,86]. Jedynie zawartość ksylozy według Skurichina [86] w miarę dojrzewania ulega zmniejszeniu, co tłumaczy się jej rozpadem z wytworzeniem furfurołu. Furfurol powstały z pentoz w środowisku kwaśnym rozkłada się do kwasu mrówkowego, może też ulegać kondensacji z garbnikami i ligniną. Proces hydrolizy hemiceluloz i łatwo hydrolizującej części celulozy przyczynia się do poprawy bukietu zapachowego i smaku destylatu winnego [7,19,20,86].

Źródłem tworzenia się substancji zapachowych są także występujące w drewnie dębowym niewielkie ilości związków azotowych [41,93].

W czasie dojrzewania destylatu winnego zachodzi szereg reakcji z wyekstrahowanymi składnikami drewna dębowego, wpływającymi korzystnie na smak, zapach i barwę dojrzałego produktu [17,35,73,128,129,137,153].

Przygotowaniem naczyń dębowych przeznaczonych do dojrzewania

destylatu winnego i innych napojów alkoholowych zajmowało się wielu badaczy [8,21,41,42,43,47,83,88,89,126,135].

Nie mniej ważnym problemem występującym przy długotrwałym dojrzewaniu w naturalnych warunkach są znaczne straty alkoholu. Wielkość ich zależy w głównej mierze od warunków leżakowania. Wielkości strat alkoholu są różne gdyż mają na to wpływ różne czynniki [16,113].

Behres [148] stwierdził, że po kilku miesiącach przechowywania beczki napełnionej koniakiem w bardzo suchej piwnicy ubytek alkoholu wynosił ok.2%. Duńtze [148] podczas przeprowadzania podobnych doświadczeń z whisky doszedł do podobnych wniosków. Kramer [148] na podstawie obszernego materiału doświadczalnego z wielu lat stwierdził ubytek alkoholu średnio 0,7% rocznie. Dingslage [148] przechowywał beczki z płynem alkoholowym w różnych pomieszczeniach magazynowych i stwierdził po 7 miesiącach, że w wilgotnej piwnicy ubytek jest większy o ok.1,5% od ubytku w piwnicy suchej. Podobnie Berl [148] ustalił straty alkoholu przeciętnie 1,8% rocznie.

Na podstawie bogatego materiału doświadczalnego zebranego w warunkach produkcyjnych Wüstenfeld i Walter [148] stwierdzili różnice ubytków alkoholu wynikające z różnej wilgotności pomieszczeń magazynowych, przy czym wzrastają one wraz ze wzrostem wilgotności. Wpływ mają również takie parametry jak: jakość, kształt, rozmiary i grubość klepek beczki [16,34,86,148].

Ogólnie naturalny zanik /ubytek/ alkoholu w naczyniach drewnianych wynosi 1-2% a w zbiornikach nie drewnianych wynosi od

0,1 - 0,2% [18].

Skurichin [86] na podstawie zebranych materiałów z przeprowadzonych badań własnych i innych autorów dzieli chemizm dojrzewania destylatów winnych na trzy okresy:

#### Okres do 5 lat

Po napełnieniu beczek dębowych destylatem winnym rozpoczyna się proces ekstrakcji składników klepki dębowej. Dzięki wysokiemu pH destylatu /5,5-5,0/ zachodzi intensywne utlenianie garbników. Jednak utleniane garbniki nie tracą swojej rozpuszczalności w alkoholu. Kwasowość dzięki ekstrakcji garbników, kwasów /mrówkowy, mlekowy, octowy/ i powstawaniu lotnych kwasów /przede wszystkim octowego/ wzrasta, a pH maleje /szczególnie w pierwszym roku dojrzewania/. Pod wpływem małej ale wzrastającej kwasowości zaczyna się proces hydrolizy hemiceluloz. W destylacie pojawia się ksyloza, arabinoza i glukoza. Z produktów hydrolizy hemiceluloz /z pentoz/ powstaje furfuroł. Rozpoczyna się proces etanolizy ligniny i powstaje szereg związków między innymi aldehydy aromatyczne. W tym okresie garbniki stanowią ok.25-35% suchej masy, związki redukujące ok.18-24% , lignina ok.28-35%. Wysokie pH sprzyja przebiegowi reakcji utleniająco-redukujących lotnych składników. Oprócz tego od początku dojrzewania zachodzą reakcje między lotnymi składnikami z tendencją do wytworzenia stanu równowagi dynamicznej. Bukiet zapachowy destylatu winnego charakteryzuje się w tym okresie słabo wanilinowym zapachem z obcymi posmakami. Destylat ma jasno-żółtą barwę.

Okres od 5 do 10 lat.

Ekstrakcja garbników zaczyna się zmniejszać w związku ze zmniejszeniem się ich ilości w drewnie dębowym i spadku współczynnika podziału między zawartością garbników w kłepce dębowej i w destylacie. Następuje ich dalsze utlenianie. Dzięki jeszcze większej niż w pierwszym okresie kwasowości intensywniej przebiegają procesy etanolizy ligniny i hydrolizy hemiceluloz.

W wyniku utleniania niektórych składników ligniny powstają aromatyczne aldehydy i poprawia się bukiet zapachowy destylatu, zaczyna być bardziej wyczuwalna wanilina. Smak destylatu winnego jest bardziej zharmonizowany w wyniku powstania znacznych ilości produktów hydrolizy hemiceluloz i etanolizy ligniny. Sucha pozostałość destylatów winnych w tym okresie czasu składa się z ok. 25-35% garbników, 20-30% ligniny i ok. 25-35% związków redukujących. Barwa destylatu winnego staje się bardziej żółta, w związku z powstaniem znacznych ilości produktów utleniania ligniny i garbników.

Okres powyżej 10 lat.

Proces ekstrakcji garbników z kłepki dębowej przebiega bardzo wolno. Utlenianie garbników z powstaniem rozpuszczalnych w alkoholu produktów zaczyna przeważać nad ekstrakcją. Zawartość garbników nie zmienia się lub ulega zmniejszeniu.

W tym okresie przebiegają w dalszym ciągu procesy etanolizy ligniny i hydrolizy hemiceluloz. Oprócz tego zachodzi proces zamiany części ligniny na lotne składniki typu aromatycznych aldehydów, co także poprawia bukiet zapachowy. Duże znaczenie

ma w tym okresie koncentracja nielotnych lub słabo lotnych składników w wyniku parowania alkoholu i wody. Dzięki temu wyraźnie wzmaga się zapach i smak destylatu winnego. Sucha masa w tym okresie zawiera 10-15% garbników, 17-20% ligniny, 51-58% związków redukujących. Smak destylatu winnego, dzięki znacznemu wzrostowi ilości cukrów i produktów etanolizy ligniny jest bardziej zharmonizowany. Bukiet zapachowy jest pełny, z wyraźnym wyczućciem waniliny. Barwa destylatu winnego jest intensywnie złoto-żółta.

### 1.3. Możliwości intensyfikacji procesu dojrzewania destylatów winnych

Zapotrzebowanie na wyroby alkoholowe wymagające wieloletniego dojrzewania przy udziale składników drewna węglowego wyraźnie wzrasta. Długotrwały cykl produkcyjny tych wyrobów, spowodowany koniecznością ich dojrzewania, znacznie podnosi koszty produkcji i unieruchamia na długi okres czasu zarówno surowiec jak też półfabrykaty oraz naczynia i powierzchnie magazynowe, zwiększając straty alkoholi [3,16,27,41,44,131,155]. Od dawna starano się go skrócić przez zmniejszenie czasu dojrzewania. Istnieje wiele różnych sposobów przyspieszonego dojrzewania wyrobów alkoholowych, które ogólnie można podzielić na następujące grupy, w zależności od stosowanego czynnika [40,123]. Polegają one na:

- działaniu podwyższonej i obniżonej temperatury,

- działaniu tlenu, ozonu i innych utleniaczy chemicznych,
- działaniu prądu elektrycznego,
- stosowaniu ultradźwięków,
- stosowaniu naświetlania promieniami ultrafioletowymi i działaniu promieniowania jonizacyjnego,
- stosowaniu katalizatorów nieorganicznych i organicznych,
- stosowaniu różnych sposobów obróbki i ekstrakcji drewna dębowego.

### 1.3.1. Działanie podwyższonej i obniżonej temperatury

Wpływem temperatury na przyspieszenie dojrzewania napojów alkoholowych zajmowało się od dawna wielu badaczy. Stosowanie podwyższonej temperatury /określane w winiarstwie mianem maderyzacji/ do skracania czasu dojrzewania napojów alkoholowych, należy do najstarszych i najczęściej stosowanych zabiegów. Polega ono na katalicznym działaniu temperatury na przebieg wielu procesów fizykochemicznych dojrzewającego destylatu. Przemiany chemiczne zachodzące w czasie maderyzacji i ich charakter zależą od stosowanej temperatury. Główne zmiany zachodzące pod wpływem wysokiej temperatury to ilościowe zwiększenie ekstraktu, cukrów, lotnych estrów, aldehydów oraz zmniejszenie zawartości alkoholu etylowego [1,44,47,131]. Te zmiany ilościowe są bezpośrednio zależne od temperatury, przy której zachodzi dojrzewanie i od czasu trwania jej działania. Tworzenie się właściwego, dla danego napoju alkoholowego smaku i bukietu zapachowego przy maderyzacji związane jest z powstaniem między

innymi estrów i aldehydów.

Maderyzacja charakteryzuje się szeregiem zalet, do których należy zaliczyć:

- niewprowadzanie obcej substancji do dojrzewającego spirytusu,
- prostotę urządzeń służących do przeprowadzania tego procesu,
- znaczny wzrost szybkości reakcji chemicznych już przy stosunkowo niewielkim podwyższeniu temperatury.

Pietrow [96] w pracy wydanej w 1903 roku opisuje pozytywne wyniki doświadczeń nad polepszeniem smaku koniaku 2 - 3 letniego za pomocą podgrzewania do temperatury 70°C w ciągu dwóch godzin. Carrol [15] proponuje podgrzewanie do temperatury nie przekraczającej 65°C za pomocą małych wymienników ciepła połączonych z beczkami, w których znajduje się dojrzewający płyn alkoholowy, a Plume [18] przewiduje zainstalowanie węzownic grzejnych bezpośrednio w beczkach. Korotkiewicz i współpracownicy [57] stwierdzili korzystny wpływ temperatury 45-60°C w ciągu 2-3 miesięcy na jakość 2-3 letniego destylatu winnego. Oni też uważają za celowe poddawanie beczek z dojrzewającym koniakiem działaniu promieni słonecznych, podobnie jak Freire [25] który ponadto proponuje umieszczenie dojrzewającego koniaku w szklanych naczyniach z dodatkiem drewna dębowego. Korzystny wpływ obróbki termicznej na bukiet zapachowy i smak destylatu winnego potwierdzają badania Liczewa i współpracowników [44,67] i innych autorów [28,75]. W fabryce firmy Stock w Bielsku /w okresie międzywojennym/ stosowano do przyspieszenia dojrzewania podgrzewane do temperatury 45°C zbiorniki emaliowane, które okresowo schładzano do temperatury +5°C. Po 3-4 krotnym powtórzeniu tego cyklu efekt dojrzewania

był wyraźny [44].

Tierieszczin [123] stwierdził, że schładzanie koniaku do temperatury  $-80^{\circ}\text{C}$  poprawiło jego jakość. Mdzojan i Mowsiesjan [82] stosowali wymrażanie koniaków w celu usuwania składników powodujących ich zmętnienie. Stosowali temperatury od  $-5^{\circ}\text{C}$  do  $-12^{\circ}\text{C}$  w czasie 5-7 dni, po czym napoje te dojrzewały w temperaturze  $12-16^{\circ}\text{C}$  przez 6-11 miesięcy. Badania wykazały, że wymrażanie nie powoduje zmian chemicznych w składzie koniaku, daje jednak znaczną poprawę własności sensorycznych. Kathrein [54] poprawiła własności smakowo-zapachowe i stabilność koniaków przez zastosowanie niskiej temperatury oraz wyrównywania stężeń przez mieszanie.

W fabryce koniaków w Tbilisi dopuszcza się stosowanie obróbki termicznej przez podgrzewanie destylatów winnych do temperatury  $42-48^{\circ}\text{C}$  w czasie 45-90 dni [89]. Według Skurichina [43] stosowanie temperatur powyżej  $45^{\circ}\text{C}$  nie jest wskazane, gdyż następuje deaktywacja ligniny w drewnie dębowym tj. nieodwracalny proces kondensacji znacznej części ligniny, która jest później ekstrahowana w formie nierozpuszczalnej. Ponadto istnieje możliwość naruszenia struktury ścianek komórek drewna.

M. i K. Jaroszowie [43] przeprowadzili badania nad przyspieszeniem dojrzewania spirytusu żytniego przy pomocy maderyzacji w temperaturze  $40-45^{\circ}\text{C}$  w warunkach przemysłowych. Maderyzację prowadzono używając 3, 6, 7 i 15 letnich spirytusów w czasie 25, 32, 56 dni z różnymi okresami przerw między nimi. Stwierdzono najbardziej korzystne zmiany w spirytusie o 3 i 7



letnim okresie leżakowania a w 15-letnim spirytusie stwierdzono znaczne pogorszenie własności smakowo-zapachowych. Po rocznym przechowywaniu w warunkach naturalnych, własności smakowo-zapachowe uległy poprawie nawet w próbach, które początkowo wykazywały pogorszenie. Stwierdzono również, że zmiany fizykochemiczne zachodzące podczas maderyzacji są zgodne ze zmianami zachodzącymi przy dojrzewaniu naturalnym. Zastosowanie naczyń szklanych również dało pozytywne wyniki, co pozwala wyeliminować drogie naczynia dębowe. Jarosz, Milewski [48] przeprowadzili próby przyspieszonego dojrzewania spirytusu żytniego i destylatu winnego przez maderyzację w temperaturze 45°C i zastosowanie cyrkulacji płynów. Próby wykonane w warunkach przemysłowych pozwoliły skrócić okres dojrzewania. Czterotygodniowa maderyzacja cyrkulacyjna w temperaturze 40-45°C z udziałem drewna dębowego o powierzchni styku 60 cm<sup>2</sup>/dm<sup>3</sup> powoduje zmiany fizykochemiczne i organoleptyczne równoważne tym, jakie zachodzą podczas dwuletniego dojrzewania w beczkach dębowych w warunkach naturalnych.

### 1.3.2. Działanie środków oksydacyjnych

Stosowanie środków oksydacyjnych do przyspieszenia dojrzewania napojów alkoholowych znane było już w ubiegłym wieku. Pasteur [44] uważał, że starzenie się wina jest spowodowane działaniem tlenu powietrza. Hipotezę Pasteura podtrzymywał Bach, który przeprowadził szereg badań nad rolą tlenu w procesie utleniania związków typu aldehydów i ketonów.

Ramsey [112] i Wood [150] przewidują doprowadzenie do wyrobów alkoholowych powietrza i tlenu, a Timby [140] zaleca przewożenie wyrobów alkoholowych w beczkach statkami lub pociągami, gdyż intensywny ruch płynu ma umożliwić szybsze dojrzewanie. Mieszanie jako czynnik przyspieszający dojrzewanie destylatów stosował Barikjan [7] i wódki typu whisky autor angielskiego patentu [91].

Jako skuteczny środek proponowane było wtłaczanie pod ciśnieniem tlenu lub powietrza / Hausbrauch, Grumbacher, Deriques/ [44].

Nasycanie płynu alkoholowego tlenem można prowadzić także za pomocą mieszadeł szybkoobrotowych [7,44]. Filtrację i homogenizację pod ciśnieniem 30-100 atmosfer połączone z podgrzewaniem do 10-70°C oraz nasycanie tlenem lub powietrzem proponuje autor niemieckiego patentu [90].

Tierieszczin [139] uzasadnił w wielu swoich pracach wpływ ozonu na przyspieszenie procesu utleniania zachodzącego w dojrzewających wyrobach alkoholowych.

Źródłem tlenu może być woda utleniona dodawana do dojrzewającego płynu alkoholowego. Wyraźny efekt przyspieszonego dojrzewania wódek uzyskano po dodaniu do 100 dm<sup>3</sup> spirytusu 0,5 dm<sup>3</sup> 10% - wody utlenionej i po 2-3 miesiącach dojrzewania [61].

Jeden z patentów zachodniemieckich [3] podaje jako metodę przyspieszonego dojrzewania wyrobów alkoholowych przepuszczanie przez nie powietrza schłodzonego do około 8°C, dokład-

nie przemytego w płuczce i przepuszczonego przez ozonizator z wykładziną grafitową.

### 1.3.3. Działanie prądem elektrycznym

Niektórzy autorzy proponują wykorzystanie elektrolizy wody jako czynnika przyspieszającego dojrzewanie wyrobów alkoholowych, w czasie której powstaje tlen i wodór. Elektrolizę można prowadzić przy różnych napięciach [44].

Jedno z opracowań na ten temat [154] przewiduje umieszczenie elektrod bezpośrednio w beczce dębowej z dojrzewającym płynem alkoholowym.

Traktowanie młodego koniaku powietrzem z pewną zawartością tlenków azotu, otrzymywanych przy pomocy działania prądu elektrycznego jest rozwiązaniem podanym przez autora jednej z niemieckich licencji [154].

### 1.3.4. Zastosowanie ultradźwięków

Mechaniczne działanie ultradźwięków, wprawiających w drganie cząsteczki ośrodka, przez który zostały zabsorbowane wykorzystano do inicjacji i przyspieszania reakcji chemicznych.

Liczew [65] stwierdził poprawę smaku i zapachu młodego destylatu winnego ponadźwiękowieniu za pomocą generatora kwarcowego o częstotliwości 950 kHz w ciągu kilku minut. Jako optymalny czas stosowania ultradźwięków autor proponuje 8-10 minut. Bezzubow [12] stwierdza, że krótkotrwałe działanie ultradźwięków

na koniaki w ciągu 2-10 minut z częstotliwością 300-1000 kHz przyspiesza dojrzewanie świeżo wyprodukowanych koniaków. Powtórne, dłuższe i intensywniejsze działanie ultradźwięków powoduje pogorszenie smaku i zapachu koniaków.

Korzystne zmiany w spirytusie żytnim uzyskali Janicki i współpracownicy [154] stosując energię akustyczną o częstotliwości 965 kHz w czasie 5 minut. Natomiast Holnicki i Kosiński [44] poddając działaniu ultradźwięków spirytus żytni, jabłkowy i śliwkowy nie stwierdzili zmian, które mogłyby kwalifikować tę metodę do zastosowania w skali przemysłowej.

Zastosowanie ultradźwięków w produkcji wódki zbożowej i whisky dla przyspieszenia ich dojrzewania według opinii wielu badaczy [12] jest bezcelowe, ponieważ nie daje pozytywnych wyników.

#### 1.3.5. Zastosowanie promieniowania ultrafioletowego i jonizacyjnego

Charakterystyczną cechą promieni ultrafioletowych jest ich zdolność do oddziaływania na atom lub cząsteczkę. Są one bowiem nośnikami energii, która może spowodować przesunięcie elektronów w atomie z orbity bliższej do bardziej oddalonej od jądra atomowego, czyli do pobudzenia i zjonizowania elementarnych cząstek masy oraz zmian w układzie równowagi chemicznej [76]

Energia promieniowania ultrafioletowego wywołuje najczęściej przemiany fotochemiczne, których przebieg zależny jest wyłącznie

od ilości zaabsorbowanego promieniowania. Jeśli w przemianie fotochemicznej uwidacznia się także wpływ temperatury, oznacza to, że w danym układzie zachodzą reakcje wtórne, to znaczy, że powstały w wyniku absorpcji promieni związek chemiczny reaguje z innymi składnikami tego układu [156]

Promienie ultrafioletowe wytwarzane w lampach kwarcowych wykorzystywane były na początku bieżącego stulecia we Francji do przyspieszonego dojrzewania destylatu winnego [152].

W jednej z opracowanych metod przyspieszonego dojrzewania wódek, pary alkoholowe otrzymywane przez destylację maceratów ziołowych łączono z parą wodną i poddawano naświetlaniu promieniami ultrafioletowymi emitowanymi ze źródła kwarcowego [156].

Przyspieszenie dojrzewania ozonem i ultrafioletem poprawia bukiet zapachowy i smak produktu [33,157].

Analiza chemiczna prób poddanych działaniu promieni ultrafioletowych wykazała obniżoną zawartość alkoholu i kwasowości, nieznaczny wzrost ilości kwasów lotnych, natomiast bardzo wyraźny wzrost estrów [61].

Janicki [156] przeprowadził badania nad przyspieszeniem dojrzewania koniaku za pomocą promieni ultrafioletowych. Niezależnie od naświetlania próby poddawał napowietrzaniu. Stwierdził korzystny wpływ tlenu i ultrafioletu na przebieg procesów oksydacyjno-redukcyjnych. Wynikiem naświetlania promieniami ultrafioletowymi był wzrost zawartości estrów i aldehydów a obniżenie ilości kwasów i wyższych alkoholi. Zmiany smakowe nie miały zdecydowanego charakteru.

Żywieli [156] badał wpływ promieni ultrafioletowych na dojrzewanie wódek gatunkowych, posługując się promiennikami nisko i wysokociśnieniowymi z wyładowaniem gazowym o różnej mocy. Badania te wykazały, że wpływ promieni ultrafioletowych na dojrzewanie jest zależne od rodzaju źródła emitującego promienie, od wielkości dawki energii oraz od asortymentu i mocy płynu alkoholowego. Wpływ ten może być dodatni lub ujemny. Dodatni wpływ ultrafioletu na dojrzewanie płynu alkoholowego przejawia się wzrostem ilości estrów, obniżeniem ilości wyższych alkoholi oraz poprawą własności organoleptycznych i korzystnej zmianie barwy napoju. Określona dawka energii może również poprawić cechy smakowe napoju alkoholowego. Utleniające działanie ultrafioletu powoduje wzrost ilości aldehydów, co jest zjawiskiem mało korzystnym [41,107]. Dlatego też wielkość dawki energii promieniowania ultrafioletowego musi być ściśle określona. Jako optymalną dawkę promieni ultrafioletowych, dającą pożądane efekty podaje Żywieli od 6-10 Wh/dm<sup>3</sup> płynu alkoholowego. Najlepsze efekty uzyskano naświetlając spirytus nierozcieńczony, ponieważ zachodzące w nim zmiany są jakościowo wyraźniejsze i mogą być łatwiej kontrolowane. Przyspieszenie dojrzewania wyrobów alkoholowych za pomocą promieni ultrafioletowych według Żywiela [156] nawet w połączeniu z dodatkiem wody utlenionej i wiórów dębowych ma charakter częściowy i muszą być poddawane naturalnemu dojrzewaniu wyroby po takim zabiegu.

Pietrosjan [92] naświetlała klepki dębowe promieniami ultrafioletowymi i stwierdziła, że drewno pod wpływem promieni nabiera cech, które korzystnie wpływają na dojrzewanie wódek typu whisky za pomocą mieszania. Po dwudniowym mieszaniu przez 8 godzin na dobę z przerwami 10 minutowymi wódka uzyskuje walory organoleptyczne odpowiadające wyrobowi, który w normalnych warunkach dojrzewa 1 rok.

Do przyspieszania dojrzewania destylatów winnych radzieccy uczeni [72] stosowali promieniowanie jonizujące. Promienie jonizujące powodują radializę wody, przy której powstają między innymi  $H_2$ ,  $O_2$  i  $H_2O_2$ . Stwierdzono korzystne zmiany w młodych destylatach przy dawkach promieniowania rzędu 400-600 tys. rentgenów. Wzrosła w nich zawartość kwasów, aldehydów i acetalii.

W patencie zachodnioniemieckim [24] autor proponuje dla wyrobów alkoholowych o dużej zawartości ekstraktu stosowanie promieni gamma  $^{60}Co$  o natężeniu  $2,6 \times 10^5$  radów na godzinę w czasie 10-30 minut. Natomiast przy małej zawartości ekstraktu w wyrobach alkoholowych naświetlanie ma być prowadzone przy natężeniu  $2,8 \times 10^5$  radów na godzinę w czasie 15 minut. Warunkiem pomyślnych wyników jest uprzednie nasycenie tlenem, powietrzem, azotem lub dwutlenkiem węgla próbek poddawanych napromienianiu.

Bachman [6] prowadziła badania nad wpływem promieni gamma  $^{60}Co$  na skrócenie okresu dojrzewania spirytusu żytniego i jabłkowego. Stwierdziła, że dawki 0,5-0,6 Mradów podane przez Łaszchi [72] jako korzystne dla destylatów winogronowych, w nieznacznym

stopniu wpłynęły na zmiany składu chemicznego spirytusu jabłkowego. W zakresie dawek 0,25-5,0 Mradów nie stwierdzono również zmian składu jakościowego i ilościowego olejów fuzlowych.

Stwierdzono, że produkty radiacyjno-chemicznej hydrolizy składników drewna dębowego sprzyjają poprawie smaku spirytusu żytniego leżakowanego na napromieniowanych wiórach [6,11].

Stosowane były również próby kompleksowe polegające na stosowaniu kilku czynników przyspieszających [55,84,144,145].

Do takich zabiegów można zaliczyć dodatek ekstraktu drewna dębowego z jednoczesnym doprowadzeniem tlenu czy ozonu oraz ogrzewaniem i naświetlaniem promieniami podczerwonymi, ultrafioletowymi, jonizacyjnymi.

Singleton [116] stosował różne czynniki fizyczne do wina, whisky, aromatów i innych produktów spirytusowych celem poprawienia ich jakości. Przedmiotem badania było działanie dźwięków, ultradźwięków, światła widzialnego, chłodzenia, podczerwieni, ultrafioletu, ogrzewania, promieni jonizacyjnych i czynników elektrycznych.

#### 1.3.6. Zastosowanie katalizatorów organicznych i nieorganicznych

Istnieje stosunkowo dużo metod przyspieszonego dojrzewania wyrobów alkoholowych za pomocą katalizatorów [29,69].

Krause [59] zaleca stosować koloidalne roztwory platyny, irydu, złota, srebra, miedzi, kadmu, kobaltu i niklu.

Sandor [114] stwierdził pozytywny efekt dojrzewania przy dodatku



do destylatu winnego tlenków metali: Pb, Cu, Si, Mo, Co, Ti. W innej metodzie [5] katalizatorami mogą być strącane na pu-  
meksie tlenki metali: Co, Ca, Cu, Ni, Pb, Th, V, Mo, Ti. Badania prowadzone w WSR w Poznaniu [39] potwierdziły dodatni wpływ tlenków: Co, Pb, Ni, i Cu ogrzanych do temperatury 120°C na pary alkoholu surówki żytniej, wytwarzane przez destylację rozcieńczonego spirytusu.

W RFN [69,145] produkowane są przez spółkę akcyjną "Katadyń" preparaty katalityczne "Oxylot" i "Oxytoza", w któ-  
rych srebro jest czynnikiem katalizującym. Katalizatory te według opinii niektórych fachowców /E.Walter/ łagodzą i zmięk-  
czają w ciągu krótkiego okresu czasu smak tylko ubogich w eks-  
trakt napojów alkoholowych.

Wpływ preparatu srebrowego pod nazwą "Cumasina Estose" na proces dojrzewania spirytusów badali Jarosz i Milewski [49]. Autorzy nie stwierdzili istotnego wpływu preparatu na skład chemiczny i cechy organoleptyczne spirytusów.

W Zakładzie Technologii Spirytusu i Drożdży Politechniki Łódzkiej [5] sporządzony został preparat będący mieszaniną tlenków:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}_2$  i inne. Ma on znaczny wpływ na proces dojrzewania surówki żytniej co wykazała szcze-  
gólnie wyraźnie ocena sensoryczna, po trzech miesiącach dojrze-  
wania surówki z dodatkiem tego preparatu. W składzie chemioz-  
nym zmiany spowodowane obecnością katalizatora były nieznac-  
ne.

Filtracja wódki przez węgiel aktywny powoduje zwiększenie

procentowego udziału w ogólnej ilości kwasów i estrów powstałych z tych kwasów [42]. Stwierdzono, że wódka filtrowana przez węgiel aktywny zawiera więcej popiołu, którego składniki mają dodatni wpływ na jej smak.

### 1.3.7. Zastosowanie obróbki drewna dębowego

Pełnowartościowy napój typu whisky i koniaku można uzyskać tylko przy udziale składników drewna dębowego w procesie dojrzewania. W czasie naturalnego dojrzewania napoju alkoholowego ekstrakcja składników drewna dębowego zachodzi powoli [48,86].

Jarraund [51] przewiduje użycie ekstraktu drewna dębowego jako dodatku do dojrzewającego destylatu winnego.

Miller [80] przewiduje przepuszczanie par alkoholowych przez zrębki dębowe co ma zapewnić szybką ekstrakcję pożądanych składników drewna.

Dodawanie do koniaków i wyrobów pochodnych zagęszczonych ekstraktów z drewna dębowego przepuszczonych przez kationit w formie wodorowej i anionit w formie wodorotlenowej jest przedmiotem radzieckiego patentu [136]

Tachmachezi [141] wyekstrahował drewno dębowe spirytusem jabłkowym i ten ekstrakt po odpowiedniej obróbce dodawał do młodego spirytusu, uzyskując pozytywne efekty dojrzewania.

Sesjaszwili [115] moczył strużkę dębową w wodzie o temperaturze 35°C a następnie składał w perforowanej skrzyni, gdzie przetrzymywał w temperaturze 50°C przez kilkadziesiąt godzin.

Tak przygotowaną strużkę suszył i dodawał do dojrzewających spirytusów.

Łapko [70] proponuje dokładne preparowanie strużek. Dodatek ekstraktu lub strużek dębowych do dojrzewającego napoju alkoholowego sugerowany przez wielu autorów, nie zapewnia otrzymania produktu wysokiej jakości, gdyż stosunek garbników do cukrów i ligniny w ekstrakcie koniaku i whisky jest inny niż w ekstrakcie napoju dojrzewającego w sposób naturalny. W koniaku pięcioletnim znajduje się w ekstrakcie 25-35% garbników, 20-30% ligniny i 20-35% związków redukujących, natomiast w wodnych ekstraktach strużek dębowych stwierdzono około 80% garbników, 13-15% ligniny i około 5% związków redukujących, a w ekstrakcie alkoholowym /moc spirytusu około 65°/ stwierdzono 64% garbników, 30% ligniny i około 3% związków redukujących [124,127].

Skurichin [124] przeprowadził obszerne badania, mające na celu usunięcie z drewna garbników. W wyniku tych badań proponuje moczenie kawałków drewna dębowego w roztworze 0,063 do 0,075 n żługu o temperaturze 10-15°C w ciągu 1-2 dni, a następnie kilkakrotne przemywanie wodą i wysuszenie w temperaturze nie przekraczającej 45°C. Tak przygotowane drewno ma podobną strukturę anatomiczną do drewna z beczek, w których dojrzewał koniak przez wiele lat. Drewno to umieszcza się w naczyniach emaliowanych z destylatem winnym, doprowadzając okresowo tlen. W ciągu 6-8 miesięcy można otrzymać produkt odpowiadający jakościowo koniakowi dojrzewającemu 3-5 lat w warunkach natu-

ralnych.

Lafon [63] do dojrzewania świeżego destylatu winnego stosuje alkoholowe, niskoprocentowe nalewy na wióry dębowe. Podaje też, że w USA w celu przyspieszenia dojrzewania spirytusów, podgrzewa się dna beczek w miesiącach zimowych.

Haeseler [31] stwierdził, że podczas dojrzewania destylatów o niskiej mocy /40°/ w podwyższonej temperaturze około 45°C deficyt tlenu występujący już po 3-4 tygodniach, jest powoli wyrównywany przez dyfuzję. W temperaturze 20°C spadek stężenia tlenu jest powolniejszy. Zjawisko deficytu tlenu przy dojrzewaniu spirytusu 75° nie występuje.

Tumanow i Barikjan [142] otrzymali pozytywne wyniki stosując dodatek ekstraktu alkoholowego, podobnie jak Niłow i Skurichin [87] stosując hydrolizat drewna dębowego i dodatek tlenu.

## 2. CEL PRACY

Reakcje zachodzące w czasie dojrzewania destylatu winnego mają skomplikowany i bardzo różnorodny charakter tym bardziej, że towarzyszy temu ekstrakcja składników drewna dębowego kuf leżakowych oraz reakcje zachodzące między wyekstrahowanymi składnikami drewna i składnikami destylatu. Poza tym najważniejszym kryterium dla gotowego wyrobu jest jego ocena sensoryczna rozumiana nie tylko jako ocena zespołu, ale jako ocena a co za tym idzie opinia o wyrobie konsumentów. Z tego względu należy ocenie sensorycznej przypisać podstawowe znaczenie.

Jak wynika z przedstawionej literatury tematu, nie ma sprecyzowanych i powtarzających się danych świadczących o pełnej korelacji między składnikami dojrzewającego destylatu winnego a jego oceną sensoryczną.

W tych warunkach nie ma innej drogi jak próby działania różnymi czynnikami i sprawdzanie efektów za pomocą analizy sensorycznej.

Celem pracy jest sprawdzenie działania w różnym czasie i porównania z próbą kontrolną następujących czynników i warunków:

- 1/ maderyzacja w temperaturze 45°C w czasie 2,4,6 i 14 tygodni,
- 2/ maderyzacja w temperaturze 60°C w czasie 1,3,7 i 14 dób,
- 3/ maderyzacja w temperaturze 70°C w czasie 2,6 i 12 godzin

oraz 3 dób,

- 4/ ochładzanie do temperatury  $+5^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $-4^{\circ}\text{C}$ ,  $-5^{\circ}\text{C}$ ,  $-10^{\circ}\text{C}$   
w czasie 1,3 i 7 dni,
- 5/ dodatek 10% - wody utlenionej w ilości od  $0,04-0,4 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ ,
- 6/ dodatek bentonitu w ilości  $1-4 \text{ g}/\text{dm}^3$  w czasie od 12 godzin  
do 2 tygodni w temperaturze  $45^{\circ}\text{C}$ ,
- 7/ dodatek węgla aktywnego "Carbopol" W w ilości  $1,6$  i  $3,2 \text{ g}/\text{dm}^3$   
w czasie 1-4 dni,
- 8/ dodatek 10% - octu spirytusowego w ilości  $0,6-1,2 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ ,
- 9/ działanie pola magnetycznego o natężeniu  $5400-18000 \text{ A}/\text{m}$   
w czasie  $0,5-4$  godzin,
- 10/ działanie ultradźwięków o częstotliwości  $300 \text{ kHz}$ ,  $800 \text{ kHz}$   
i  $1 \text{ MHz}$  w czasie  $8-40$  minut,
- 11/ działanie fal akustycznych o częstotliwości  $40-160 \text{ Hz}$   
w czasie  $2,4$  i  $6$  godzin,
- 12/ działanie promieni ultrafioletowych o dawkach  $15-90 \text{ Wh}/\text{dm}^3$ ,
- 13/ działanie promieniowania jonizacyjnego gamma  $^{60}\text{Co}$  o daw-  
kach  $1,05 \times 10^4 \text{ W}/\text{kg}$  -  $3,15 \times 10^4 \text{ W}/\text{kg}$ ,
- 14/ działanie kilkoma czynnikami dającymi najlepsze efekty,  
na jedną próbę.

Mimo decydującej oceny sensorycznej przewiduje się ozna-  
czenie jako próby obiektywnej oceny, następujących składników  
i parametrów dojrzewającego destylatu:

- moc w % objętościowych,
- pH i rH,
- metanol w % objętościowych,

- kwasowość ogólną,
- kwasy lotne,
- wyższe alkohole,
- aldehydy,
- acetale,
- estry lotne,
- furfurol,
- garbniki,
- związki redukujące,
- cukry ogółem,
- suchą masę.

Porównanie tych wartości z oceną organoleptyczną, powinno wskazać jakie składniki i parametry dojrzewającego destylatu winnego są najbardziej zbieżne pod względem wartości z wartością oceny sensorycznej. Pozwoliłoby to w praktyce na pewną weryfikację oceny sensorycznej, z natury rzeczy zawsze w pewnym stopniu subiektywnej. Przeprowadzenie badań powinno pozwolić na zaproponowanie metody lub metod, które przebadane w skali półtechnicznej a następnie zastosowane w praktyce produkcyjnej dałyby wymierny efekt przyspieszenia dojrzewania a więc skrócenia tego okresu.

C Z Ę Ś Ć      D O Ś W I A D C Z A L N A

3. MATERIAŁY I METODY

3.1. Surowiec i materiały

- Destylat winny -

Do badań stosowano młody, jednoroczny destylat winny pochodzący z francuskiej firmy "Caneyhof".

Pobrany z jednej partii, destylat winny charakteryzował się parametrami fizykochemicznymi podanymi w tabeli 3

T a b e l a 3

SKŁAD CHEMICZNY I OCENA SENSORYCZNA  
DESTYLATU WINNEGO POBRANEGO DO BADAŃ  
Z PARTII LICZĄCEJ 7000 dm<sup>3</sup>

Lp	Oznaczany parametr	Zawartość w g/dm <sup>3</sup>
1	Moc w % objętościowych	71,78
2	pH	5,25
3	Metanol w % objętościowych	0,055
4	Kwasowość ogólna	0,329
5	Kwasy lotne	0,173
6	Estry lotne	0,840
7	Aldehydy	0,166
8	Acetale	0,145
9	Wyższe alkohole	2,60
10	Furfuroł	0,002
11	Sucha masa	0,348
12	Garbniki	0,039
13	Związki redukujące	0,011
14	Cukry ogółem	0,008



O słabym stopniu dojrzałości destylatu winnego świadczy niski udział w suchej masie garbników, związków redukujących a w tym cukrów oraz mała zawartość lotnych składników destylatu. Przeprowadzona ocena sensoryczna /smak - 2,55; zapach - 2,40/ wskazała na niezharmonizowany ostry zapach i "surowy" smak, co potwierdziła ocena Komisji Znak Jakości IPF w Warszawie. Przeprowadzona ocena wydajności z próby bezpośredniej [146] była następująca: smak 1:1000; zapach 1:1200, a według Wüstenfelda [153] z frakcji charakterystycznych /2-6/: smak 1:1200; zapach 1:1500.

- Drewno dębowe-

Stosowano do badań drewno pochodzące ze starej beczki, w której uprzednio przechowywano destylat winny w Zakładach Przemysłu Spirytusowego.

- Węgiel aktywny -

Do prób używano węgla aktywny ziarnisty "Carbopol"W - GK10-12, stosowany w Zakładach Przemysłu Spirytusowego.

- Woda utleniona -

Używano wodę o stężeniu 30%  $H_2O_2$  produkcji Chemapol - Praga.

ś Bentonit -

Używano obojętny chemicznie bentonit otrzymany z Zakładów Winiarskich o odpowiednich wymogach jakościowych [132]

- Ocet spirytusowy -

Stosowano 10% - roztwór octu spirytusowego odpowiadający wymaganiom normy PN-72/A-79733.

### 3.2. Sposób postępowania

Doświadczenia przeprowadzano w jednakowych naczyniach szklanych [12,27,44] bez dodatkowego doprowadzania tlenu do prób [41,44,143]. Stosowano butelki monopolowe [13,104] typu "Szartreska" o pojemności  $0,5 \text{ dm}^3$  z zamknięciem "Pilferproof;" używane do spirytusu i wódek w rozlewni Zakładów Przemysłu Spirytusowego we Wrocławiu.

Próby przygotowywano w objętości  $0,4 \text{ dm}^3$  lub jej wielokrotności, pozostawiając piątą część przestrzeni wewnątrz butelki wypełnioną powietrzem. Z badań Skurchina [86] i innych badaczy wynika, że ilość tlenu rozpuszczona w spirytusie o mocy około 70% objętościowych oraz znajdująca się nad dojrzewającym płynem w naczyniu jest wystarczająca do prawidłowego przebiegu procesów chemicznych, zgodnych z kierunkiem naturalnego dojrzewania wyrobów alkoholowych. Wybór takich pojemników do przeprowadzania doświadczeń wynikał z dużej ilości założonych prób oraz ze względu na dobrą jakość zamknięcia dla wyeliminowania nadmiernego odparowania destylatu winnego, szczególnie podczas maderyzacji,

W programie badań założono sprawdzenie wpływu następujących czynników fizykochemicznych na dojrzewanie destylatu winnego:

- podwyższoną i obniżoną temperaturę w zakresie od  $-10^{\circ}\text{C}$  do  $+70^{\circ}\text{C}$ ,
- dodatek wody utlenionej rozcieńczonej do 10% w ilości od  $0,04 \text{ cm}^3$  do  $0,4 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ ,
- dodatek bentonitu w ilości  $1-4 \text{ g}/\text{dm}^3$ ,

- dodatek węgla aktywnego "Carbopol" W GK 10-12 w ilości  $1,6-3,2 \text{ g/dm}^3$  [53] ,
- dodatek octu spirytusowego 10% w ilości  $0,6-1,2 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  ,
- pole magnetyczne o natężeniu  $/H/$  5400-18000 A/m /135,8-452,8 Oe/,
- ultradźwięki o częstotliwości drgań 300 kHz, 800 kHz i 1MHz,
- fale akustyczne o częstotliwości drgań 40,80 i 160 Hz,
- promienie ultrafioletowe o dawce  $6-90 \text{ Wh/dm}^3$  ,
- promieniowanie jonizacyjne gamma  $^{60}\text{Co}$  o dawce promienionowania  $1,05 \times 10^4 \text{ W/kg} - 3,15 \times 10^4 \text{ W/kg} / 2,1 \times 10^5 \text{ radów/h} - 6,3 \times 10^5 \text{ radów/h}$  .

Doświadczenia prowadzono w trzech etapach. W pierwszym etapie przeprowadzono doświadczenia mające na celu określenie optymalnej ilości drewna dębowego potrzebnej do przebiegu dojrzewania destylatu winnego zgodnie z charakterem zmian fizykochemicznych zachodzących w warunkach naturalnych tj. w temperaturze otoczenia i w naczyniach dębowych /beczki, kufy/. Obliczenie powierzchni naczynia leżakowego przypadającej na  $1 \text{ dm}^3$  destylatu winnego w zależności od objętości tego naczynia przedstawiono w tabeli 4 .

Z danych zawartych w tabeli 4 wynika, że wraz ze wzrostem pojemności naczynia leżakowego zmniejsza się powierzchnia przypadająca na  $1 \text{ dm}^3$  destylatu winnego [86].

Skurichin [127] przeprowadził badania, w których poddawał dojrzewaniu  $60^\circ$  spirytus winny z dodatkiem klepek dębowych o wymiarach  $10\text{cm} \times 2\text{cm} \times 2\text{cm}$  w ilości  $30 \text{ g/dm}^3$  i takiej

T a b e l a 4

WIELKOŚĆ POWIERZCHNI NACZYNIA LEŻAKOWEGO  
PRZYPADAJĄCA NA 1 dm<sup>3</sup> DESTYLATU WINNEGO  
W ZALEŻNOŚCI OD POJEMNOŚCI NACZYNIA /cm<sup>2</sup>/dm<sup>2</sup>/

Lp	Pojemność naczynia w dm <sup>3</sup>	Powierzchnia wewnętrzna naczynia w cm <sup>2</sup>	Ilość cm <sup>2</sup> na 1 dm <sup>3</sup> destylatu
1	22,7	3965	174,60
2	45,7	6200	135,67
3	68,9	9100	133,62
4	113,5	12200	107,48
5	227	18440	81,23
6	7000	148152	21,16

samej ilości wiórów dębowych o grubości poniżej 5 mm. Po rocznym przechowywaniu okazało się, że ekstrakcja składników drewna dębowego /garbniki, sucha masa, związki redukujące/ bez względu na strukturę drewna /klepki, wióry/ jest większa z zewnętrznej warstwy /do 2mm/ niż z wewnętrznej /powyżej 2mm/.

Ponieważ próby przeprowadzano w małych naczyniach /butelki/, gdzie nie można było umieścić klocków, zastosowano do doświadczeń wióry dębowe o wymiarach 4 cm x 2 cm x 0,4 cm. Grubość dobrano tak, aby ekstrakcja mogła przebiegać w warunkach optymalnych. Wióry dębowe przed zastosowaniem do badań poddawano wstępnej obróbce. W tym celu przygotowane o odpowiednich wymiarach wióry dębowe zalewano gorącą wodą o temperaturze 70°C i przetrzymywano w niej przez 40 minut a następnie w ciągu

jednej doby przetrzymywano w zimnej wodzie /15-18°C/; zabieg ten powtarzano 2-3 razy. Po tym czasie wióry dębowe suszono w temperaturze 30°C.

W badaniach wielu autorów [7,41,44,48,68,74,110,111,127 156] stosowane były różne ilości drewna dębowego od 0,5-4,2%.

Do sporządzania prób pobierano 0,4 dm<sup>3</sup> destylatu winnego i odpowiednią ilość wiórów dębowych, którą wyliczano na podstawie danych literaturowych i podano w tabeli 5.

Przygotowano dwie serie prób z dodatkiem wiórów dębowych w ilości 1,4-12,0 g/0,4dm<sup>3</sup>.

I s e r i e ę p r ó b przechowywano w temperaturze około 20°C przez okres 1,2,4 i 8 tygodni.

II s e r i e ę p r ó b poddawano maderyzacji w temperaturze 45°C w czasie 1,2,4 i 8 tygodni.

Równoległe z przygotowanymi seriami I i II pobrano dwie próby destylatu winnego podstawowego do szklanych naczyń szczelnie zamykanych. Jedną z nich przechowywano bez dodatku wiórów dębowych /K<sub>0</sub>/, a drugą przechowywano z dodatkiem 5 cm<sup>3</sup> wiórów dębowych na 1 dm<sup>3</sup> destylatu winnego /K<sub>1</sub>/ . Obie próby były przechowywane w ciemni przez okres 28 miesięcy w temperaturze około 20°C.

Analizę chemiczną i ocenę sensoryczną tych prób wykonywano po 1,3,5,12,24 i 28 miesiącach przechowywania.

Próba K<sub>0</sub> stanowiła podstawę do określania zmian zachodzących w destylacie podstawowym w czasie jego przechowywania.

T a b e l a 5

ILOŚĆ WIÓRÓW DĘBOWYCH PRZYPADAJĄCA NA  $0,4 \text{ dm}^3$   
 DESTYLATU WINNEGO SPORZĄDZANYCH PRÓB  $/\text{g}/0,4 \text{ dm}^3/$

Lp	Powierzchnia naczyńia przypadająca na $1 \text{ dm}^3$ /w $\text{cm}^2/\text{dm}^3/$	Stosunek w %	Objętość drewna przypadająca na $1 \text{ dm}^3$ /grubość wiórów $0,4 \text{ cm}/$	Ilość wiórów $\text{cm}^3/0,4 \text{ dm}^3$	Ilość w gramach na $1 \text{ dm}^3$	Ilość w gramach na $0,4 \text{ dm}^3$
1	25	0,5	5,00	2,0	3,5	1,4
2	50	1,0	10,00	4,0	7,0	2,8
3	60	1,2	12,00	4,8	8,4	3,36
4	80	1,6	16,00	6,4	11,2	4,48
5	107,12	2,14	21,42	8,57	15,0	6,0
6	142,75	2,85	28,55	11,42	19,98	8,0
7	217	4,28	43,55	17,14	30,48	12,0

Próba  $K_1$  stanowiła podstawę do określania zmian zachodzących w destylacie z dodatkiem takiej ilości wiórów dębowych, jaka przypada na  $1 \text{ dm}^3$  destylatu w warunkach zakładu produkcyjnego. Po zakończeniu pierwszego etapu badań przygotowano próbę kontrolną/ $K_2$ / z dodatkiem  $16 \text{ cm}^3$  wiórów dębowych na  $1 \text{ dm}^3$  destylatu, którą przechowywano w temperaturze około  $20^\circ\text{C}$  przez okres 24 miesięcy.

Próba  $K_2$  stanowiła podstawę do określania zmian zachodzących w poddawanych badaniom próbach destylatu winnego w kolejnych etapach.

Analizę chemiczną i ocenę sensoryczną I i II serii prób wykonywano po 1, 2, 4 i 8 tygodniach. Ustalenie zmian zachodzących w składzie chemicznym obu serii prób oraz zmian własności sensorycznych pozwoliło ustalić optymalną ilość wiórów dębowych, którą zastosowano do dalszych badań.

W drugim etapie przeprowadzono doświadczenia z zastosowaniem różnych czynników fizykochemicznych, zgodnie z założonym programem badań. Do doświadczeń przygotowano próby destylatu winnego o pojemności  $0,4 \text{ dm}^3$  z dodatkiem wiórów dębowych w ilości  $16 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ .

Maderyzację przeprowadzano w cieplarni wodno-elektrycznej typu CWE-2a a ochładzanie prób wykonywano w zamrażarce typu ZD3A i lodówce typu L28. Zadaną temperaturę w tych urządzeniach utrzymywano automatycznie przy pomocy termometru kontaktowego. W czasie przeprowadzania prób stosowano okresowe, umowne ich mieszanie, polegające na kilkakrotnym odwróceniu butelki dnem

do góry co 1 godzinę w czasie 8 godzin na dobę.

III s e r i ę p r ó b poddawano maderyzacji w temperaturze  $45^{\circ}\text{C}$  w czasie 2,4,6 i 14 tygodni a następnie w temperaturze około  $20^{\circ}\text{C}$  przechowywano przez okres 3 miesięcy.

IV s e r i ę p r ó b poddawano maderyzacji w temperaturze  $60^{\circ}\text{C}$  w czasie 1,3,7 i 14 dób a następnie przechowywano w temperaturze około  $20^{\circ}\text{C}$  przez okres 3 miesięcy.

V s e r i ę p r ó b poddawano maderyzacji w temperaturze  $70^{\circ}\text{C}$  w czasie 2,6 i 12 godzin oraz 3 dób a następnie przechowywano w temperaturze około  $20^{\circ}\text{C}$  przez okres 3 miesięcy.

VI s e r i ę p r ó b poddawano działaniu obniżonej temperatury  $-10,-5,-4,0,+5^{\circ}\text{C}$  w czasie 1,3 i 7 dni a następnie przechowywano w temperaturze około  $20^{\circ}\text{C}$  przez okres 3 miesięcy. Analizę chemiczną i ocenę sensoryczną prób w seriach III-VI wykonywano po zakończeniu działania czynnika a następnie po 1 i 3 miesiącach.

VII s e r i ę p r ó b z dodatkiem 10% -wody utlenionej w ilości:  $0,04\text{ cm}^3$ ,  $0,08\text{ cm}^3$ ,  $0,16\text{ cm}^3$ ,  $0,2\text{ cm}^3$  i  $0,4\text{ cm}^3/\text{dm}^3$  destylatu winnego poddawano dojrzewaniu w temperaturze około  $20^{\circ}\text{C}$  w czasie 3 miesięcy.

Analizę chemiczną i ocenę sensoryczną przeprowadzano po dodaniu wody utlenionej i po 3 miesiącach.

VIII s e r i ę p r ó b z dodatkiem bentonitu w ilości 1,2,3 i  $4\text{ g}/\text{dm}^3$  destylatu poddawano ogrzewaniu do temperatury  $45^{\circ}\text{C}$  w czasie 12 i 24 godzin oraz 1 i 2 tygodni, a następnie



po oddzieleniu od bentonitu /filtracja/ przechowywano z dodatkiem wiórów dębowych przez 3 miesiące.

IX s e r i ę p r ó b z dodatkiem węgla aktywnego "Carbopol" W GK10-12 mm w ilości 1,6 i 3,2 g/dm<sup>3</sup> destylatu winnego przechowywano w temperaturze około 20°C i 45°C w czasie 1-4 dni. Po oddzieleniu od węgla aktywnego próby przechowywano z dodatkiem wiórów dębowych przez okres 3 miesięcy.

Analizę chemiczną i ocenę sensoryczną dla prób serii VIII i IX wykonywano po zakończeniu działania czynnika i po 3 miesiącach przechowywania.

X s e r i ę p r ó b poddawano działaniu pola magnetycznego [52,105,106,109] o natężeniu /H/ ;5400 A/m /135,8 Oe/; 10800 A/m /271,7 Oe/ oraz 18000 A/m /452,8 Oe/. Próby wykonywano przy użyciu zwojnicy o ilości zwojów z=9000 oraz urządzenia do regulacji natężenia prądu stałego. Zestaw aparatury do wytwarzania pola magnetycznego wykonano w Instytucie Technologii Przemysłu Chemicznego i Spożywczego.

Próby przeprowadzano w czasie 0,5; 1; 2; 3 i 4 godzin w temperaturze około 20°C a następnie przechowywano w tej temperaturze przez okres 3 miesięcy.

Analizę chemiczną i ocenę sensoryczną wykonano po zakończeniu działania czynnika i po 3 miesiącach.

XI s e r i ę p r ó b poddawano działaniu ultradźwięków o częstotliwości drgań 300 kHz, 800 kHz i 1 MHz w czasie 8,10 minut 3x10 minut oraz 4x10 minut w odstępach 3 dobowych. Próby

wykonywano stosując generatory kwarcowe /o mocy 300-400 W/ wykonane przez Politechnikę Wrocławską. W czasie przeprowadzania próby, destylat z wiórami dębowymi umieszczano w naczyniu kwarcowym zamykanym od góry korkiem naturalnym. Po zakończeniu próby destylat z wiórami ponownie umieszczano w butelce monopolowej o pojemności 0,5 dm<sup>3</sup>. Próby przechowywano przez okres 3 miesięcy w temperaturze około 20°C.

Analizę chemiczną i ocenę sensoryczną wykonywano po zakończeniu działania czynnika, po 1 i 3 miesiącach.

XII s e r i ę p r ó b poddawano działaniu fal akustycznych o częstotliwości 40,80 i 160 Hz w czasie 2,4 i 6 godzin. Próby przeprowadzano w temperaturze około 20°C. Po zakończeniu działania czynnika destylat winny był przechowywany w tej samej temperaturze przez okres 3 miesięcy.

Próby wykonywano przy użyciu generatora mocy typu PO-21 o zakresie częstotliwości 20-200 Hz połączonego z urządzeniem membranowym, które umieszczone było bezpośrednio nad destylatem winnym w odległości 5 cm od lustra płynu.

Analizę chemiczną i ocenę sensoryczną dla tej serii prób wykonywano po zakończeniu działania czynnika i po 3 miesiącach.

XI XIII s e r i ę p r ó b poddawano działaniu promieni ultrafioletowych w czasie 10 minut; 3x10 minut co godzinę; 20 minut i 3x20 minut co godzinę. Stosowano dawki promieniowania UV 15 Wh/dm<sup>3</sup>, 30 Wh/dm<sup>3</sup>, 45 Wh/dm<sup>3</sup> i 90 Wh/dm<sup>3</sup> destylatu winnego. Po naświetlaniu próby były przechowywane przez okres 3 miesięcy w temperaturze około 20°C. Wszystkie próby naświetlano na początku

doświadczenia w kuwecie przykrytej płytką kwarcową. Próby wykonywano przy użyciu promiennika niskociśnieniowego UV typu TUV-30W /  $\lambda = 254 \text{ nm}$ /, który w czasie przeprowadzania naświetlania umieszczony był w drewnianej szafie, wewnątrz wymalowanej na biało. Odległość źródła promieniowania od zwierciadła płynu była dla wszystkich prób jednakowa i wynosiła 40 cm. Analizę chemiczną i ocenę sensoryczną wykonywano po zakończeniu naświetlania oraz po 1 i 3 miesiącach.

XIV s e r i ę p r ó b poddawano działaniu promieni jonizacyjnych gamma  $^{60}\text{Co}$ , stosując dawki promieniowania:  
 $1,05 \times 10^4 \text{ W/kg}$  /  $2,1 \times 10^5 \text{ radów/h}$ /;  $2,1 \times 10^4 \text{ W/kg}$  /  $4,2 \times 10^5 \text{ radów/h}$ /  
 $3,15 \times 10^4 \text{ W/kg}$  /  $6,3 \times 10^5 \text{ radów/h}$ /.

Do doświadczenia stosowano źródło promieni gamma  $^{60}\text{Co}$  produkcji ZSRR MRCH-gamma-100 o aktywności promieniowania  $18,5 \times 10^3$  rozpadów/s /ok.5000 Ci/ i mocy dawki promieniowania  $1,17 \text{ W/kg}$  czyli 7 kradów/minutę.

Próby poddawano napromienianiu w przystosowanym do tego celu naczyniu szklanym z zamknięciem, o wymiarach: średnica dna  $\phi = 11 \text{ cm}$  wysokość 10 cm. Wielkość naczynia dostosowana była do wymiarów komory urządzenia.

W naczyniu tym znajdowało się  $0,2 \text{ dm}^3$  destylatu winnego z dodatkiem wiórów dębowych w ilości  $16 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ . Poziom płynu nie przekraczał 5 cm wysokości, dla zapewnienia maksymalnej dawki promieniowania jonizacyjnego. Temperatura destylatu w czasie napromieniania wynosiła  $19-21^\circ\text{C}$ . Próby wykonywano w dwóch wersjach: bez wprowadzania gazu obojętnego do próby i z nasyceniem ich

azotem przed napromieniowaniem. Po zakończeniu naświetlania próby przechowywano w temperaturze około  $20^{\circ}\text{C}$  przez 3 miesiące. Analizę chemiczną i ocenę sensoryczną wykonywano po naświetlaniu i po 3 miesiącach.

XV s e r i ę p r ó b z dodatkiem 10% -octu spirytusowego w ilości 0,6; 0,8; 1,2  $\text{cm}^3/\text{dm}^3$  destylatu winnego poddawano maderyzacji w temperaturze  $45^{\circ}\text{C}$  przez 3 tygodnie a następnie przechowywano w temperaturze około  $20^{\circ}\text{C}$  przez 3 miesiące. Drugą analogiczną serię przechowywano w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$  przez okres 3 miesięcy.

Analizę chemiczną i ocenę sensoryczną wykonywano po 3 tygodniach i po 3 miesiącach.

W trzecim etapie przeprowadzono badania wpływu kilku czynników na destylat winny z dodatkiem 16  $\text{cm}^3$  wiórów dębowych/ $\text{dm}^3$ . Próby po zakończeniu działania czynników przechowywano w temperaturze około  $20^{\circ}\text{C}$  przez okres 3 miesięcy.

Analizę chemiczną i ocenę sensoryczną wszystkich prób wykonywano po zakończeniu działania czynników oraz po 1 i 3 miesiącach.

XVI s e r i ę p r ó b poddawano maderyzacji w temperaturze  $45^{\circ}\text{C}$  w czasie 2,4,6 i 14 tygodni i okresowemu ochładzaniu do temperatury  $-4^{\circ}\text{C}$  przez 2,4,6 i 14 dób.

XVII s e r i ę p r ó b poddawano maderyzacji w temperaturze  $45^{\circ}\text{C}$  w czasie 2 tygodni, ochładzaniu do temperatury  $-4^{\circ}\text{C}$  przez 2 doby oraz działaniu fal akustycznych o częstotliwości 160 Hz w czasie 4 i 6 godzin a następnie próby przechowywano

w temperaturze około 20°C przez 3 miesiące.

XVIII s e r i ę p r ó b poddawano maderyzacji w temperaturze 45°C w czasie 2 tygodni, ochładzaniu do temperatury -4°C przez 2 doby i działaniu ultradźwięków o częstotliwości 800 kHz w czasie 10 minut i 3x10 minut w odstępach 3-dobowych.

XIX s e r i ę p r ó b poddawano maderyzacji w temperaturze 45°C w czasie 2 tygodni i naświetlaniu promieniami UV /na początku doświadczenia/, stosując dawki promieniowania 15 Wh/dm<sup>3</sup> i 30 Wh/dm<sup>3</sup>.

XX s e r i ę p r ó b poddawano maderyzacji w temperaturze 45°C w czasie 2 tygodni, stosując dodatek 10% -wody utlenionej w ilości 0,2 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> i napromieniowanie promieniami UV o dawce 30 Wh/dm<sup>3</sup>.

XXI s e r i ę p r ó b poddawano maderyzacji w temperaturze 45°C w czasie 2 tygodni, z dodatkiem 10% -wody utlenionej w ilości 0,2 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> oraz stosowano: po 2 dniach od rozpoczęcia doświadczenia pole magnetyczne o natężeniu H=18000 A/m w czasie 4 godzin; po 4 dniach promienie ultrafioletowe o dawce 30 Wh/dm<sup>3</sup> po 3,5 i 7 dniach od rozpoczęcia doświadczenia ultradźwięki o częstotliwości 800 kHz w czasie 10 minut.

### 3.3. Metody oznaczeń i oceny destylatu

#### 3.3.1. Analizy ogólne i kolorymetryczne

M o c - Oznaczano po destylacji, używając termoalkoholomierza, według PN-73/A-79529 [99]. Wyniki odczytywano z tablic

alkoholometrycznych [97]. Moc destylatu jest to przeliczona na zawartość alkoholu etylowego w % objętościowych gęstość roztworu spirytusowego w 20°C, pozbawionego ekstraktu.

pH - Oznaczano potencjometrycznie za pomocą uniwersalnego pehametru typu N-5122, stosując elektrodę szklaną i kalomelową.

rH - Obliczano ze wzoru: [32]

$$rH = \frac{E_h}{0,0992 T} + 2 \text{ pH}$$

gdzie: rH - zdolność odtleniająca [108]

$E_h$  - potencjał redox w mV

T - temperatura w stopniach Kelwina

$$E_h = E + E_1$$

gdzie: E - odczytywane ze skali pehametru napięcie układu w mV

$E_1$  - potencjał nasyconej elektrody kalomelowej,

potencjał redox /E/ oznaczano potencjometrycznie za pomocą uniwersalnego pH-metru N-5122, stosując elektrodę platynową i kalomelową w naczyniu, z którego uprzednio wyparto powietrze przy pomocy azotu [108].

K w a s o w o ś ć o g ó l n ą - Oznaczano za pomocą miareczkowania 100 cm<sup>3</sup> badanej próby 0,1 n roztworem wodorotlenku sodowego do pH 10 [41,50,86,108]. Zawartość kwasów przeliczano na kwas octowy.

**K w a s y l o t n e** - Oznaczano wykonując destylację z parą wodną 50 cm<sup>3</sup> badanej próby, aż do otrzymania 250 cm<sup>3</sup> destylatu w czasie 1 godziny. W destylacie oznaczano kwasowość przez miareczkowanie 0,1 n NaOH wobec fenoloftaleiny. Zawartość kwasów przeliczano na kwas octowy [100].

**W y ż s z e a l k o h o l e** - Zawartość sumaryczną wyższych alkoholi oznaczano kolorymetrycznie metodą Guymona i Nakagiri w/g Kozłowej [58]. Zasadą tej metody jest porównanie zabarwienia powstałego w reakcji wyższych alkoholi z aldehydem p-dwumetyloaminobenzoesowym i kwasem siarkowym w badanej próbce i roztworach wzorcowych. Intensywność zabarwienia oznaczano kolorymetrycznie przy pomocy kalorymetru "Spekol" VEB Carl Zeiss-Jena; przy długości fali 570 nm. Wyniki podawano w przeliczeniu na alkohol izoamylowy.

**M e t a n o l** - Oznaczano kolorymetrycznie w destylacie za pomocą odczynnika Schiffa metodą polegającą na utlenianiu alkoholu metylowego do aldehydu mrówkowego i powstaniu barwnego związku tego aldehydu z odczynnikiem fuksynosiarkowym [99,100]. Wyniki podawano w % objętościowych w przeliczeniu na 100<sup>0</sup>.

**A l d e h y d y** - Oznaczano w destylacie zgodnie z PN-71/A-79528 [100]. Intensywność zabarwienia oznaczano przy pomocy kalorymetru "Spekol", przy długości fali 560 nm. Wyniki podawano w przeliczeniu na aldehyd octowy.

**E s t r y l o t n e** - Oznaczano w destylacie zgodnie z PN-71/A-79528 [100]. Wyniki podawano w przeliczeniu na octan etylu.

F u r f u r o l - Oznaczano kolorymetrycznie za pomocą aniliny i kwasu siarkowego. Intensywność zabarwienia badanych próbek porównano z wzorcami o określonej zawartości furfurołu [99].

A c e t a l e - Oznaczono metodą Robeleina w/g Misselhorna [81], która polegała na oznaczeniu w badanej próbce zawartości aldehydu octowego wolnego i związanego. Zawartość acetalu obliczano mnożąc 2,68 /współczynnik uwzględniający przeliczenie aldehydu octowego na acetal dwuetylowy aldehydu octowego/ przez różnicę między ilością aldehydu ogólnego i wolnego. W celu określenia ogólnego stężenia aldehydu prowadzono rozszczepienie acetalu /uwalnianie aldehydu związanego/ w środowisku kwaśnym, w temperaturze 60°C. Wykorzystano do określenia stężenia aldehydu reakcję barwną jaką daje aldehyd octowy z nitroprusydkiem sodu i piperyną. Intensywność zabarwienia badanych prób i roztworów wzorcowych oznaczano przy pomocy kolorymetru "Spekol" przy długości fali światła  $\lambda = 560 \text{ nm}$ .

G a r b n i k i - Oznaczano według metody opracowanej przez Loeventhala i Neubauera w modyfikacji Skurichina [26,130], polegającej na utlenianiu garbników za pomocą  $\text{KMnO}_4$ . Modyfikacja polega na zastosowaniu odczynników Herlesa do usuwania garbników zamiast stosowanego w metodzie Loeventhala węgla aktywnego.

Ponadto zgodnie z badaniami Skurichina, przyjęto przy obliczaniu wyników oznaczeń, że 1  $\text{cm}^3$  0,1 n  $\text{KMnO}_4$  odpowiada 6,8 mg garbników

S u c h a m a s a - Oznaczano przez odparowanie lotnych składników z próbki 100 ml i wysuszeniu osadu do stałej wagi.

Z w i ą z k i r e d u k u j ą c e - Oznaczano metodą Nizowkina i Jemieljanowej [45,155] polegającej na redukcji soli miedziowej



badanym roztworem do soli miedziawej.

### 3.3.2. Metody chromatograficzne

**W y ż s z e a l k o h o l e** - Oznaczano je z próby bezpośredniej przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym typu N-502. Stosowano kolumnę o długości 2 m i średnicy wewnętrznej 4 mm wypełnioną glikolem polietylenowym 400 naniesionym na celicie 60/80 mesh, przy czym ilość glikolu wynosiła 20% w stosunku do wagi celitu. Jako gaz nośny stosowano azot o szybkości przepływu  $0,8 \text{ dm}^3/\text{h}$ . Do kolumny wprowadzano próbkę o objętości  $10 \mu\text{l}$ . Moc każdej próbki doprowadzano do 40% objętościowych. Temperatura kolumny wynosiła  $85^\circ\text{C}$ , temperatura detektora i dozownika  $130^\circ\text{C}$ , przesuw taśmy  $600 \text{ mm/h}$ . Ilość poszczególnych alkoholi obliczano z powierzchni pików porównując ją z wzorcami o znanej zawartości alkoholi. Chromatogramy wzorców wykonywano w analogicznych warunkach jak chromatogramy badanych prób.

**I d e n t y f i k a c j a c u k r ó w** - Przeprowadzano ją za pomocą chromatografii bibułowej metodą techniki zstępującej [14]. Stosowano bibułę Whatman 3. Jako fazę ciekłą używano mieszaninę acetonu, benzydyny, kwasu octowego lodowatego i kwasu trójchlorooctowego. Próbki do oznaczeń jakościowych i ilościowych przy pomocy chromatografii bibułowej i cienkowarstwowej przygotowano w następujący sposób: pobierano próbkę destylatu w ilości  $50 \text{ cm}^3$ , z której odpędzono alkohol i po odbarwieniu oddziałano od wytrąconego osadu, zagęszczano do  $3 \text{ cm}^3$  /16,5 razy/ w wyparce

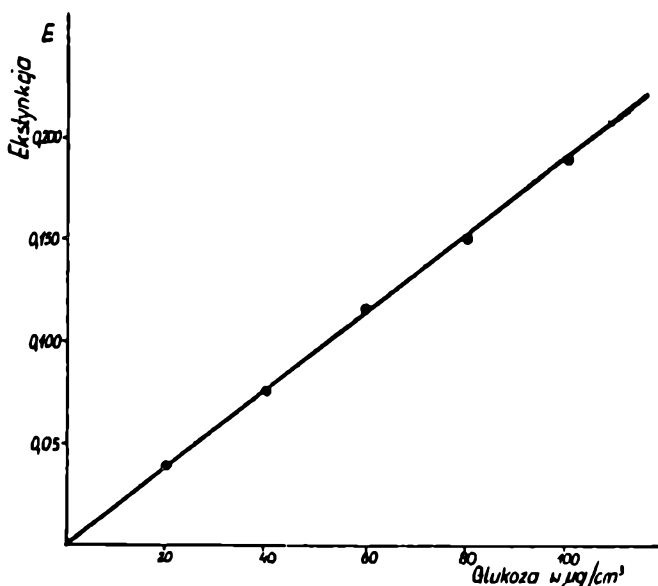
próżniowej typu 350 w temperaturze 50°C.

Identyfikację cukrów przeprowadzano przez porównanie rf z próbkami wzorcowymi cukrów.

I l o ś c i o w e o z n a c z a n i e c u k r ó w -  
Wykonywano za pomocą chromatografii cienkwarstwowej, stosując płytki o wymiarach 20cmx20cm pokryte tlenkiem glinu 60F 254 /typ E/ firmy E.Merck Darmstadt. Próby nanoszono w ilości 50  $\mu$ l. Po naniesieniu prób rozwijano chromatogram około 2,5 godziny do wysokości czoła rozpuszczalnika 16 cm. Stosowano rozpuszczalnik składający się z acetonu, kwasu mrówkowego 85%, alkoholu etylowego 99,8% w stosunku 3:1:1. Po rozwinięciu płytki suszono na powietrzu. Lokalizację położenia poszczególnych cukrów na chromatogramach przeprowadzano zmodyfikowaną metodą według Elimera i Kwaśnika [23]. Część warstwy adsorbenta wraz z cukrami przenoszono do próbek. Elucję cukrów prowadzono 2  $\text{cm}^3$  wody redestylowanej w ciągu 30 minut w temperaturze 80°C według Bacona [4]. Po elucji próby wirowano w wirówce laboratoryjnej typu 310 z prędkością około 10000 obr/min. Jeden  $\text{cm}^3$  supernatantu pobierano do oznaczeń ilościowych metodą kolorymetryczną według Somogyi i Nelsona [56] przy długości fali  $\lambda = 490 \text{ nm}$ . Krzywą wzorcową ekstynkcji wyznaczono dla glukozy w przedziale stężeń 10-100  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  /rys.3/. Stężenie cukrów podawano w przeliczeniu na glukozę.

### 3.3.3. Analizy sensoryczne

Wszystkie oceny sensoryczne przeprowadzane były przez zespoły 3-5 osobowe, które uprzednio zostały poddane badaniom



Rys.3. Krzywa wzorcowa ekstynkcji przy długości fali  $\lambda = 490 \text{ nm}$  dla glukozy

testowym w zakresie smaku i węchu, wykazujące, co najmniej minimum wrażliwości sensorycznej [101,102,103].

Ocenę sensoryczną wykonywano zgodnie z PN-73/A-79529 [99] według skali pięciopunktowej. Ponadto wykonano z próby bezpośredniej ocenę wydajnościową według metody podanej przez Waltera [146] oraz Wüstenfelda i Haeselera [9,10,153] dla wybranych prób. Ocena ta polegała na przygotowaniu szeregu rozcieńczeń badanego destylatu wodą wodociągową miękką i ustaleniu granicznego progu rozcieńczenia, przy którym jest jeszcze wyczuwalny

smak i zapach.

Destylację birektyfikacyjną oraz ocenę sensoryczną otrzymanych frakcji przeprowadzano według metody Wüstenfelda i Haeselera [45,153]. Cechą charakterystyczną oceny było to, że części składowe aromatu zostały rozłożone według stopnia ich lotności. Pobierano 240 cm<sup>3</sup> destylatu winnego rozcieńczonego wodą destylowaną do mocy 40% objętościowych i odbierano podczas destylacji 8 kolejnych frakcji o objętości 25 cm<sup>3</sup> każda. Ocenę wydajnościową smaku i zapachu wykonywano w ten sposób, że zlewano do kolby miarowej na 100 cm<sup>3</sup> po 5 cm<sup>3</sup> frakcji o typowym zapachu i smaku /najczęściej od 2-6/ dopełniano do kreski wodą i z tego rozcieńczenia przygotowywano szereg kolejnych rozcieńczeń. W tak przygotowanych próbach oceniano zapach progowy tj. graniczne rozcieńczenie, w którym wyczuwalny jest jeszcze charakterystyczny zapach oryginału. To graniczne rozcieńczenie podawano w stosunku do rozcieńczenia próby podstawowej.

#### 4. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono zgodnie z przebiegiem doświadczeń w kolejnych etapach.

Dla porównania zmian składników fizyko-chemicznych, jak również zmian sensorycznych w badanych próbach destylatu winnego, stosowano próby kontrolne  $K_1$  i  $K_2$ . Obie próby kontrolne przechowywane były przez okres od 24-28 miesięcy w temperaturze ok.  $20^{\circ}\text{C}$ . Średnie wyniki obliczano na podstawie trzech oznaczeń. Wyniki badanych serii prób podawano w tabelach a niektóre składniki podlegające największym zmianom ilościowym w dojrzewającym destylacie przedstawiono na rysunkach. Podobnie graficznie przedstawiono niektóre wyniki oceny sensorycznej.

##### 4.1. Wyniki pierwszego etapu badań

I i II s e r i a p r ó b.

W celu określenia optymalnej ilości wiórów dębowych, przeprowadzono doświadczenia, w których zastosowano różne ilości wiórów dębowych w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$  i  $45^{\circ}\text{C}$  /tabela 5/.

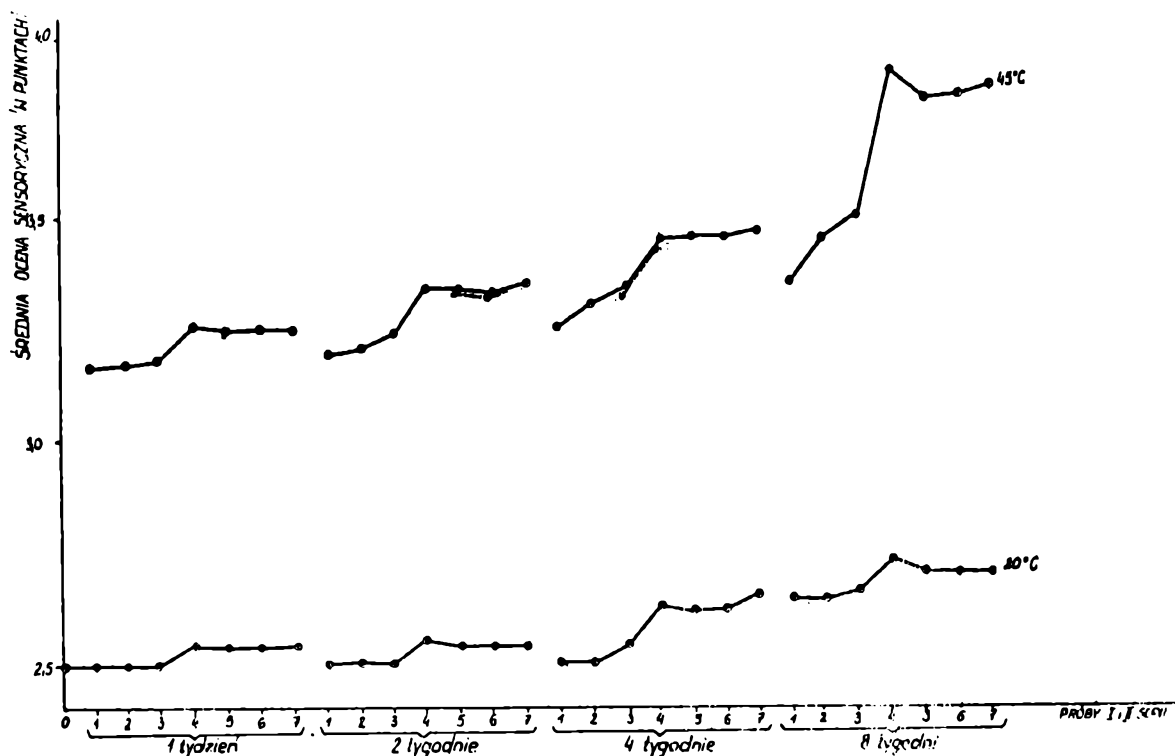
Średnie wyniki przedstawiono w tabelach od 1/Z do 8/Z.

W obu seriach prób występowały zmiany ilościowe analizowanych składników destylatu winnego. Przyrost ilościowy poszczególnych składników w I serii prób był wolniejszy od przyrostu analogicznych składników badanego destylatu w II serii. Otrzymane wyniki mogą świadczyć o wpływie na przebieg dojrzewania zastosowanego, umownego mieszania w obu seriach prób.

W pierwszej serii prób różnice wynikające z ilości dodanych wiórów dębowych wynosiły dla kwasowości ogólnej od 0,9-2,1% po 1 tygodniu do 3,95-18,8% po 8 tygodniach; dla suchej masy od 0,57-6,32% i 4,88-22,1%; dla związków redukujących od 63,6-81,8% i 63,6-181,8%; dla garbników od 5,12-23,07% i 7,69-61,5%; dla estrów lotnych od 0,9-2,5% i 1,19-3,22% w stosunku do destylatu podstawowego. Przyrost pozostałych składników był mniejszy lub nie stwierdzono przyrostu. Wraz ze wzrostem ilości dodanych wiórów dębowych i przedłużania czasu przechowywania następował przyrost ilościowy składników destylatu winnego. Ocena sensoryczna pierwszej serii prób wykazała najkorzystniejsze zmiany smakowo-zapachowe dla prób w każdym okresie /1,2,4 i 8 tygodni/ z dodatkiem 16 cm<sup>3</sup> wiórów dębowych/dm<sup>3</sup>.

W próbach z większym dodatkiem wiórów dębowych nie stwierdzono zdecydowanie większej poprawy cech sensorycznych w stosunku do tej próby. Zmiany te przedstawiono na rys.4. Średnie wyniki oceny sensorycznej dla poszczególnych prób zawierały się w przedziale 2,50 pkt. po 1 tygodniu do 2,71 pkt. po 8 tygodniach przechowywania w temperaturze 20°C.

W drugiej serii prób maderyzowanych w temperaturze 45°C przyrost ilościowy analizowanych składników badanego destylatu winnego był większy w porównaniu z pierwszą serią prób, zarówno w grupie lotnych składników jak i wchodzących w skład ekstraktu. Średni przyrost wynosił około 9-24%. Przyrost ten był tym większy, im więcej wiórów zawierała próba. Przedłużenie czasu maderyzacji dawało większe różnice w przyroście zawartości składników desty-



Rys.4. Średnie oceny organoleptyczne prób serii I i II z dodatkiem 5,0-43,55 cm<sup>3</sup> wiórów dębowych na dm<sup>3</sup> destylatu przechowywanych w temp. 20°C i 45°C w czasie 1, 2, 4 i 8 tygodni (tabele 1z-8z)

latu winnego wraz ze wzrostem ilości wiórów dębowych w próbie.

Różnice te wynosiły dla kwasowości ogólnej od 9,42-41,3% po 1 tygodniu i 27,96-50,15% po 8 tygodniach; dla estrów 5,0-18,0% i 11,3-18,5%; dla suchej masy 2,84-111% i 25-216%; dla związków redukujących 72,7-300% i 363,6-909%; dla garbników 10,25-69,2% i 51,3-235%, w stosunku do destylatu podstawowego. W zawartości pozostałych składników zmiany były mniejsze.

Ocena sensoryczna prób 1, 2, 4 i 8 tygodniowych wykazała najbardziej korzystne zmiany, po każdym z badanych okresów w próbach z dodatkiem wiórów dębowych w ilości 16 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> /rys.4/. Najbardziej korzystne zmiany sensoryczne miały próby z dodatkiem wiórów dębowych w ilości 16 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>, maderyzowane w temperaturze 45°C przez 8 tygodni. Próby z dodatkiem większej ilości wiórów dębowych poddawanych maderyzacji charakteryzowały się większym

przyrostem zawartości suchej masy, związków redukujących i garbników w stosunku do próby z  $16 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  wiórów dębowych, jednak przyrost pozostałych składników był podobny. Nie stwierdzono w tych próbach większych różnic w ocenie sensorycznej. Smak i zapach w ocenie degustatorów, miały podobną ocenę jak próba z dodatkiem  $16 \text{ cm}^3$  wiórów dębowych/ $\text{dm}^3$ . Średnie wyniki oceny sensorycznej dla poszczególnych prób tej serii zawierały się w przedziale 3,17 po 1 tygodniu - 3,83 pkt. po 8 tygodniach ogrzewania w temperaturze  $45^\circ\text{C}$ .

Na podstawie średnich wyników analizy i oceny sensorycznej obu serii prób, wybrano do dalszych doświadczeń dodatek wiórów dębowych w ilości  $16 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  destylatu winnego.

Próbie destylatu podstawowego  $K_0$  bez dodatku wiórów dębowych oraz próby kontrolne  $K_1$  i  $K_2$ , przechowywano przez cały okres przeprowadzanych doświadczeń. W tym czasie wykonywano analizę chemiczną i ocenę sensoryczną, zgodnie z założonym programem badań. Średnie wyniki zmian ilościowych składników oraz zmian własności sensorycznych zachodzących w czasie przechowywania podano w tabeli 6 oraz w tabelach 9/Z, 10/Z, 11/Z.

Próby te stanowiły podstawę do określania wielkości i charakteru zmian w próbach poddawanych działaniu czynników fizyko-chemicznych. Średnie wyniki zmian ilościowych w zawartości składników destylatu winnego, w próbach kontrolnych oraz zmiany ich własności sensorycznych po 24 miesiącach dla próby  $K_2$  i po 28 miesiącach dla prób kontrolnych  $K_0$  i  $K_1$  przechowywania w temperaturze ok.  $20^\circ\text{C}$  podano w tabeli 7.



T a b e l a 6

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ DESTYLATU WINNEGO PRZECHOWYWANEGO PRZEZ 28 miesięcy  
w temperaturze 19-20°C BEZ DODATKU WIÓRÓW DĘBOWYCH /K<sub>0</sub>/ I Z DODATKIEM WIÓRÓW  
DĘBOWYCH /K<sub>1</sub>/ W ILOŚCI 5 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> oraz 16 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> /K<sub>2</sub>/

Rodzaj próby		Moc w % objętościowych	pH	Metanol w % objętościowych	z a w a r t o ś ć w g/dm <sup>3</sup>											ocena sensoryczna w pkt.		
					Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyższe alkohole	Furfural	Sucha masa	Związki rodukujące	Cukry ogółem	Garbniki	Smak	Zapach	Ocena średnia
Czas przechowywania w miesiącach	Próba K <sub>0</sub>	71,78	5,25	0,055	0,329	0,173	0,840	0,156	0,145	2,50	0,002	0,548	0,011	0,008	0,039	2,40	2,55	2,47
		71,62	5,10	0,050	0,341	0,179	0,873	0,174	0,150	2,59	0,002	0,552	0,014	0,010	0,031	2,45	2,50	2,48
		71,46	4,90	0,050	0,348	0,181	0,885	0,138	0,154	2,57	0,002	0,560	0,015	0,012	0,028	2,50	2,50	2,50
	Próba kontrolna K <sub>1</sub>	71,40	4,80	0,050	0,419	0,193	1,047	0,196	0,178	2,64	0,002	0,631	0,036	0,059	0,069	2,70	3,00	2,85
		71,00	4,55	0,052	0,452	0,219	1,148	0,205	0,192	2,65	0,002	0,620	0,120	0,100	0,120	3,10	3,10	3,10
	Próba kontrolna K <sub>2</sub>	71,39	4,75	0,050	0,420	0,206	1,064	0,183	0,181	2,64	0,002	0,672	0,068	0,084	0,103	3,10	3,40	3,25
		70,95	4,50	0,052	0,493	0,226	1,171	0,204	0,198	2,66	0,002	0,846	0,129	0,109	0,135	3,45	3,65	3,55

T a b e l e 7

ŚREDNIE ZMIANY ILOŚCIOWE I PROCENTOWE SKŁADNIKÓW DESTYLATU WINNEGO  
ORAZ ZMIANY WŁASNOŚCI SENSORYZNYCH W PRÓBACH K<sub>0</sub>, K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> W STOSUNKU DO DESTYLATU  
PODSTAWOWEGO /g/dm<sup>3</sup>; %/

Oznaczone składniki	Zmiany zawartości składników w g/dm <sup>3</sup>								
	Próba K <sub>0</sub>			Próba kontrolna K <sub>1</sub>			Próba kontrolna K <sub>2</sub>		
	Wzrost	Spadek	%	Wzrost	Spadek	%	Wzrost	Spadek	%
Moc w % objętościowych	-	0,32	0,45	-	0,78	1,1	-	0,82	1,14
pH	-	0,35	6,67	-	0,70	13,7	-	0,75	14,3
Metanol w % objętościow.	-	0,005	10,0	-	0,003	5,8	-	0,003	5,8
Kwasowość ogólna	0,019	-	5,8	0,123	-	37,4	0,154	-	46,8
Kwasy lotne	0,008	-	4,6	0,046	-	26,5	0,053	-	30,6
Estry lotne	0,015	-	5,4	0,308	-	36,7	0,331	-	39,4
Acetale	0,010	-	5,8	0,047	-	24,7	0,038	-	22,9
Aldehydy	0,020	-	10,8	0,039	-	19,0	0,053	-	36,6
Wyższe alkohole	-	0,03	1,2	0,05	-	1,9	0,06	-	2,3
Furfurol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Związki redukujące	0,004	-	13,6	0,115	-	1045,5	0,118	-	1072,7
Cukry ogółem	0,004	-	15,0	0,097	-	1212,5	0,101	-	1262,5
Sucha masa	0,012	-	3,4	0,472	-	135,6	0,498	-	143,1
Garbniki	-	0,011	28,2	0,030	-	230,8	0,096	-	246,2
OCENA SENSORYZNA Smak	0,1	-	4,0	0,70	-	22,5	1,05	-	43,8
Zapach	-	0,05	2,0	0,65	-	17,7	1,10	-	43,1
Ocena średnia	0,03	-	1,21	0,63	-	25,5	1,08	-	43,7

Zmiany w składzie ilościowym  $K_0$ , w czasie 28 miesięcy przechowywania były niewielkie i średnio wynosiły około 8%. Natomiast w próbach  $K_1$  i  $K_2$  zawartość składników destylatu winnego wzrosła w tym okresie czasu około 1,6 razy  $/K_1/$  i około 1,8 razy  $/K_2/$ , w stosunku do destylatu podstawowego. Ubytek mocy wynosił 0,45% objętościowych w próbie  $K_0$  do 1,4% objętościowych w próbie  $K_2$ .

W próbie  $K_0$  nieznacznie obniżyło się pH z 5,25 do 4,90 w porównaniu z próbami  $K_1$  i  $K_2$ , dla których odpowiednio wynosiło 4,55 i 4,50. W próbie  $K_0$  zmniejszyła się zawartość wyższych alkohalo o około 1%, metanolu o około 10% oraz garbników o około 28%. W tym czasie nastąpiło też niewielkie pogorszenie własności sensorycznych. Na podstawie średnich wyników analiz i oceny sensorycznej stwierdzono, że badany destylat winny bez dodatku wiórów dębowych w czasie przechowywania nie uległ istotnym zmianom w stosunku do parametrów destylatu podstawowego.

W próbie kontrolnej  $K_1$  zaszły większe zmiany. Oprócz pH i zawartości alkoholu w procentach zmniejszyła się zawartość metanolu o 0,003% objętościowych w stosunku do destylatu podstawowego. Podobnie jak w próbie  $K_0$  i  $K_2$  zawartość furfurolu nie uległa zmianie. Zawartość pozostałych składników próby  $K_1$  znacznie wzrosła. Szczególnie duży przyrost nastąpił w zawartości związków redukujących około 10 razy, cukrów ogółem około 12 razy i suchej masy około 2 razy. Ocena sensoryczna wykazała poprawę własności smakowo-zapachowych z 2,47 do 3,1 pkt.

W próbie kontrolnej  $K_2$  zmiany zawartości analizowanych

składników były większe średnio o około 20% od próby kontrolnej  $K_1$ . Przyrost analogicznych składników w porównaniu z próbą kontrolną  $K_1$  był równomierny zarówno w zawartości lotnych składników jak i składników ekstraktu. Niewielkie zmiany zaszły tylko w zawartości wyższych alkoholi i metanolu. Ocena sensoryczna wykazała poprawę cech smakowo-zapachowych o około 0,45 pkt w stosunku do próby  $K_1$ . Kierunek zmian zachodzących w obu próbach kontrolnych  $K_1$  i  $K_2$  można uznać za prawidłowy i zgodny z naturalnym przebiegiem procesu dojrzewania destylatów winnych.

#### 4.2. Wyniki drugiego etapu badań

Próby poddawane działaniu czynników fizykochemicznych, zgodnie z założonym programem badań poddawano ocenie sensorycznej i analizie chemicznej oraz porównywano z próbkami kontrolnymi destylatu winnego  $K_1$  i  $K_2$ .

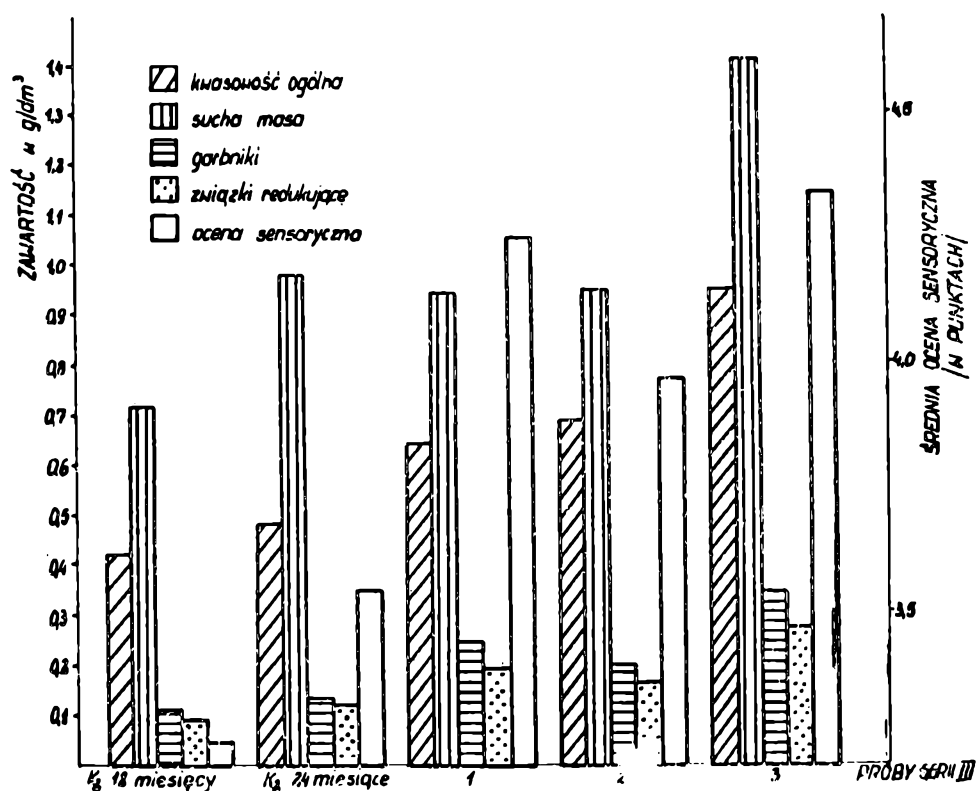
#### I I I s e r i a p r ó b

##### Wpływ maderyzacji w temperaturze 45°C

Średnie wyniki analiz i oceny sensorycznej prób poddanych maderyzacji w temperaturze 45°C podano w tabeli 12/Z. Przyrost analizowanych składników, charakteryzujących dojrzewający destylat winny jest większy od przyrostu tych samych składników w próbce kontrolnej  $K_2$  /w tym samym czasie/. Największy przyrost nastąpił w próbach poddawanych 14-tygodniowej maderyzacji w temperaturze 45°C. Próby poddane zabiegowi maderyzacji w czasie 2 tygodni składem ilościowym i oceną sensoryczną były zbliżone do próby kontrolnej  $K_2$  po 3-5 miesiącach przechowywania.

Natomiast próby po 14-tygodniowej maderyzacji odpowiadały pod względem zawartości składników próbie kontrolnej  $K_2$  po 12 miesiącach przechowywania. Średnia ocena sensoryczna była wyższa od oceny 24-miesięcznej próby  $K_2$ . Próby po zabiegu maderyzacji, przechowywane przez okres 3 miesięcy wykazywały dalszy wzrost ilościowej zawartości składników i poprawę własności sensorycznych. Największe zmiany zaszły w próbach maderyzowanych w czasie 14 tygodni i po 3 miesiącach przechowywania w temperaturze około  $20^{\circ}\text{C}$ . Destylat ten miał około dwukrotnie większą kwasowość ogólną, zawartość kwasów lotnych, związków redukujących i garbników. Nieco mniejszy przyrost nastąpił w takich składnikach jak: sucha masa, acetale, cukry, wyższe alkohole i estry lotne. Wzrosła zawartość furfuroły o  $0,001\text{ g/dm}^3$ , natomiast zawartość metanolu nieznacznie się obniżyła. Ocena sensoryczna wzrosła z 3,55 do 4,35 pkt. W próbach maderyzowanych w czasie 6 tygodni i przechowywanych w temperaturze około  $20^{\circ}\text{C}$  przez 3 miesiące nastąpiły również większe przyrosty niż w 24-miesięcznej próbie  $K_2$ . Były jednak niższe od analogicznych w próbie 14-tygodniowej, Destylat winny maderyzowany przez 4 tygodnie odpowiada pod względem zawartości składników 24-miesięcznej próbie  $K_2$ , a po 2-tygodniowej maderyzacji i 3 miesiącach dojrzewania w temperaturze około  $20^{\circ}\text{C}$ , odpowiadał 12-miesięcznej próbie  $K_2$ . Wszystkie maderyzowane próby odpowiadały własnościami sensorycznymi 12-miesięcznej próbie  $K_2$  a nawet ją przewyższały. Natomiast próby 14-tygodniowe charakteryzowały się bardziej zharmonizowanymi własnościami smakowo-zapachowymi od 24-miesięcznej próby  $K_2$  i pozostałych prób maderyzowanych w krótszym czasie. Zmiany w

zawartości niektórych składników /kwasowość ogólna, sucha masa, garbniki, związki redukujące/ i średnią ocenę sensoryczną dla prób 6-tygodniowej i 14-tygodniowej w porównaniu ze zmianami w próbie K<sub>2</sub> po 12 i 24 miesiącach przechowywania przedstawiono na rysunku 5.



Rys.5. Średnia zawartość niektórych składników prób destylatu winnego maderyzowanych w temp.45°C oraz ich średnia ocena sensoryczna.

1- próba po 6-tygodniowej maderyzacji i 3 miesiącach przechowywania w temp.20°C  
 2- próba po 14-tygodniowej maderyzacji  
 3- próba po 14-tygodniowej maderyzacji i 3 miesiącach przechowywania w temp ok.20°C

Destylat winny po 14-tygodniowej maderyzacji bez dodatkowego przechowywania w temperaturze około 20°C miał lepsze własności sensoryczne i średnio o 30% większą zawartość składników takich

jak: kwasowość ogólna, kwasy lotne i składniki ekstraktu.

Wyniki przeprowadzonych prób wskazują, że maderyzacja 2, 4, 6 i 14-tygodniowa wpływała na przyspieszenie dojrzewania destylatu winnego. Dwutygodniowe próby maderyzowane odpowiadały 3-5 miesięcznej próbie  $K_2$ . I odpowiednio 4-tygodniowe odpowiadały 12-miesięcznej  $K_2$  i po 3 miesiącach odpowiadały 24-miesięcznej  $K_2$ ; 6-tygodniowe odpowiadały 14 do 16-miesięcznej i powyżej 24-miesięcznej próbie  $K_2$ . Próby 14-tygodniowe odpowiadały 24-miesięcznej  $K_2$  i powyżej a po 3 miesiącach dojrzewania w temperaturze około  $20^{\circ}\text{C}$  zawartość składników była dwukrotnie wyższa niż w próbie  $K_2$ .

#### I V s e r i a p r ó b

#### Wpływ maderyzacji w temperaturze $60^{\circ}\text{C}$

Średnie wyniki analiz i oceny sensorycznej podano w tabeli 13/Z. Najlepsze rezultaty przeprowadzonych doświadczeń, zarówno pod względem zawartości składników destylatu winnego jak i oceny sensorycznej otrzymano w próbach poddanych maderyzacji 7-dobowej i przechowywanych w czasie 3 miesięcy w temperaturze około  $20^{\circ}\text{C}$ . W próbach poddanych maderyzacji 14-dobowej zawartość składników destylatu była wyższa lecz ocena sensoryczna tych prób była niższa od poprzednich.

Stwierdzono, że w miarę przedłużania czasu maderyzacji w temperaturze  $60^{\circ}\text{C}$  od 1-14 dób, w próbach wzrastała zawartość poszczególnych składników w różnym stopniu. W próbach 1-dobowych przyrost ten był niewielki i wzrastał wraz z przedłużaniem czasu maderyzacji do 14 dób. Średnia ocena sensoryczna prób madery-

zowanych w temperaturze 60°C jest niższa od 12-miesięcznej próby K<sub>2</sub>. Najwyższą średnią ocenę sensoryczną /3,07 pkt otrzymały próby po 7-dobowej maderyzacji i 3 miesiącach przechowywania w temperaturze około 20°C i były zbliżone pod względem cech smakowo-zapachowych do próby K<sub>2</sub> po 8-10 miesiącach przechowywania, natomiast pod względem zawartości składników były zbliżone do 24-miesięcznej próby K<sub>2</sub>, w stosunku do której miały większą kwasowość ogólną o około 20%, zawartość kwasów lotnych i garbników o około 36%, wyższych alkoholi i związków redukujących o około 11%. Znaczna rozbieżność pomiędzy średnią oceną sensoryczną a przyrostem składników destylatu winnego wskazuje na niewłaściwy przebieg powstawania związków w składnikach destylatu /estry, aldehydy, wyższe alkohole/.

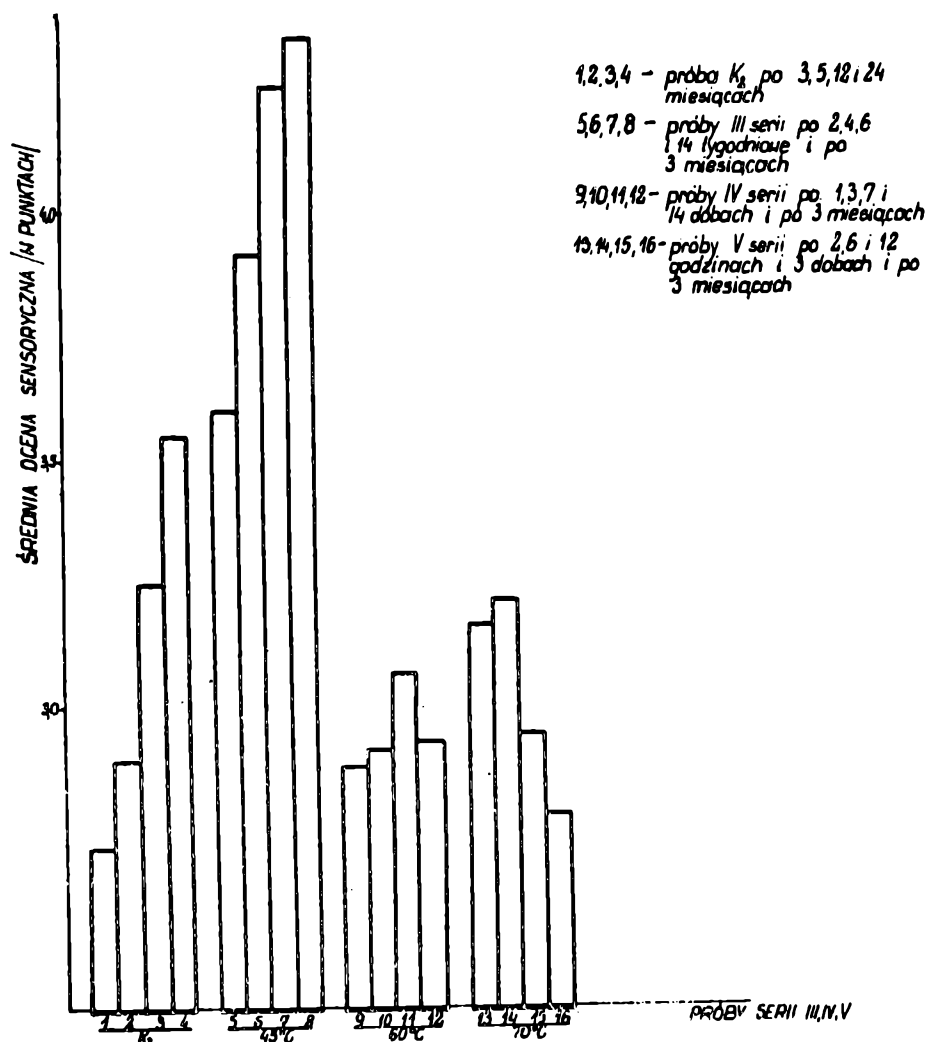
#### V s e r i a p r ó b

#### Wpływ maderyzacji w temperaturze 70°C

Średnie wyniki analiz i oceny sensorycznej podano w tabeli 14/Z. Zadawalające wyniki otrzymano dla prób maderyzowania w czasie dwóch i sześciu godzin a następnie przechowywanych w temperaturze około 20°C przez 3 miesiące. W próbach 12-godzinnych i 3-dobowych mimo większego przyrostu ilościowego składników destylatu winnego średnia ocena sensoryczna była zdecydowanie niższa, podobnie jak w próbach maderyzowanych w temperaturze 60°C.

Średnia ocena sensoryczna prób 2 i 6-godzinnych była wyższa od ocen destylatu maderyzowanego w temperaturze 60°C /rysunek 6/. Ocena ta odpowiadała 10-12 miesięcznej próbie K<sub>2</sub>.





Rys. 6. Średnie oceny sensoryczne dla prób maderyzowanych w temp. 45,60 i 70°C w stosunku do 12-miesięcznej próby K<sub>2</sub>, przyrost składników

w 2 i 6-godzinnych próbach po 3 miesiącach przechowywania w temperaturze około 20°C wynosił w kwasowości ogólnej 17,6 i 20,95% w zawartości suchem masy 11,28 i 13,96%, związków redukujących 43,7 i 63,5%, garbników 110,7 i 123,3%, estrów lotnych około 3% i cukrów ogółem około 1 i 2%. Pozostałe parametry zmieniały się nieznacznie. Ubytek zawartości etanolu wynosił około 2% obj. Maderyzacja w temperaturze 70°C w czasie 2 i 6 godzin a następnie przechowywanie przez okres 3 miesięcy w temperaturze około 20°C pozwalała uzyskać efekty podobne do próby K<sub>2</sub> po 10-12 miesiącach przechowywania.

V I s e r i a   p r ó b .

Wpływ obniżonej temperatury od  $-10^{\circ}\text{C}$  do  $+5^{\circ}\text{C}$

Po przeprowadzeniu doświadczeń zgodnie z założonym programem, badań nie stwierdzono w próbach zmian w ilości składników badanego destylatu winnego w stosunku do próby kontrolnej  $K_2$ . Zmian tych nie stwierdzono po zakończeniu działania czynnika ani też po 3 miesiącach przechowywania w temperaturze około  $20^{\circ}\text{C}$ . Po tym czasie we wszystkich próbach zaszły zmiany dawały wartości zbliżone do około 3-miesięcznej próby  $K_2$ . W czasie 7 dni, w temperaturze  $-10^{\circ}\text{C}$  do  $+5^{\circ}\text{C}$  stwierdzono niewielkie różnice w składzie ilościowym składników ekstraktu /około 3%/, co mogło wynikać ze zwolnienia w tym czasie procesu ekstrakcji składników drewna dębowego. Zmiany te były mniejsze po 3 miesiącach przechowywania w temperaturze około  $20^{\circ}\text{C}$ . W ocenie sensorycznej próby poddane działaniu temperatur:  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $-5^{\circ}\text{C}$ ,  $-4^{\circ}\text{C}$  wykazywały nieznaczną poprawę w stosunku do próby  $K_2$  po analogicznym okresie przechowywania. Pozostałe próby nie wykazywały odchylenia od próby  $K_2$ .

V I I   s e r i a   p r ó b .

Wpływ dodatku 10%-wody utlenionej

Dodatek 10%-wody utlenionej w ilości od  $0,04$  do  $0,16 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  nie wpłynął na zmianę ilościowej zawartości analizowanych składników badanego destylatu. Nie stwierdzono też zmian w ocenie sensorycznej w stosunku do próby  $K_2$  po 3 miesiącach przechowywania. W próbach z dodatkiem  $\text{H}_2\text{O}_2$  - 10% w ilości  $0,2 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$

nie stwierdzono zmian w składzie chemicznym badanego destylatu, ale w ocenie sensorycznej nastąpiła nieznaczna poprawa w stosunku do  $K_2$  po 3 miesiącach przechowywania o około 0,3 pkt w ocenie smaku i o 0,15 pkt w ocenie bukietu zapachowego.

Dodatek wody utlenionej w ilości  $0,4 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  spowodował nieznaczne zmiany w ocenie sensorycznej w porównaniu z 3-miesięczną próbą  $K_2$ . Zmiany te miały charakter ujemny /pogorszenie średniej oceny sensorycznej od 0,2 do 0,4 pkt/. Zmiany te zachowały swój charakter po 3 miesiącach przechowywania w temperaturze około  $20^\circ\text{C}$ . W wyniku analizy tych prób stwierdzono przyrost zawartości kwasów lotnych od 0,005 do 0,009  $\text{g}/\text{dm}^3$ , estrów lotnych od 0,014 do 0,021  $\text{g}/\text{dm}^3$ , aldehydów od 0,002 do 0,011  $\text{g}/\text{dm}^3$  oraz przyrost kwasowości ogólnej od 0,005 do 0,009  $\text{g}/\text{dm}^3$ . Ilość pozostałych składników nie różniła się od próby kontrolnej  $K_2$ . Niewielkiej obniżce uległo pH prób z 5,10 do 5,00.

#### V I I I s e r i a p r ó b .

##### Wpływ dodatku bentonitu

Dodatek bentonitu w ilości  $1-4 \text{ g}/\text{dm}^3$  badanego destylatu winnego w porównaniu z próbami kontrolnymi maderyzowanymi w temperaturze  $45^\circ\text{C}$ , w tym samym czasie bez dodatku bentonitu nie ma wpływu na przebieg procesu dojrzewania destylatu winnego i jego własności.

#### I X s e r i a p r ó b

##### Wpływ dodatku węgla aktywnego "Carbopol" WGK 10-12 mm

Dodatek węgla aktywnego w ilości 1,6 i  $3,2 \text{ g}/\text{dm}^3$  nie miał

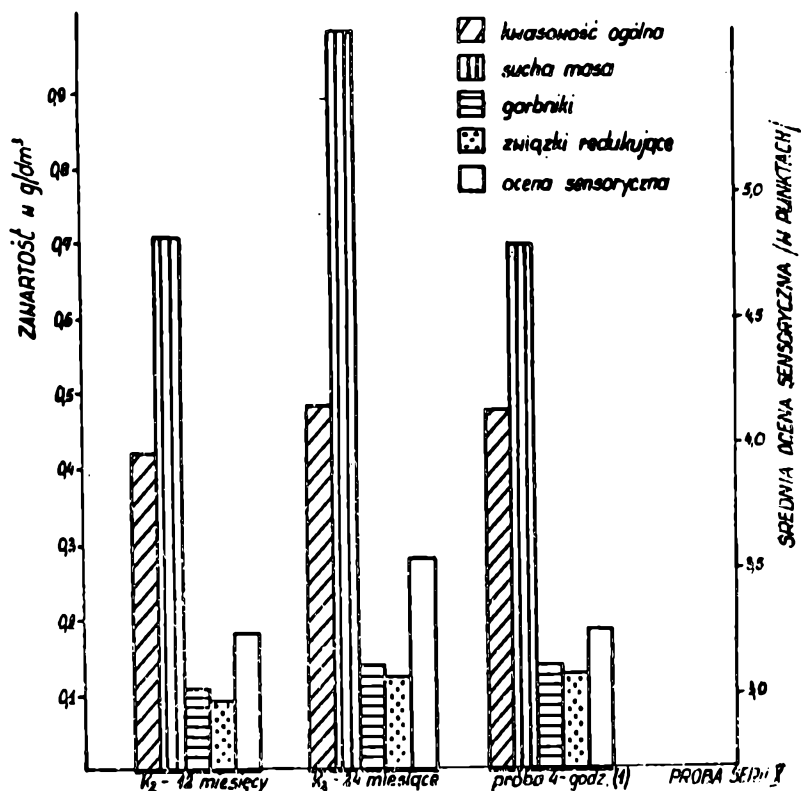
wpływu na przebieg dojrzewania destylatu winnego i jego właściwości. W przypadku prób poddawanych maderyzacji w temperaturze 45°C w czasie 2-7 dni z dodatkiem węgla aktywnego, stwierdzono nieznaczne rozjaśnienie barwy w stosunku do próby maderyzowanej bez dodatku węgla aktywnego. Średnia ocena barwy różniła się o około 0,05 do 0,3 pkt w zależności od ilości węgla aktywnego i od czasu maderyzacji. Innych zmian nie stwierdzono w próbach badanego destylatu winnego.

#### X s e r i a p r ó b .

#### Wpływ pola magnetycznego

Zastosowanie pola magnetycznego o natężeniu  $/H/$  5400 A/m; 10800 A/m nie wpłynęło na przebieg procesu dojrzewania, w stosunku do próby kontrolnej  $K_2$ . Zmian nie stwierdzono w ocenie sensorycznej i w składzie ilościowym składników destylatu winnego. Zastosowanie pola magnetycznego o natężeniu 18000 A/m  $/452,8 Oe/$  w czasie 4 godzin spowodowało niewielkie zmiany w składzie ilościowym i ocenie sensorycznej w stosunku do próby  $K_2$ . Średnie wyniki analiz i oceny sensorycznej destylatu winnego poddanego działaniu pola magnetycznego o natężeniu 18000 A/m w czasie 2,3 i 4 godzin podano w tabeli 15/Z. Największe zmiany zaszły w próbach poddanych działaniu pola magnetycznego po 4 godzinach i 3 miesiącach przechowywania w temperaturze około 20°C /rysunek 7/.

Średnie zmiany ilościowe analizowanych składników destylatu winnego i ocena sensoryczna prób 4-godzinnych były zbliżone do zmian występujących w próbie  $K_2$  po 12 miesiącach przechowywania.



Rys.7. Średnia zawartość niektórych składników prób destylatu winnego i średnia ocena sensoryczna, poddanych działaniu pola magnetycznego o  $H=18000 \text{ A/m}$  w czasie 4 godzin (1)

W stosunku do tej próby kontrolnej kwasowość ogólna wzrosła o około 14%, zawartość garbników o około 13%, zawartość cukrów ogółem o około 15,5%, niższa zawartość związków redukujących o około 5,5%, a suchej masy o około 1,5%. Zmiany pozostałych składników kształtowały się na poziomie 12-miesięcznej próby K<sub>2</sub>. Oceny sensoryczne prób poddanych działaniu pola magnetycznego zawierały się w granicach 2,69 do 3,10 pkt po zakończeniu działania czynnika, do 3,26 pkt dla prób 4-godzinnych po 3 miesiącach przechowywania w temperaturze około 20°C. Destylat winny poddany działaniu pola magnetycznego o natężeniu  $H = 18000 \text{ A/m}$

charakteryzował się dodatnim, niewielkim stopniem poprawy jakościowej i był zbliżony do 7-11 miesięcznej próby kontrolnej  $K_2$ .

#### X I s e i a p r ó b .

#### Wpływ ultradźwięków na dojrzewanie destylatu winnego

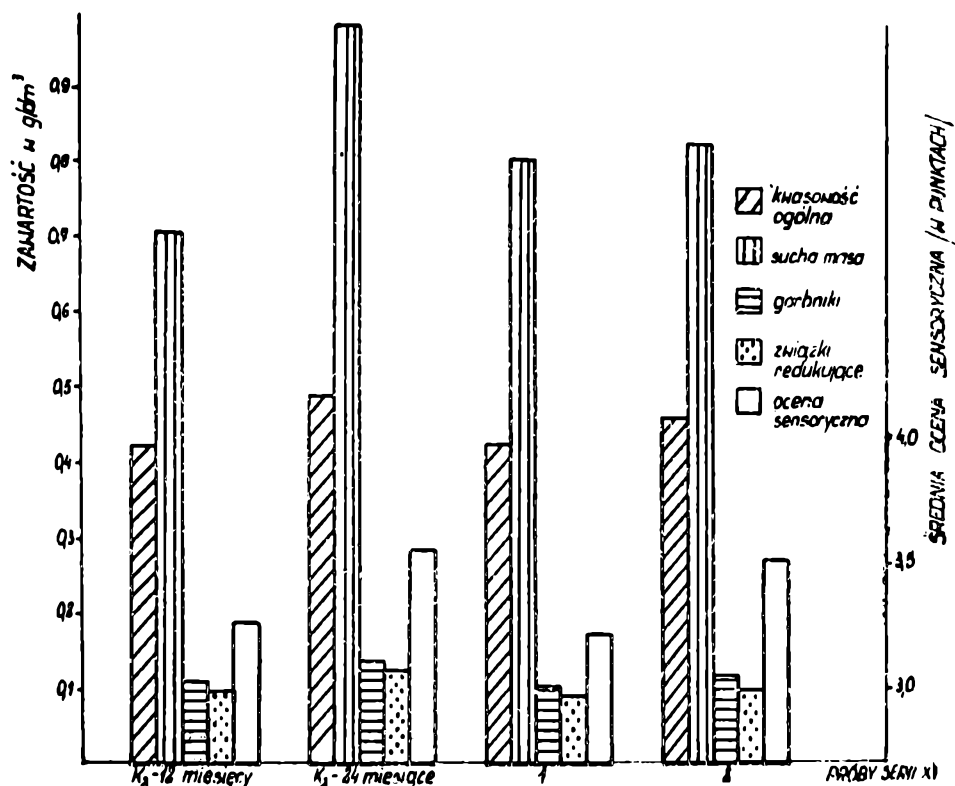
Próby poddane działaniu ultradźwięków o częstotliwości drgań 300 kHz nie dały pozytywnych rezultatów. Nie stwierdzono zmian w stosunku do próby kontrolnej  $K_2$ . Pozytywnych rezultatów nie uzyskano również przy zastosowaniu ultradźwięków o częstotliwości drgań 1 MHz. Średnie wyniki analiz wykazały w stosunku do próby kontrolnej  $K_2$  przyrost zawartości aldehydów o około 25%, zawartości estrów o około 20%, suchej masy o około 10%. Natomiast nie stwierdzono zmian w stosunku do próby kontrolnej  $K_2$  w zawartości garbników i związków redukujących.

Ocena sensoryczna tych prób, wykazała pogorszenie smaku i zapachu /obcy posmak i zapach/ w stosunku do próby kontrolnej, które po 3 miesiącach nieznacznie uległy złagodzeniu.

Próby poddane działaniu ultradźwięków o częstotliwości 800 kHz w czasie 10-30 minut dały wyniki pozytywne.

Średnie wyniki analiz i oceny sensorycznej prób poddanych działaniu ultradźwięków o częstotliwości 800 kHz w czasie 10-40 minut podano w tabeli 16/Z. Wyniki doświadczeń wykazały, że działanie ultradźwięków w czasie 10 minut i powtórzenie tego zabiegu jeszcze dwukrotnie w odstępach 3-dobowych, dało pozytywne efekty zarówno pod względem przyrostu składników destylatu winnego jak też pod względem zmian sensorycznych. Zmiany niektórych

składników destylatu winnego poddanego działaniu ultradźwięków o częstotliwości 800 kHz przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Średnia zawartość niektórych składników próbek destylatu winnego poddanych działaniu ultradźwięków o częstotliwości 800 kHz w czasie 10 minut (1) i 3x10 minut (2) i po 3 miesiącach oraz ich ocena sensoryczna

Próby poddane działaniu ultradźwięków w czasie 10 minut i trzykrotnym powtórzeniu tego zabiegu /4x10 minut/ dały nieco gorsze wyniki, szczególnie pogorszyły się własności smakowo-zapachowe, charakteryzujące się zubożeniem smaku i zapachu w porównaniu z próbą kontrolną.

W próbach poddanych działaniu ultradźwięków w czasie 10 minut i 3x10 minut uzyskano bardziej korzystny efekt. Po zakończeniu próbek przyrost składników destylatu był niewielki w sto-

sunku do próby kontrolnej  $K_2$ . Nie wystąpiły też zdecydowanie lepsze własności smakowo-zapachowe. Natomiast po 3 miesiącach przechowywania w temperaturze około  $20^{\circ}\text{C}$  uzyskano znaczną poprawę własności. Szczególnie wyraźnie nastąpiła poprawa w 30 minutowych próbach /3x10 minut/, w których średnie wyniki analiz i oceny sensorycznej zbliżone były do 12-miesięcznej próby  $K_2$ . Przyrost kwasowości ogólnej wyższy był o 8,6%, zawartości związków redukujących o około 3%, zawartości garbników o około 13%, suchej masy o około 17%. Ubytek zawartości etanolu wynosił około 2%. Inne parametry ilościowe nieznacznie różniły się od próby kontrolnej.

Średnie wyniki analiz i oceny sensorycznej świadczyły o prawidłowym przebiegu przemian w czasie przeprowadzania prób, zgodnym z ich przebiegiem zachodzącym w próbie kontrolnej  $K_2$ .

## X I I s e r i a p r ó b

### Wpływ fal akustycznych na dojrzewanie destylatu winnego

Średnie wyniki analiz i oceny sensorycznej prób destylatu winnego poddanych działaniu fal akustycznych podano w tabeli 17/Z.

Działanie fal akustycznych o częstotliwości 40,80 i 160 Hz w czasie 2 godzin oraz o częstotliwości 40 i 80 Hz w czasie 4 i 6 godzin, nie wpłynęły w sposób istotny na skład destylatu winnego i jego własności sensoryczne. Natomiast próby poddane działaniu fal akustycznych o częstotliwości 160 Hz w czasie 4 i 6 godzin po 3 miesiącach przechowywania w temperaturze około  $20^{\circ}\text{C}$  wykazywały zmiany. W porównaniu z 12-miesięczną próbą



kontrolną K<sub>2</sub>, stwierdzono większy przyrost kwasowości ogólnej. Przyrost pozostałych składników, w porównaniu z tą próbą kontrolną był mniejszy. Średnie wyniki oceny sensorycznej destylatu winnego poddawane działaniu fal akustycznych o częstotliwości 160 Hz w czasie 4 i 6 godzin były zbliżone do oceny sensorycznej 9-11 miesięcznej próby kontrolnej K<sub>2</sub>.

### X I I I s e r i a p r ó b

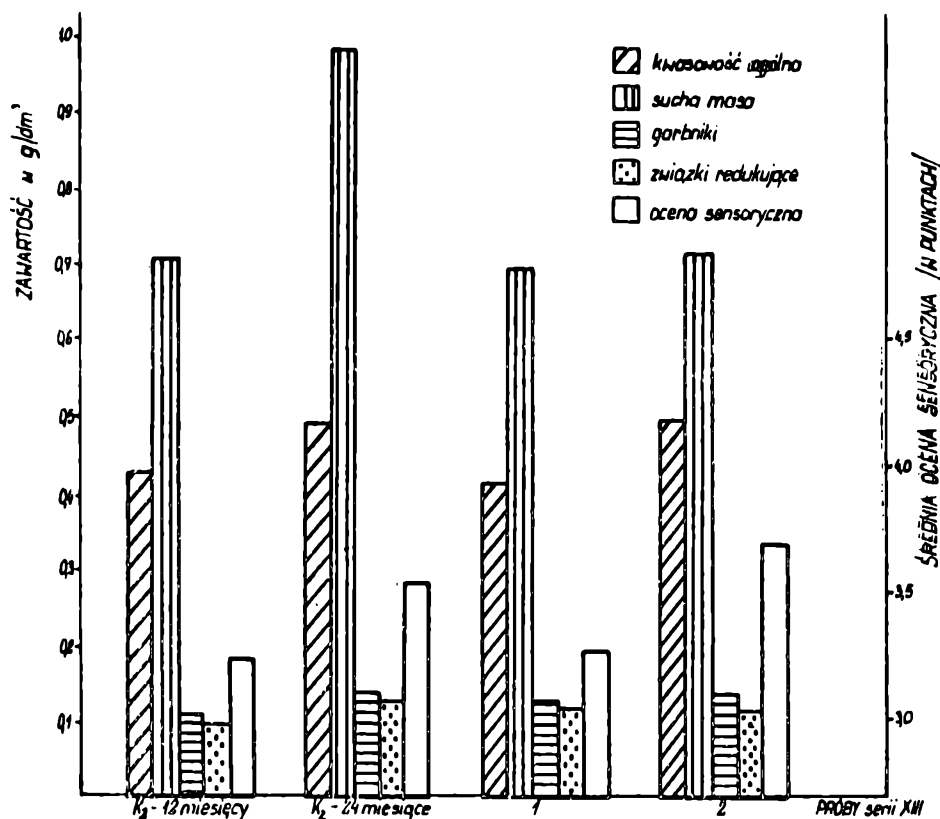
#### Wpływ promieni ultrafioletowych na dojrzewanie destylatu winnego.

Średnie wyniki analiz i oceny sensorycznej podano w tabeli 18/Z.

Wraz ze wzrostem dawki promieniowania ultrafioletowego, wzrastała zawartość składników badanego destylatu winnego. Próby naświetlane promieniami ultrafioletowymi o dawce 15 Wh/dm<sup>3</sup> i 30 Wh/dm<sup>3</sup> wykazywały zmiany zbliżone do 1-3 miesięcznej próby K<sub>2</sub>.

Próby te po 3 miesiącach przechowywania w temperaturze około 20°C wykazywały dalszy wzrost zawartości składników i poprawę cech sensorycznych. Średnią zawartość niektórych składników prób destylatu winnego, poddanych naświetlaniu promieniami UV o dawkach 15 Wh/dm<sup>3</sup> i 30 Wh/dm<sup>3</sup> oraz średnią ocenę sensoryczną tych prób, przedstawiono na rysunku 9.

Najbardziej korzystne zmiany występowały po naświetlaniu prób dawkami 30 Wh/dm<sup>3</sup>. Zmiany te charakteryzowały się znacznym obniżeniem pH /do 4,32/, wzrostem kwasowości ogólnej około 3%, zawartości cukrów około 1% w stosunku do próby kontrolnej K<sub>2</sub> po 24 miesiącach przechowywania. Nieznaczny wzrost następował w składnikach ekstraktu i w zawartości estrów lotnych.



Rys. 9. Średnia zawartość niektórych składników prób destylatu winnego poddanych naświetlaniu promieniami UV o dawce 15 Wh/dm<sup>3</sup>(1) i 30 Wh/dm<sup>3</sup>(2) po 3 miesiącach i ich średnia ocena sensoryczna.

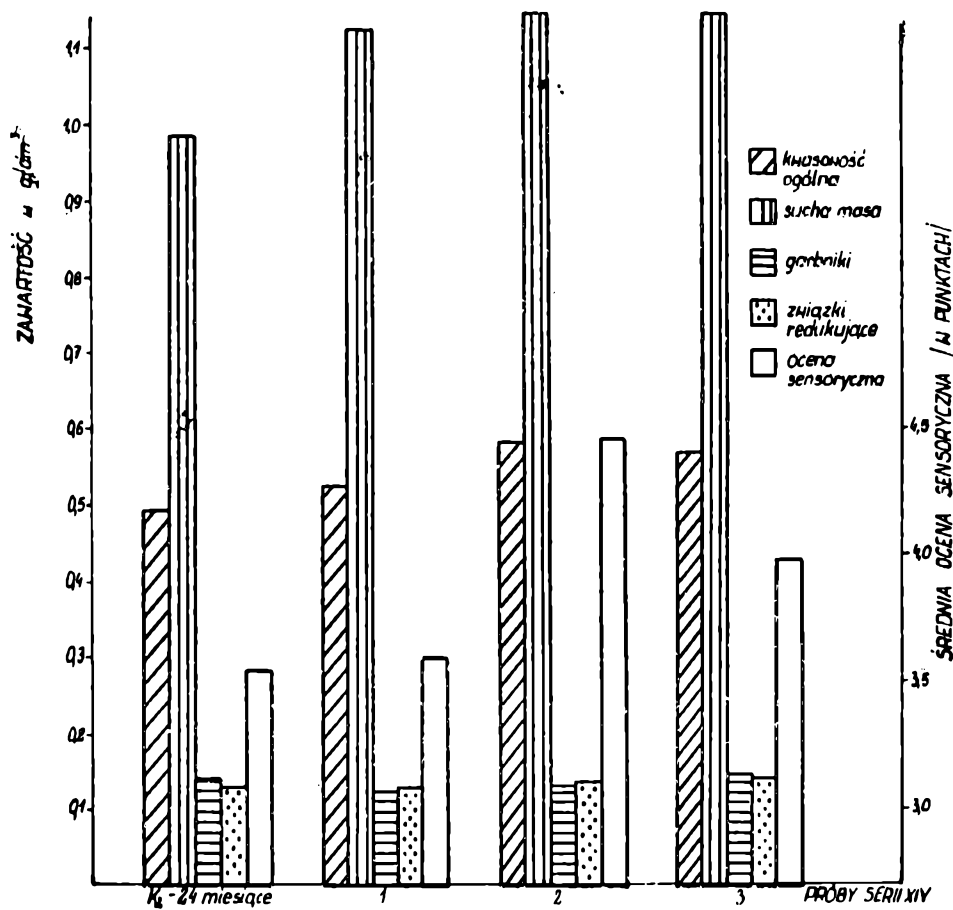
Ocena sensoryczna prób naświetlanych dawką 30 Wh/dm<sup>3</sup> była wyższa od oceny próby K<sub>2</sub> po 24 miesiącach przechowywania. Próby naświetlane większymi dawkami promieniowania ultrafioletowego posiadały zdecydowanie niekorzystne własności sensoryczne /obcy posmak/. Zmiany te występowały również po 3 miesiącach przechowywania tych prób w temperaturze 20°C.

#### X I V   e   e   r   i   a   p   r   ó   b   .

#### Wpływ promieniowania jonizacyjnego gamma <sup>60</sup>Co

Średnie wyniki analiz i oceny sensorycznej podano w tabeli 19/Z.

W próbach destylatu winnego stwierdzono przyrost ilościowy składników wraz ze zwiększeniem dawki promieniowania jonizacyjnego. Najbardziej korzystne zmiany zaszły w próbach napromieniowanych dawką  $2,1 \times 10^4$  W/kg /w czasie 60 minut/ i po 3 miesiącach przechowywania tych prób w temperaturze około  $20^{\circ}\text{C}$ . W tych warunkach występowały najbardziej korzystne zmiany smakowo-zapachowe, charakterystyczne dla destylatów winnych poddawanych naturalnemu dojrzewaniu ponad 24 miesiące /rysunek 10/.



Rys.10. Średnia zawartość niektórych składników próbek destylatu winnego poddanych działaniu promieni jonizacyjnych gamma  $^{60}\text{Co}$  o dawkach  $1,05 \cdot 10^4$  W/kg (1),  $2,1 \cdot 10^4$  W/kg (2),  $3,15 \cdot 10^4$  W/kg (3) po 3 miesiącach oraz średnia ocena sensoryczna.

Wzrost składników destylatu winnego, oprócz etanolu był wyższy od tego wzrostu w 24-miesięcznej próbce K<sub>2</sub>; kwasowość ogólna

o 18,8%, sucha masa o 36%, wyższe alkohole o 4,15% a pozostałe składniki kształtowały się na poziomie tej próby kontrolnej. Nie stwierdzono różnic zawartości analogicznych składników badanych prób i w ich ocenie sensorycznej napromieniowanych bezpośrednio i po uprzednim wysyceniu azotem.

W próbach napromieniowanych dawką  $2,1 \times 10^4$  W/kg / $4,2 \times 10^5$  radów/h/, stwierdzono duży przyrost składników ekstraktu i kwasowości ogólnej. Dawka  $3,15 \times 10^4$  W/kg w działaniu nie różniła się wyrażnie od poprzedniej dawki. Próby miały jednak niższą średnią ocenę sensoryczną.

#### X V s e r i a p r ó b .

#### Wpływ dodatku octu spirytusowego

Średnie wyniki analiz i oceny sensorycznej podano w tabeli 20/Z.

Dodatek octu spirytusowego w ilości 0,6 do  $1,2 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  w temperaturze około  $20^\circ\text{C}$  i po 3 tygodniach maderyzacji w temperaturze  $45^\circ\text{C}$  a następnie po 3 miesiącach przechowywania wszystkich prób w temperaturze około  $20^\circ\text{C}$  nie wpływa korzystnie na przebieg procesu dojrzewania.

Dodatek octu spirytusowego powoduje znaczny przyrost kwasowości ogólnej /około 80%/ w porównaniu z próbą kontrolną oraz wzrost zawartości estrów lotnych. Zawartość wyższych alkoholi była niższa o 0,02-0,008  $\text{g}/\text{dm}^3$  w ciągu trzech miesięcy.

Własności sensoryczne, pod wpływem dodatku octu spirytusowego uległy pogorszeniu. Nie stwierdzono korzystnego wpływu octu spirytusowego na dojrzewanie badanych prób destylatu winnego.

#### 4.3. Wyniki trzeciego etapu badań

Przeprowadzone doświadczenia w drugim etapie, stanowiły podstawę do oceny zastosowanych czynników fizykochemicznych pod względem ich wpływu na przebieg procesu dojrzewania badanych prób destylatu winnego. W następnej kolejności dokonano wyboru niektórych z zastosowanych czynników i przeprowadzono doświadczenia z wykorzystaniem dwóch i więcej czynników w jednej próbie. Próby poddane takiemu działaniu przechowywano w temperaturze około 20°C w czasie 3 miesięcy. Do doświadczeń stosowano destylat winny podstawowy po 12 miesiącach przechowywania, którego skład ilościowy i ocenę sensoryczną podano w tabeli 6. Próby poddawane maderyzacji, podobnie jak w poprzednim etapie mieszano umownie.

Analizę chemiczną i ocenę sensoryczną wykonywano dla wszystkich serii prób po zakończeniu działania czynników oraz po 1 i 3 miesiącach.

#### V I s e r i a p r ó b

#### Wpływ maderyzacji w temperaturze 45°C i okresowego ochładzania do temperatury -4°C

Średnie wyniki analiz i oceny sensorycznej podano w tabeli 21/Z.

Zawartość składników, poddanego próbom destylatu winnego w porównaniu z analogicznymi składnikami prób destylatu maderyzowanego bez stosowania okresowania ochładzania nie wykazywała większych różnic /tabela 12/Z/. Różnice występowały, w niewiel-

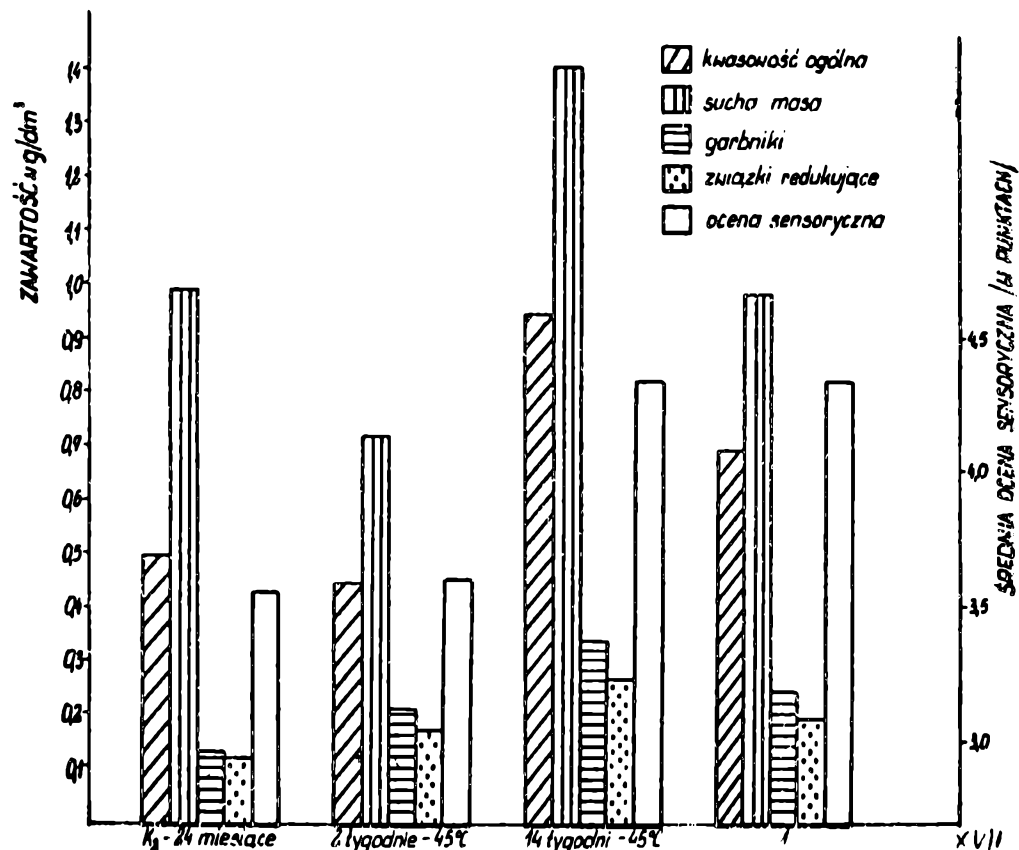
kim stopniu, w ocenie sensorycznej na korzyść prób poddawanych dodatkowo okresowemu ochładzaniu. Z wszystkich prób biorących udział w doświadczeniach, w tej serii najkorzystniejszą ocenę otrzymały próby maderyzowane w czasie 14 tygodni i poddawane 14-dobowemu ochładzaniu w odstępach 7-dobowych. Ocena sensoryczna tych prób po zakończeniu maderyzacji oraz po 1 i 3 miesiącach przechowywania była wyższa od analogicznych ocen prób poddawanych tylko procesowi maderyzacji w temperaturze 45°C.

#### XVII s e r i a p r ó b

Wpływ maderyzacji w temperaturze 45°C, okresowego ochładzania do temperatury -4°C i działania fal akustycznych na dojrzewanie destylatu winnego

Średnie wyniki analiz i oceny sensorycznej badanego destylatu winnego podano w tabeli 22/Z. Maderyzacja trwała 2 tygodnie. Próby poddane 2-tygodniowej maderyzacji w temperaturze 45°C, działaniu fal akustycznych o częstotliwości 160 Hz w czasie 4 godzin i ochładzaniu do temperatury -4°C przez 3 doby /w odstępach 3-dobowych/ oraz po 3 miesiącach przechowywania w temperaturze około 20°C charakteryzowały się znacznie większym przyrostem niż próba K<sub>2</sub> /24-miesięczna/, kwasowości ogólnej o około 43%, zawartości garbników o około 84%, zawartości związków redukujących o około 52% i zawartości kwasów lotnych o około 42% oraz cukrów ogółem o około 30%. Przyrost pozostałych składników był zbliżony do przyrostu próby kontrolnej. Próby poddane działaniu fal akustycznych o częstotliwości 160 Hz /seria XVII/,

charakteryzowały się większym przyrostem zawartości składników od prób 2-tygodniowych tylko maderyzowanych /seria III/. Zmiany niektórych składników badanego destylatu oraz ich ocenę sensoryczną przedstawiono na rysunku 11.



Rys.11. Średnia zawartość niektórych składników i ocena sensoryczna próby destylatu winnego maderyzowanej w temp. 45°C - 2 tygodnie, ochładzanej do -4°C i poddawanej działaniu fal akustycznych o częstotliwości 160 Hz w czasie 4 godzin (1)

Przyrost składników w tej serii prób był większy w kwasowości ogólnej o około 46%, w zawartości suchej masy o około 37%,

w zawartości garbników o około 20%, i w zawartości związków redukujących o około 14% w porównaniu z 2-tygodniową próbą III serii /po 3 miesiącach przechowywania w temperaturze około 20°C/. Znacznie poprawiły się własności smakowo-zapachowe. Średnia ocena smaku i zapachu w próbach 2-tygodniowych tylko maderyzowanych w temperaturze 45°C miała wartość 3,6 pkt a w próbach serii XVII wartość ta wynosiła 4,35 pkt. Przeprowadzone w tej serii doświadczenia wykazały poprawę własności smakowo-zapachowych badanych prób oraz przyrost składników destylatu winnego, a tym samym dodatni wpływ użytych zabiegów w stosunku do prób maderyzowanych w temperaturze 45°C /seria III/.

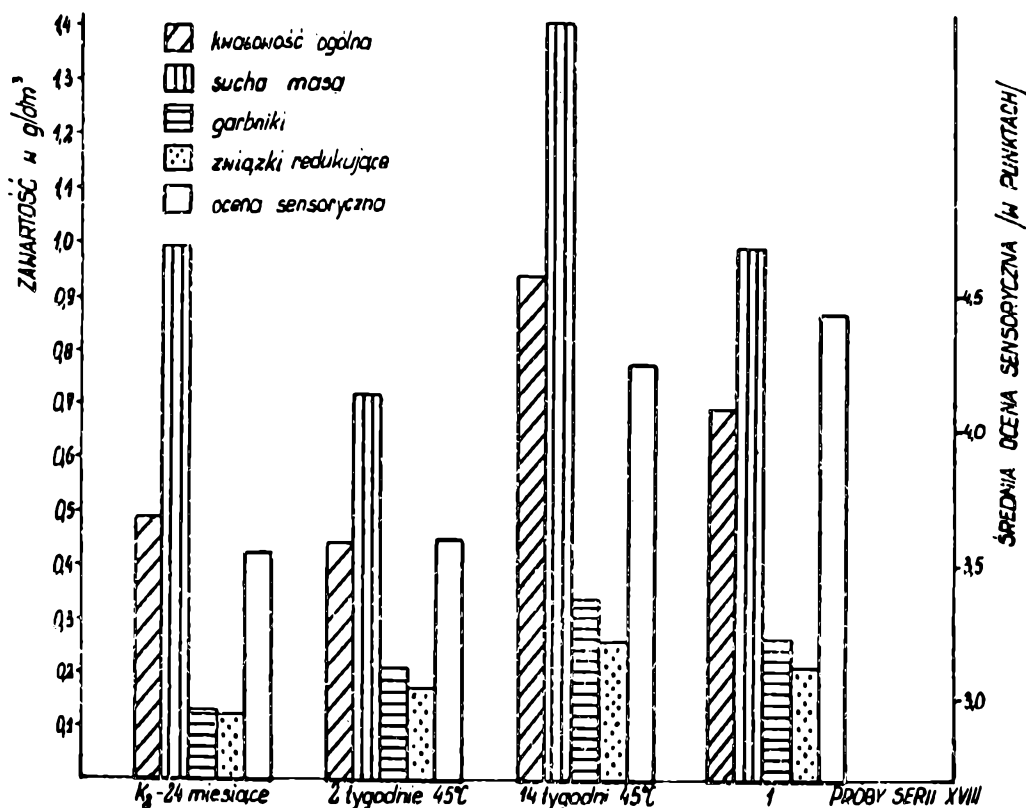
#### X V I I I   s e r i a   p r ó b ,

Wpływ maderyzacji w temperaturze 45°C, ultradźwięków o częstotliwości 800 kHz w czasie 10 i 3x10 minut /w odstępach 3-dobowych/ i ochładzania do temperatury -4°C w czasie 3 dób /w odstępach 3-dobowych/

Średnie wyniki analiz i oceny sensorycznej prób destylatu winnego podano w tabeli 23/Z. Maderyzacja trwała 2 tygodnie. Korzystniejsze wyniki otrzymano przy zastosowaniu 3-krotnego działania ultradźwięków o częstotliwości 800 kHz w stosunku do jednorazowego, 10-minutowego działania tego czynnika. Porównując dane zawarte w tabelach 12/Z i 21/Z z wynikami średnich zmian tej serii prób można stwierdzić, że wyniki są pozytywne /rysunek 12/. Przyrost składników w porównaniu z próbami 2-tygodniowymi serii III był większy i wynosił dla kwasowości ogól-



nej około 56%, dla suchej masy około 38%, dla związków redukujących około 22%, dla garbników około 25% i dla estrów lotnych około 14%. Natomiast w porównaniu z próbą kontrolną K<sub>2</sub> /24-miesięczną/ przyrost był większy w kwasowości ogólnej około 44%, zawartości suchej masy około 1,5%, zawartości związków redukujących około 63%, zawartości garbników około 59% i kwasów lotnych oraz estrów około 35%, a zawartość alkoholi wyższych była niższa.



Rys.12. Średnia zawartość niektórych składników i ocena sensoryczna próby destylatu winnego maderyzowanej w temp. 45°C - 2 tygodnie, okresowo ochładzanej do -4°C i poddanej działaniu ultradźwięków o częstotliwości 800 kHz w czasie 3 × 10 minut. (1)

Obniżyła się zawartość etanolu w destylacie winnym podobnie jak w próbach serii III, XVI i XVII. Wartość pH /4,31/ była najniższa z wszystkich prób maderyzowanych /III, IV i V seria/.

Średnia ocena sensoryczna poddanego badaniom destylatu w tej serii była wyższa od średnich ocen prób poddawanych maderyzacji w temperaturze 45°C /III seria/ przez okres 14 tygodni i po 3 miesiącach przechowywania w temperaturze około 20°C.

Wyniki doświadczeń tej serii prób świadczą o pozytywnym wpływie badanych czynników na dojrzewanie.

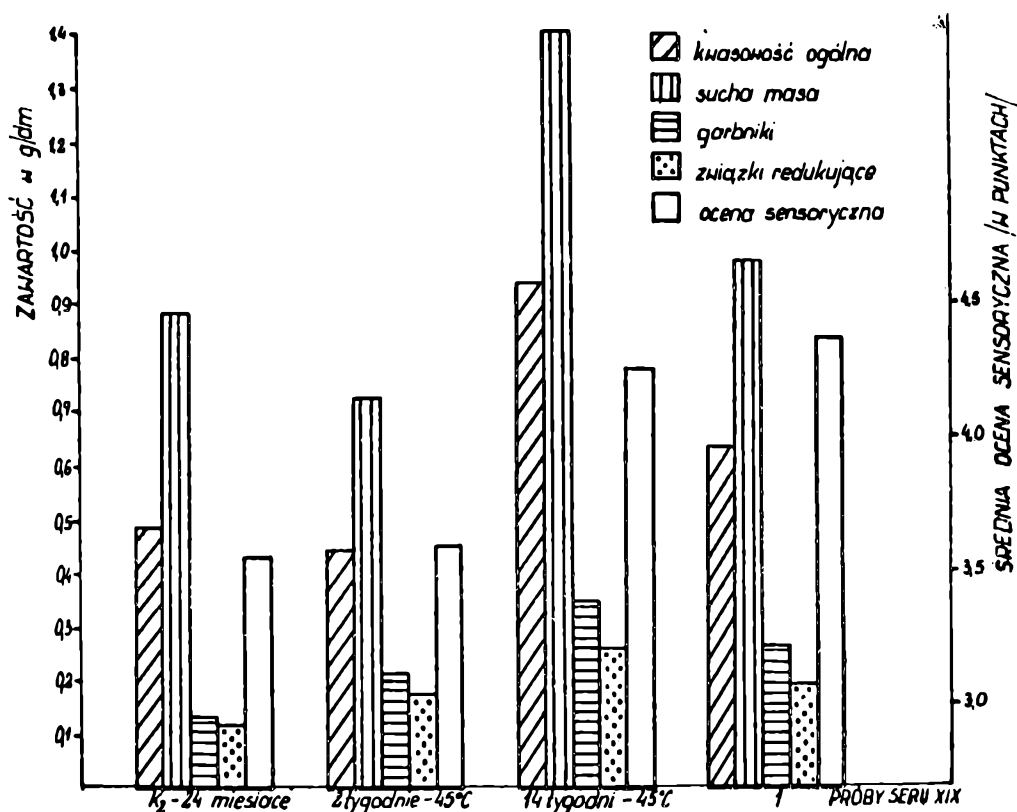
#### I X s e r i a p r ó b .

#### Wpływ maderyzacji w temperaturze 45°C i naświetlania promieniami ultrafioletowymi

Maderyzacja trwała dwa tygodnie. Próby w tym czasie naświetlano promieniami ultrafioletowymi o dawkach 15 Wh/dm<sup>3</sup> i 30 Wh/dm<sup>3</sup>. Średnie wyniki analiz i oceny sensorycznej podano w tabeli 24/Z. Wartość kwasowości ogólnej była wyższa od 24-miesięcznej próby K<sub>2</sub>, ale niższa od tej wartości w próbach maderyzowanych w poprzednich seriach /po 3 miesiącach przechowywania/. ciągu 3 miesięcy przechowywania kwasowość ogólna wzrastała, ale wzrost ten był wolniejszy niż w próbach serii VI-XVIII. Przyrost estrów lotnych był większy od innych prób maderyzowanych. Wzrastała również zawartość aldehydów.

Próby naświetlane promieniami ultrafioletowymi o dawce 30 Wh/dm<sup>3</sup> miały większe przyrosty składników i lepszą ocenę średnią zapachu i smaku od próby, w której zastosowano dawkę 15 Wh/dm<sup>3</sup>.

Średnia ocena sensoryczna tych prób była wyższa od prób 2, 4, 6 i 14-tygodniowej /seria III/ i od 12-miesięcznej próby K<sub>2</sub>. Na rysunku 13 przedstawiono zmiany niektórych składników i w ocenie sensorycznej prób naświetlanych promieniami ultrafioletowymi po 3-miesięcach przechowywania w temperaturze około 20°C w porównaniu z 12-miesięczną próbą K<sub>2</sub> i próbami III serii 2 i 4-tygodniowymi.



Rys 13. Średnia zawartość niektórych składników i ocena sensoryczna próby destylatu winnego naświetlanej promieniami UV (30Wh/dm<sup>3</sup>), maderyzowanej w temp. 45°C w czasie 2 tygodni i przechowywanej 3 miesiące (1).

Zmiany zawartości składników destylatu winnego napromieniowanego ultrafioletem /30 Wh/dm<sup>3</sup>/ i maderyzowanego w temperaturze 45°C przez 2 tygodnie były zbliżone do zmian w innych próbach maderyzowanych /seria III, XVI, XVII i XVIII/. Pod względem własności smakowo-zapachowych próby te były oceniane podobnie jak inne maderyzowane w czasie 2 tygodni. Natomiast po 3 miesiącach były bardziej zharmonizowane a ocena była zbliżona do oceny próby 14-tygodniowej w III serii.

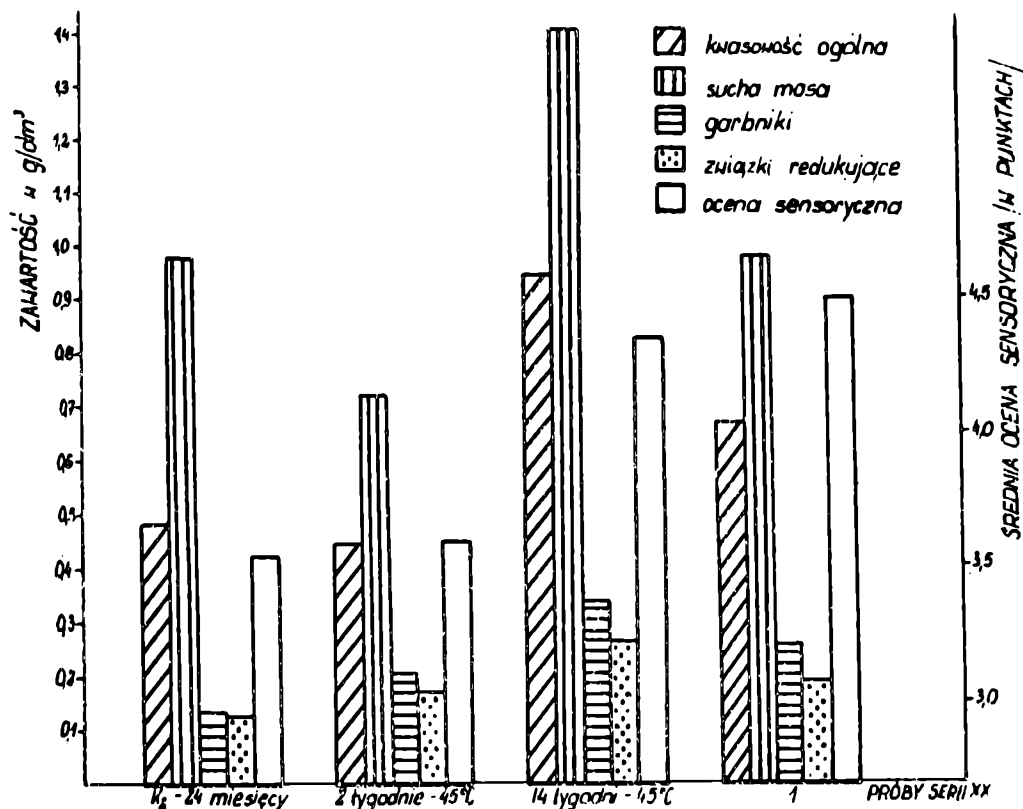
Wyniki doświadczeń tej serii prób świadczą o pozytywnym wpływie badanych czynników na dojrzewanie.

X X   s e r i a   p r ó b

Wpływ 2-tygodniowej maderyzacji w temperaturze 45°C, promieni ultrafioletowych /30 Wh/dm<sup>3</sup>/ i dodatku 10% wody utlenionej w ilości 0,2 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>

Średnie wyniki analiz i oceny sensorycznej podano w tabeli 24/Z i przedstawiono na rysunku 14.

Próby poddane tym zabiegom a następnie przechowywane w temperaturze około 20°C przez 3 miesiące, wykazywały lepsze cechy smakowo-zapachowe w stosunku do prób serii XIX. Przyrost składników destylatu winnego w stosunku do prób maderyzowanych przez 2 tygodnie i ochładzanych /po 3 miesiącach przechowywania/ był większy w kwasowości ogólnej około 43%, zawartości kwasów lotnych około 57%, suchej masy około 35%, związków redukujących około 14, i garbników około 28%. W stosunku do prób serii XIX przyrost składników był nieznacznie większy.



Rys.14. Średnia zawartość niektórych składników i ocena sensoryczna próby destylatu winnego maderyzowanej w temp.45°C 2 tygodnie, z dodatkiem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i nasłonecznianej promieniami UV - 30 kWh/dm<sup>3</sup>(1)

Średnia ocena sensoryczna wykazywała lepsze cechy smakowo-zapachowe w porównaniu z innymi badanymi próbkami. Była ona wyższa od oceny prób 2-tygodniowych /seria III/ o 0,9 pkt; od 14-tygodniowych /seria III/ o 0,15 pkt; od 14-tygodniowych maderyzowanych i ochładzanych /seria XVI/ o 0,12 pkt.

Z przedstawionych danych wynika, że czynniki zastosowane w tej

serii prób wpływają przyspieszająco na przebieg dojrzewania badanego destylatu winnego.

X X I s e r i a p r ó b

Wpływ 2-tygodniowej maderyzacji w temperaturze 45°C, dodatku 10%-wody utlenionej /0,2 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>/ oraz: pola magnetycznego o natężeniu 18000 A/m w czasie 4 godzin, promieniowania ultrafioletowego /30 Wh/dm<sup>3</sup>/, ultradźwięków o częstotliwości 800 KHz w czasie 3x10 minut

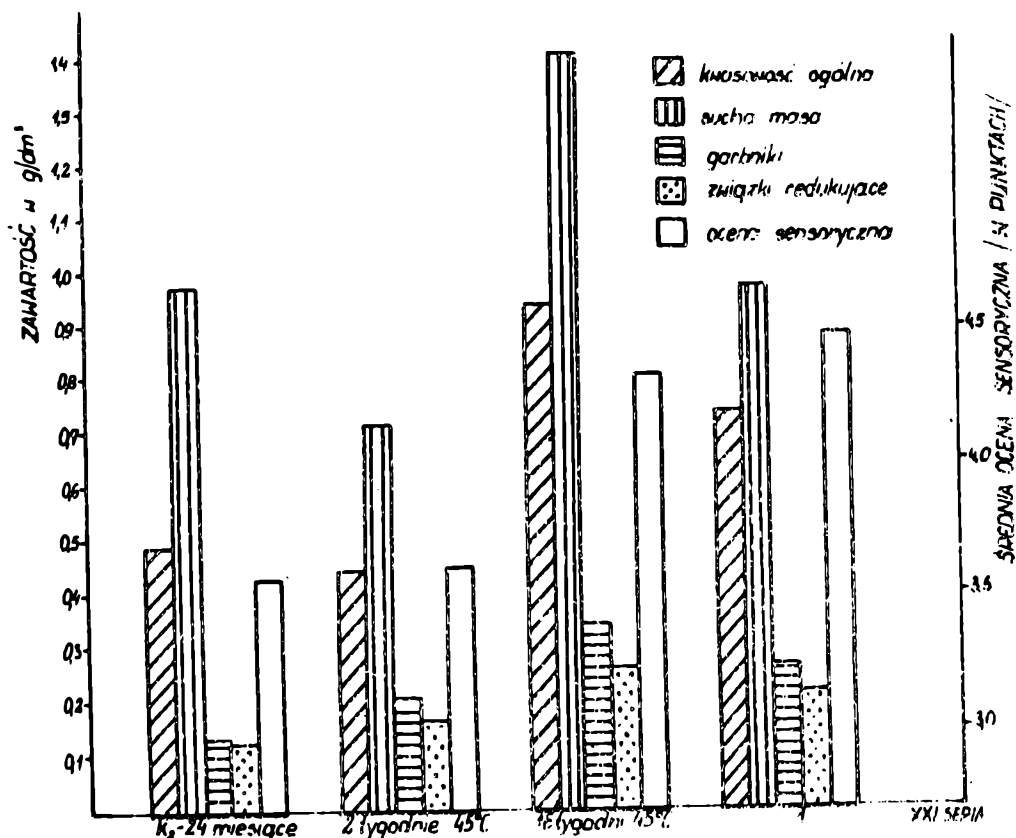
Średnie wyniki analiz i oceny sensorycznej prób poddanych działaniu tych czynników podano w tabeli 25/Z.

Zmiany niektórych składników destylatu winnego oraz średnią ocenę sensoryczną w porównaniu z 24-miesięczną próbą K<sub>2</sub> i z 2-tygodniowymi jak również 14-tygodniowymi próbami serii III /po 3 miesiącach przechowywania w temperaturze około 20°C/ przedstawiono na rysunku 15.

Próby poddane tym zabiegom i 3 miesięcznemu przechowywaniu w temperaturze około 20°C cechowały się większym przyrostem składników destylatu od 24-miesięcznej próby K<sub>2</sub>, w kwasowości ogólnej około 52% i w zawartości kwasów lotnych około 44%, garbników około 94% oraz estrów lotnych około 5%. Przyrost zawartości suchej masy był zbliżony do przyrostu w próbce K<sub>2</sub>, natomiast był mniejszy w zawartości alkoholi wyższych i aldehydów.

Średnia ocena sensoryczna była wyższa o 0,91 pkt.

W stosunku do próby 2-tygodniowej, maderyzowanej w temperaturze



Rys. 15. Średnia zawartość niektórych składników i ocena sensoryczna próby destylatu winnego poddanej działaniu czynników, w serii XXI i po 3 miesiącach przechowywania w temp. ok. 20°C

45°C i przechowywanej przez 3 miesiące /seria III/ przy... by  
 większy w kwasowości ogólnej około 65%, w zawartości suchej masy  
 około 36%, związków redukujących i garbników około 28%, kwasów  
 lotnych około 52%, estrów lotnych około 12%.

Średnia ocena sensoryczna była wyższa o 0,86 pkt.

Średnia ocena sensoryczna tej serii prób wynosiła 4,46 pkt i by-  
 ła zdecydowanie wyższa od oceny 24-miesięcznej próby K<sub>2</sub>, która  
 wynosiła 3,55 pkt oraz od ocen prób serii III i XVI. Ocena ta

była zbliżona do oceny prób destylatu w serii XX /4,5 pkt/. Zastosowane w tej serii czynniki fizyko-chemiczne wpłynęły na znaczny przyrost składników badanego destylatu oraz spowodowały korzystne zmiany własności smakowo-zapachowe. Wyniki analiz i oceny sensorycznej pozwoliły stwierdzić dodatni wpływ tych czynników na przebieg dojrzewania badanego destylatu.

Przeprowadzone doświadczenia w trzecim etapie badań wykazały, że w seriach XVII-XXI, poddanych 2-tygodniowej maderyzacji w temperaturze 45°C, działaniu różnych czynników fizyko-chemicznych i po 3 miesiącach przechowywania w temperaturze około 20°C nastąpił większy przyrost składników badanego destylatu oraz poprawa własności smakowo-zapachowych w porównaniu z 24-miesięczną próbą K<sub>2</sub> i 2-tygodniowymi próbami maderyzowanymi w temperaturze 45°C po 3 miesiącach przechowywania. Największe przyrosty były w kwasowości ogólnej, zawartości związków redukujących, garbników, cukrów ogółem czyli tych składników, które ulegają największym zmianom w procesie dojrzewania destylatu i mają wpływ na zmiany w innych składnikach.



## 5. Dyskusja Wyników

Przeprowadzone badania potwierdziły prawidłowy przebieg procesów dojrzewania destylatu winnego w naczyniach szklanych. Przebieg procesów fizyko-chemicznych w tych doświadczeniach był zgodny z ich przebiegiem w warunkach naturalnych, zgodnie z teorią dojrzewania [17, 31, 44, 63, 86, 94]. Pozytywne wyniki dojrzewania spirytusu żytniego w szklanych balonach otrzymał Jarosz [41], a w innych naczyniach /butelki, zbiorniki emaliowane/ wielu autorów [27, 119, 143]. Można stwierdzić, że w użytych w tej pracy naczyniach szklanych - butelkach, procesy dojrzewania zachodziły również prawidłowo.

Procesy ekstrakcji składników drewna dębowego w czasie naturalnego dojrzewania przebiegają bardzo wolno i tempo to jest uzależnione od szeregu czynników, do których między innymi można zaliczyć wielkość naczynia. Stosowany przez wielu autorów, dodatek drewna dębowego do naczyń dębowych jak i wykonanych z innych materiałów waha się w bardzo dużym przedziale, bo od 25 do 100  $\text{cm}^2/\text{dm}^3$  [7, 41, 44, 48, 68, 110, 111, 127, 156].

Z przeprowadzonych w tej pracy badań wynika, że jako optymalną ilość wiórów dębowych, należy stosować 16  $\text{cm}^3/\text{dm}^3$  /80  $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ /. Dalsze zwiększanie ilości drewna dębowego nie jest celowe, ponieważ zmiany w składzie chemicznym i w ocenie sensorycznej nie odbiegają zdecydowanie od dawki, którą przyjęto za optymalną. Stosując dawkę wiórów 16  $\text{cm}^3/\text{dm}^3$  uzyskuje się efekty w postaci przyrostu składników i w ocenie sensorycznej, już po 4-8 tygodniach przechowywania w temperaturze 20°C. Szybkość korzystnych

przemian w dojrzewającym destylacie winnym jest większa od tych przemian przy mniejszej ilości wiórów dębowych.

### 5.1. Zmiany ilościowe składników destylatu winnego w czasie doświadczeń

M o c destylatu winnego, czyli procentowa zawartość etanolu w czasie przeprowadzanych doświadczeń obniżyła się w próbach kontrolnych i w próbach poddawanych działaniu różnych czynników. W próbach kontrolnych obniżka ta była niewielka i wynosiła dla próby  $K_1$  po 28 miesiącach - 0,78% objętościowego, dla próby  $K_2$  po 24 miesiącach - 0,82% objętościowego. Większa obniżka mocy występowała w próbach poddanych działaniu czynników fizyko-chemicznych. Największe zmiany towarzyszyły maderyzacji /serie III-V i XVI-XXI/ i wynosiły około 2% objętościowych w czasie 5,5 miesięcy dojrzewania.

pH - Stężenie jonów wodorowych w czasie dojrzewania obniżało się. Zmiany pH w badanych próbach były różne, tym większe im dłużej stosowano maderyzację. W próbach poddawanych działaniu podwyższonej temperatury /seria III-V/ oraz poddawanych działaniu promieni ultrafioletowych /seria XIII/, promieniowaniu jonizacyjnemu /seria XIV/ jak również w próbach trzeciego etapu, poddawanych maderyzacji 2-tygodniowej w temperaturze 45°C i działaniu różnych czynników fizyko-chemicznych /seria XVII, XVIII, XIX/ obniżka pH jest większa. Obniżka pH zachodziła w całym okresie badań w sposób równomierny. W niektórych próbach poddanych działaniu czynników fizyko-chemicznych, zmiany te były

szybsze, spowodowane przyspieszonym utlenianiem składników destylatu do kwasów i szybszą ekstrakcją z drewna dębowego, co potwierdziły badania Jarósa [41]. Nie stwierdzono w badanych próbach początkowego wzrostu pH, co miało miejsce przy dojrzewaniu spirytusu żytniego [41].

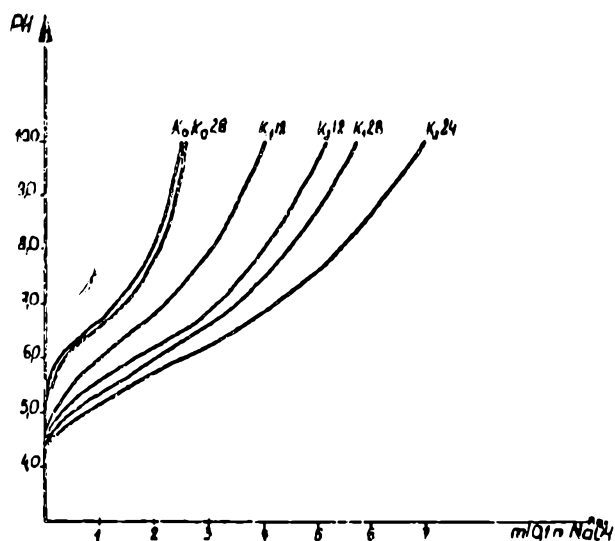
W czasie przeprowadzanych doświadczeń zmniejszał się potencjał oksydacyjno-redukcyjny badanego destylatu winnego. Zmiany te nie były duże i zawierały się w granicach 10-40 mV. Zmiany potencjału oksydacyjno-redukcyjnego i poziomu rH w niektórych próbach poddanych działaniu czynników fizyko-chemicznych podano w tabeli 26/Z. Badany destylat winny miał niższy potencjał oksydacyjno-redukcyjny od tego, który podają Niłow i Skurichin i inni [86, 41]

**K w a s y** - We wszystkich próbach /seriach prób/ ilość kwasów wzrastała podczas przebiegu doświadczeń. Znacznie większy przyrost kwasowości ogólnej i kwasów lotnych występował w próbach poddanych działaniu czynników fizyko-chemicznych niż w próbach kontrolnych. W próbach maderyzowanych w temperaturze 45°C /seria III/ stwierdzono po 3 miesiącach przechowywania przyrost od 40-125% /dla 4,6 i 14-tygodniowych prób po 3 miesiącach/ w porównaniu z zawartością tych związków w próbie kontrolnej K<sub>2</sub> po 12 miesiącach dojrzewania. Duży przyrost występował również w próbach trzeciego etapu badań /serie XVI-XXI/. Duży przyrost nastąpił w próbach z dodatkiem octu spirytusowego /seria XV/, ale próby te wykazywały zdecydowany niekorzystny charakter zmian sensorycznych. Zawartość kwasów i zmiana tej zawartości w czasie

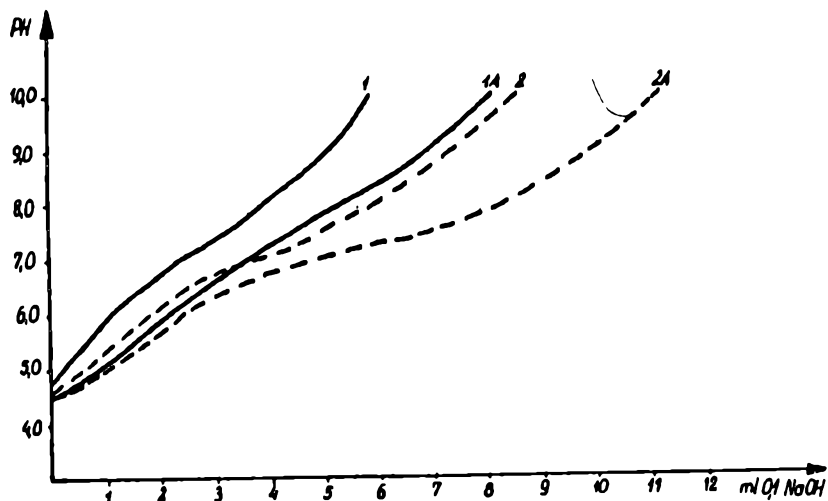
dojrzewania ma równocześnie bardzo wyraźny wpływ na przebieg innych przemian w czasie dojrzewania destylatu winnego [41, 86]. Do takich przemian zalicza się tzw. etanolizę ligniny, hydrolizę hemiceluloz, utlenianie garbników i tworzenie estrów. W badanych seriach prób następował wzrost kwasowości ogólnej i kwasów lotnych, tym większy im więcej było wiórów dębowych i dłużej trwała maderyzacja /seria I i II/. Zdaniem Skurichina [86] i innych autorów [41, 42, 44], z klepki dębowej podczas dojrzewania destylatu ekstrahowane są takie kwasy jak: octowy, propionowy, masłowy, kapronowy, kaprylowy. Badania przeprowadzone przez Tuszyńskiego [143] nie potwierdziły wpływu drewna dębowego na przyrost kwasów.

Próby poddawane 14-tygodniowej maderyzacji w temperaturze 45°C /seria III/ zawierały dużą ilość kwasów. Stosowanie długiego czasu maderyzacji, ponad 3 miesiące zdaniem Jarosza i innych [41, 44] nie jest wskazane, gdyż może to spowodować zakłócenia w proporcji poszczególnych kwasów /octowy, propionowy, masłowy, kapronowy i kaprylowy/ wolnych i związanych, nie bez znaczenia na własności organoleptyczne. W badanych seriach prób stwierdzono, że udział kwasów lotnych w ogólnej zawartości kwasów wynosił od 24 do 45%. Udział lotnych kwasów w ogólnej zawartości kwasów, w spirytusie żytnim według Jarosza [41] wynosił około 70% i więcej a według Skurichina [86] zawartość lotnych kwasów w ogólnej ilości kwasów maleje wraz z przebiegiem procesu dojrzewania od 70-47%. W czasie doświadczeń przeprowadzonych w niniejszej pracy stwierdzono, że przyrost kwasów lotnych był równomierny w całym

okresie w stosunku do przyrostu kwasowości ogólnej. W próbach maderyzowanych w temperaturze 60 i 70°C /seria IV i V/ przyrost był mniejszy w stosunku do przyrostu kwasowości ogólnej. Podobnie kształtują się zmiany w serii X /działanie pola magnetycznego/, w serii XI /działanie ultradźwięków/ i w serii XIV /działanie promieni jonizacyjnych/. W próbach maderyzowanych i poddawanych działaniu innych czynników fizyko-chemicznych /trzeci etap badań/ zmiany te były równomierne. W czasie badań wykorzystano, zastosowane przez Jarosza [41], krzywe miareczkowania potencjometrycznego, otrzymane przy oznaczaniu kwasowości ogólnej do szybkiej oceny przybliżonego stopnia dojrzałości destylatu winnego. Krzywe te otrzymano przy miareczkowaniu prób 0,1 n żużlem sodowym /rysunek 16 i 17/. W miarę dojrzewania destylatu winnego, krzywe te przybierają kształt linii o wydłużających się odcinkach bardziej nachylonych do osi odciętych.



Rys. 16. Krzywe miareczkowania potencjometrycznego dla destylatu wyjściowego przed badaniem i po 28 miesiącach, dla  $K_1$  po 12 i 28 miesiącach i dla  $K_2$  po 12 i 24 miesiącach



Rys. 17. Krzywe miareczkowania potencjometrycznego prób destylatu badanego.

1 - próba 6 tygodniowa                      2 - próba 14 tygod. po zakończeniu maderyzacji  
1A - próba 6 tygod. po 3 miesiącach      2A - próba 14 tygod. po zakończeniu maderyzacji i po 3 m.

Na rysunku 16 przedstawiono krzywe potencjometrycznego miareczkowania dla destylatu wyjściowego oraz dla prób kontrolnych  $K_1$  i  $K_2$ . Krzywe dla destylatu wyjściowego  $K_0$  oraz po 28 miesiącach przechowywania tej próby leżą obok siebie, niewiele różniac się między sobą. Natomiast krzywe próby kontrolnej  $K_1$  po 12 i 24 miesiącach mają różne nachylenie a jeszcze większe różnice występują dla próby  $K_2$ . Na rysunku 17 przedstawiono przykładowo krzywe potencjometrycznego miareczkowania prób destylatu winnego maderyzowanego w temperaturze  $45^{\circ}\text{C}$  po zakończeniu maderyzacji 6 i 14-tygodniowej oraz po 3 miesiącach przechowywania.

Różnice w nachyleniu i wydłużeniu linii są bardzo wyraźne. Krzywe potencjometrycznego miareczkowania służyły do szybkiego określania zmian w dojrzewającym destylacie. W badanych próbach otrzymywane dane odpowiadały ocenie sensorycznej prób. Odchylenie krzywych nie było zgodne z oceną sensoryczną w serii VII - z dodatkiem 10%-wody utlenionej w ilości  $0,4 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  i w przypadku całej serii XV - z dodatkiem octu spirytusowego, co było

spodziewane.

**E s t r y l o t n e** - W czasie prowadzonych doświadczeń ilość estrów we wszystkich seriach prób, gdzie stwierdzono zmiany w stosunku do próby kontrolnej wzrastała. O przyroście estrów w czasie dojrzewania mówi Laszchi [71] oraz inni autorzy [16, 41, 86, 153]

Stwierdzono, że przyrost był większy w próbach poddawanych maderyzacji /seria III, IV, V/ wzrastając wraz z przedłużaniem czasu maderyzacji. Największy przyrost stwierdzono w próbie 14-tygodniowej /seria III/ oraz w seriach XVI-XXI /2-tygodniowe/ dla prób serii XVI 6 i 14-tygodniowych po trzech miesiącach przechowywania był analogiczny do parametru w próbie kontrolnej  $K_2$  po 24 miesiącach. W próbach serii XVII, XVIII i XXI zawartość była wyższa o 3-6%, próbach serii XIX i XX - o 8,3-8,6%.

Według Jarosza [41] w pierwszym roku dojrzewania zawartość estrów nie wzrastała z uwagi na ich hydrolizę przez ług pozostających w porach beczki. W próbach znajdujących się w butelkach /z dodatkiem wiórów dębowych/ nie stwierdzono tego zjawiska.

Przyrost estrów jest pożądany, gdyż mają one duży wpływ na bukiet smakowy destylatu winnego i innych dojrzewających płynów alkoholowych [16, 41, 86]

**A l d e h y d y i a c e t a l e** - W badanych seriach prób stwierdzono stały wzrost aldehydów. Przyrost aldehydów w stosunku do próby  $K_2$  po 12 miesiącach, wynosił około 4-10% /drugi etap/ mniej. Natomiast w próbach trzeciego etapu był

większy od próby K<sub>2</sub> /24-miesięczna/ około 16-30%. Acetale w czasie przebiegu doświadczeń również systematycznie wzrastały. Przyrost ten był w większości prób szybszy od przyrostu aldehydów. Przyrost aldehydów i acetalu w próbach maderyzowanych wynikał również z zastosowania w nich umownego mieszania. W próbach, gdzie przyrost acetalu był wyższy od przyrostu aldehydów, stwierdzono lepsze własności smakowo-zapachowe /seria III, próba 14-tygodniowa/. Znacznie większy przyrost acetalu stwierdzono w próbach trzeciego etapu. Mniejsze przyrosty aldehydów w stosunku do acetalu uważa się za zjawisko korzystne, gdyż wpływ ich na cechy smakowo-zapachowe jest niewielki i raczej ujemny [41, 120]. Wyniki serii I i II /tabele 1/Z-8/Z/ potwierdzają stwierdzenie Chonomiriana [17] i Łaszchi [73] mówiące o dodatnim wpływie drewna na powstawanie acetalu. Według Niłowa [86] dla dojrzałych koniaków zawartość acetalu powinna wynosić od 38-335 mg/dm<sup>3</sup>. Zmiany w badanych seriach prób destylatu są niewielkie, ale kierunek jest prawidłowy. Bardziej wyraźny wpływ może się ujawniać dopiero po dłuższym okresie dojrzewania, a ponadto wpływ ten może ujawniać się w sposób pośredni poprzez powstawanie pewnej równowagi pomiędzy aldehydami i acetalami w określonych przebiegach prób, warunkach. Zdaniem-Suomalainena [134], Łaszchi i Petrosjan [86] acetale wykazują zdecydowanie korzystny wpływ na cechy smakowo-zapachowe produktów alkoholowych a ich przyrost w czasie dojrzewania jest pożądanym [41, 86, 134]. Wyniki badań potwierdziły poprawę cech smakowo-zapachowych w ocenie sensorycznej tych prób, w których przyrost acetalu był duży



/seria III, XVI-XXI/ i po 3 miesiącach, przyrost ten wynosił około 30-60% w stosunku do 24-miesięcznej próby  $K_2$ .

**M e t a n o l** - Stwierdzono w czasie doświadczeń, że zawartość metanolu obniżała się. W pierwszym etapie badań /tabela 1/Z-8/Z/ zawartość metanolu obniżała się w miarę upływu czasu dojrzewania i wraz z przedłużaniem czasu maderyzacji /seria II/. Zawartość metanolu miała tę samą tendencję w serii III, IV i V. Obniżka zawartości metanolu miała miejsce również w seriach X-XV, jak również w próbach trzeciego etapu. Zmniejszenie zawartości metanolu nie było duże i wynosiło około 0,001-0,005% objętościowych, większe zmniejszenie było w próbach maderyzowanych. Podobne tendencje stwierdzało w swoich badaniach wielu autorów [41, 86, 143]. Obniżka ta, zdaniem Jarosza [41] spowodowana jest reakcjami z kwasami. Według Tannera [138] ogrzewanie zacierów owocowych do temperatury 60-90°C powoduje znaczny spadek zawartości metanolu w gotowych wódkach.

**W y ż s z e a l k o h o l e** - Badany destylat winny zawierał około 2,6 g/dm<sup>3</sup> wyższych alkoholi. Zmiany w czasie przeprowadzanych doświadczeń były niewielkie. W próbie  $K_2$  /24-miesięcznej/ zawartość wyższych alkoholi wzrosła o 0,06 g/dm<sup>3</sup> i była większa od przyrostu ich w próbie  $K_1$  /28-miesięcznej/. O wpływie drewna dębowego na przyrost wyższych alkoholi wzmiankuje Łaszchi [73] i inni autorzy [107]. Stwierdzono w próbach poddawanych maderyzacji i maderyzacji połączonej z działaniem innych czynników fizyko-chemicznych /trzeci etap/ nieco mniejszy przyrost

a nawet zmniejszenie zawartości wyższych alkoholi /seria XVIII-XX/ oraz w seriach XI, XIII, i XV drugiego etapu. Zmniejszenie to można tłumaczyć udziałem wyższych alkoholi w reakcjach estryfikacji, szczególnie w pierwszym okresie, kiedy próby były poddawane umownemu mieszaniu. Podobne rezultaty prób poddawanych mieszaniu otrzymał Barikjan [93]. Według Jarosza [41] w spirytusie żytnim następuje sukcesywny wzrost zawartości wyższych alkoholi do 10 lat a potem dopiero maleje.

Analizy chromatograficzne badanego destylatu winnego wykazały, że różnice wyników w stosunku do metody wg Komorowskiego nie są duże i w przypadku alkoholi amyloowych zawierają się w granicach od 0,01-0,09 g/dm<sup>3</sup>. W przypadku n-propanolu i izo-butanolu są jeszcze mniejsze. Średnie różnice w ogólnej zawartości wyższych alkoholi oznaczonych przy pomocy chromatografii gazowej i metodą Komorowskiego wynosiły 4-18%. Według Skibniewskiego [119] wyniki w metodzie Komorowskiego są wyższe o 1,4-4,7 razy. Według Milewskiego i Muszkata [78] otrzymuje się dwa razy wyższe wyniki w metodzie Komorowskiego. Tuszyński [143] otrzymał wartości różniące się między tymi metodami od 5 do 20%. W badanym destylacie stwierdzono obecność następujących alkoholi wyższych: n-propylo-  
wy 0,51 g/dm<sup>3</sup>, izo-butylo-  
wy 0,84 g/dm<sup>3</sup> oraz amylo-  
we 1,26 g/dm<sup>3</sup>.  
Po 28-miesięcach przechowywania w próbie K<sub>1</sub> wynosiły odpowiednio: 0,581 g/dm<sup>3</sup>, 0,85 g/dm<sup>3</sup> i 1,34 g/dm<sup>3</sup>. Nastąpił nieznaczny przyrost n-propanolu a zmniejszenie zawartości alkoholi amylo-  
wych. W badanych próbach stwierdzono, że różnice ilościowe w składzie wyższych alkoholi zachodzą w małym stopniu. Zawartość

wyższych alkoholi nieznacznie wzrasta lub maleje i odpowiada to na ogół zmianom wartości sumarycznych. Nieco większe zmiany występują w składzie alkoholi amyłowych.

**F u r f u r o l** - Zawartość furfurołu w czasie przeprowadzanych doświadczeń nie ulegała wyraźnym zmianom. Wraz z przedłużaniem czasu maderyzacji i czasu przechowywania w temperaturze około 20°C zawartość furfurołu wzrastała o około 0,001 g/dm<sup>3</sup>. Nieznaczne zmiany wynikają prawdopodobnie z tego, że badania obejmowały stosunkowo krótki okres czasu. Różnice zawartości występują w okresie wielu lat dojrzewania [41] Łaszchi [71] twierdzi, że w starych koniakach ma miejsce niewielkie obniżanie się zawartości furfurołu.

**G a r b n i k i** - Garbniki są związkami, które bardzo łatwo są ekstrahowane z klepki dębowej. Proces ten trwa przez cały okres dojrzewania, a równocześnie przebiegają procesy ich utleniania [86]. W badanych próbach stwierdzono stały, równomierny wzrost zawartości w dojrzewającym destylacie winnym. Przyrost zawartości garbników, w stosunku do destylatu podstawowego wynosił około 10-12 razy. Udział tej grupy związków w suchej masie wynosił od 25-30%. Według Skurichina [86] udział garbników wynosi około 25-35%.

**Z w i ą z k i r e d u k u j ą c e** - Przyrost tej grupy związków był również bardzo duży /około 10 razy/. W pierwszym okresie dojrzewania stwierdzono w badanych próbach przyrost równy przyrostowi garbników, ale wraz z upływem czasu dojrzewania



122,125,154].

Ilościowa analiza cukrów wykazała, że w całym okresie dojrzewania, w czasie przeprowadzanych badań, następuje stały ich przyrost. Ilość cukrów w różnych próbach poddawanych różnym zabiegom była różna. W stosunku do ogólnej zawartości związków redukujących zawartość cukrów wynosiła od 20 do 90%. Nie stwierdzono ubytku ksylozy, o którym mówi Skurichin [86], co wynika z krótkiego okresu przeprowadzanych badań. Zmiany ilościowe i jakościowe cukrów w próbach kontrolnych oraz w próbach maderyzowanych w czasie 6 i 14 tygodni po 3 miesiącach dojrzewania w temperaturze około 20°C, przedstawiono na rys.18

linia frontu rozpuszczalnika



Rys.18 Chromatogram cukrów zawartych w badanych destylatach winnych.

K<sub>01</sub> - próba destylatu wyjściowego

K<sub>1</sub> - próba kontrolna po 20 miesiącach

1 - 6 tygod. maderyzacja po 3 miesiącach

3 - próba XXI po 12 miesiącach

K<sub>02</sub> - próba destylatu wyjściowego po 28 miesiącach

K<sub>2</sub> - próba kontrolna po 24 miesiącach dojrzewania

2 - 14 tygodniowa maderyzacja po 3 miesiącach

4 - próba XXI po 18 miesiącach

Z chromatogramu wynika, że w okresie dojrzewania następuje przyrost cukrów, zarówno glukozy /G/ i fruktozy /F/ jak również arabinozy /A/, ksylozy /K/ i ramnozy /R/. W różnych próbach jest różna zawartość poszczególnych cukrów. Największy przyrost cukrów stwierdzono w próbach serii X, XI, XIII i XVIII około 80-94% wartości początkowych. W próbach maderyzowanych i ochładzanych przyrost cukrów w stosunku do próby K<sub>2</sub> /24 miesiące/ wynosił około 66% a dla prób poddanych tylko procesowi maderyzacji /seria III/ około 64%.

**S u c h a m a s a** - W skład suchej masy wchodzi głównie związki ekstrahowane z klepki dębowej: garbniki, związki redukujące, sole mineralne, niektóre kwasy. Zawartość suchej masy w badanych próbach systematycznie wzrastała we wszystkich seriach prób. Dane literaturowe [41,86] potwierdzają stały, systematyczny przyrost suchej masy w całym okresie dojrzewania destylatu. Największy przyrost stwierdzono w próbach maderyzowanych w temperaturze 45°C /próba 14-tygodniowa-109%/ oraz w próbach poddawanych działaniu różnych czynników fizyko-chemicznych /seria XVI/. Przyrost procentowy suchej masy jest nieco mniejszy od przyrostu garbników i związków redukujących, co może być spowodowane reakcjami ligniny ze składnikami destylatu winnego [41,86], a ponadto z niewielkiej ilości garbników i związków redukujących w destylacie wyjściowym. Zawartość suchej masy była w badanych próbach duża i wynosiła od 0,3 g/dm<sup>3</sup> do około 1,4 g/dm<sup>3</sup>.

**O c e n a s e n s o r y c z n a** - Ocenę sensoryczną wykonywano zgodnie z PN-73/A-79529 [99]. Przeprowadzona ocena w czasie przebiegu doświadczeń wykazywała najbardziej korzystne zmiany

smakowo-zapachowe w próbach maderyzowanych /seria III/ po 6 i 14 tygodniach jak również w próbach maderyzowanych w temperaturze 45°C w czasie 2 tygodni z jednoczesnym działaniem innych czynników fizykochemicznych w seriach XVI, XXI. Pozytywnie oceniona została również seria prób XIV, w której stosowano działanie promieni jonizacyjnych. Ocena sensoryczna przeprowadzana przez zespół degustatorów obejmowała również porównanie prób badanych z próbami kontrolnymi K<sub>1</sub> i K<sub>2</sub>. Próby 3 miesięczne trzeciego etapu badań porównywano z próbą kontrolną K<sub>2</sub>-24 miesięczną. Oceniano również barwę w niektórych seriach prób / VII-IX i XV/ z dodatkiem czynników, które wpływały na zmiany. W innych seriach prób nie stwierdzano różnic w barwie w stosunku do prób kontrolnych.

Ponadto wykonywano ocenę wydajnościową zapachu i smaku z próby ogólnej bezpośredniej oraz wydajności zapachu według Wüstenfelda polegającej na połączeniu frakcji charakterystycznych /2-6/ destylatu winnego. W tabeli 27/Z podano wyniki średniej oceny sensorycznej oraz średniej oceny wydajności ogólnej z próby bezpośredniej oraz wydajności zapachu z frakcji charakterystycznych, dla niektórych prób. Z danych zawartych w tabeli wynika, że ocena z próby bezpośredniej jest niższa o około 25% od oceny wydajności próby z frakcji charakterystycznych. Ponadto wynika, że wraz ze wzrostem średniej oceny sensorycznej wzrastają również oceny wydajnościowe. W próbach maderyzowanych /seria III/ i w próbach trzeciego etapu badań /seria XVI-XXI/ graniczne rozcieńczenie, przy którym wyczuwalny był jeszcze charakterystyczny smak i zapach oryginału było największe. W przypadku wyżej wymienionych prób, stwierdzono również znaczną poprawę średniej oceny sensorycznej.

Niektóre próby poddawane działaniu czynników fizyko-chemicznych poddano ocenie sensorycznej, przeprowadzonej przez Komisję Znaku Jakości JPF w Warszawie. Średnie wyniki oceny smaku i zapachu podano w tabeli 28/Z. Ocenę tą podano w skali punktowej przy założeniu, że ocena średnia poniżej 3,0 pkt nie kwalifikuje destylatu do produkcji wódek a ocena 4,0 pkt i wyższa kwalifikuje go do produkcji wódek ze znakiem jakości. Porównanie wyników zawartych w tabeli, ze średnimi wynikami oceny przeprowadzonej przez zespół, w Instytucie Technologii Przemysłu Chemicznego i Spożywczego, jest zbieżne.

## 5.2. Wpływ czynników fizyko-chemicznych

W przeprowadzonych doświadczeniach stwierdzono pozytywny wpływ maderyzacji w temperaturze 45°C na przebieg procesu dojrzewania destylatu winnego. Pozytywne efekty stosowania maderyzacji w temperaturze 40-45°C uzyskało wielu badaczy [1,28,41,43,44,47,48,86,89,131,154].

Najkorzystniejsze zmiany w zawartości poszczególnych składników jak i w ocenie sensorycznej otrzymano w czasie 14-tygodniowej maderyzacji a następnie przechowywania przez okres 3 miesięcy w temperaturze około 20°C. W serii IV poddawanej maderyzacji w temperaturze 60°C, stwierdzono poprawę własności sensorycznych i wzrost zawartości niektórych składników destylatu w czasie 7 dób. Według Koroćkiewicza i współpracowników [57] i innych [15] korzystny wpływ ma przetrzymywanie w temperaturze 45-65°C w ciągu 2-3



miesiący.

Wyniki, przeprowadzonych badań w ciągu 14-dniowej maderyzacji w temperaturze 60°C wykazują niższą ocenę sensoryczną od prób 7-dobowych. Zastosowanie ogrzewania do temperatury 70°C w ciągu 2-6 godzin /seria V/ dało pozytywny efekt dojrzenia destylatu. O pozytywnym wpływie 2-godzinnego ogrzewania do temperatury 70°C mówi Pietrow [96].

Schładzanie, według Tierieszczina [123] oraz Mdżojana i Mowsiesjana [82] powoduje poprawę jakości destylatów winnych. W serii VI stosowano ochładzanie, w wyniku którego nie stwierdzono zmian zarówno w składzie chemicznym jak i w ocenie sensorycznej.

Wpływ bentonitu /seria VII/ oraz dodatku węgla aktywnego nie wpłynął na dojrzewający destylat. Węgiel ten ma wpływ na poprawę własności sensorycznych wódek czystych [42].

Zastosowanie pola magnetycznego /seria X/ potwierdza możliwość jego stosowania do poprawiania własności dojrzewającego destylatu. Niewielka poprawa może wynikać z tego, że zastosowane natężenie pola magnetycznego / $H=18000\text{A/m}$ / jest stosunkowo małe.

O korzystnym wpływie ultradźwięków na dojrzewanie destylatu winnego pisze Bezzubow [12] i Liczew [65]. W przeprowadzonych badaniach /seria XI/ nie stwierdzono pozytywnego wpływu ultradźwięków o częstotliwości 300kHz i 1 MHz, o których pozytywnym działaniu mówi Bezzubow [12]. Również okazało się, że zastosowanie jednorazowej dawki ultradźwięków o częstotliwości 800 kHz jest pozytywne, lecz powtórzenie tego zabiegu jeszcze dwukrotnie w odstępach 3-dobowych znacznie poprawia cechy smakowo-zapachowe

badanych prób /3x10 minut/. Według Łaszchi [65] powtórzenie tego zabiegu, wpływa na pogorszenie własności smakowo-zapachowych. Podobne efekty negatywne uzyskali Janicki i współpracownicy [154]. W obu przypadkach stosowano ultradźwięki powyżej 900 kHz.

Zastosowanie fal akustycznych /seria XII/ o częstotliwości 160 Hz w czasie 4 godzin a następnie przechowywanie tego destylatu przez 3 miesiące, wpływa dodatnio na wzrost zawartości podstawowych składników destylatu winnego oraz jego ocenę sensoryczną. Podobne efekty poprawy własności sensorycznych otrzymał w przeprowadzonych badaniach Singleton [116].

Pozytywny wpływ promieni ultrafioletowych stwierdziło wielu badaczy [38,152,156,157]. Doświadczenia przeprowadzone z zastosowaniem promieni ultrafioletowych /seria XIII/ potwierdzają dodatni wpływ dawki 15-30 Wh/dm<sup>3</sup>, które również stosował Żywiel [156]. Natomiast według Janickiego [156] zmiany jakie zaszły pod wpływem promieni ultrafioletowych nie wpłynęły na poprawę cech sensorycznych.

Promieniowanie jonizacyjne gamma <sup>60</sup>Co wpłynęło korzystnie na przebieg procesów dojrzewania destylatów winnych /seria XIV/. Najlepsze efekty uzyskano napromieniowując dawką 2,1x10<sup>4</sup> W/kg. Podobne efekty w tych warunkach otrzymał Łaszchi [72] oraz Flesch [24] stosując dawki 2,6x10<sup>5</sup> r/h i 2,8x10<sup>5</sup> r/h. Natomiast Bachman [6] prowadząc badania nad dojrzewaniem spirytusu żytniego i jabłkowego nie stwierdziła wpływu promieni gamma stosując dawki 0,25-5,0 Mradów.

Zastosowanie 10% octu spirytusowego /seria XV/ w ilości 0,6-1,2

$\text{cm}^3/\text{dm}^3$  wpłynęło niekorzystnie na przebieg procesu dojrzewania. Podobne rezultaty otrzymali Jarosz i Milewski [79]. Natomiast Jarosz [41] stosując dodatek kwasu octowego do spirytusu żytniego stwierdził korzystny wpływ na jego jakość.

Zastosowanie prób kompleksowych, polegających na działaniu kilku czynników na badaną próbę, stosowane było w badaniach szeregu autorów [55,84,144,145]. Badania te dawały poprawę własności. Zastosowanie tych czynników w przeprowadzonych badaniach miało na celu zastąpienie długotrwałej maderyzacji, innymi czynnikami wykazującymi pozytywny wpływ na przebieg procesu dojrzewania badanych prób. Próby w seriach XVII-XXI poddawane były 2-tygodniowej maderyzacji i w tym czasie stosowano różne czynniki fizyko-chemiczne. W serii XVI zastosowano maderyzację 2,4,6,14-tygodniową, oraz okresowe ochładzanie. W wyniku tego zabiegu stwierdzono nieznaną poprawę własności sensorycznych w porównaniu z analogicznymi próbami serii III.

Poprawę własności sensorycznych uzyskiwano przez stosowanie maderyzacji 2-tygodniowej, ochładzanie i działanie fal akustycznych /seria XVII/. Nastąpił również ilościowy wzrost pożądaných składników badanego destylatu winnego.

Maderyzacja 2-tygodniowa, okresowe ochładzanie i działanie ultradźwięków wpłynęło pozytywnie na charakter przemian zachodzących w badanym destylacie. Znacznie poprawiła się średnia ocena sensoryczna w stosunku do prób serii III i XI. Natomiast w stosunku do prób serii XVI zmiany te były nieco mniejsze. Po 3 miesiącach przechowywania średnia ocena była zbliżona do 14-tygodniowej próby serii III. Wyniki te potwierdziły dodatni wpływ ultra-

dźwięków o częstotliwości 800 kHz w czasie 3x10 minut.

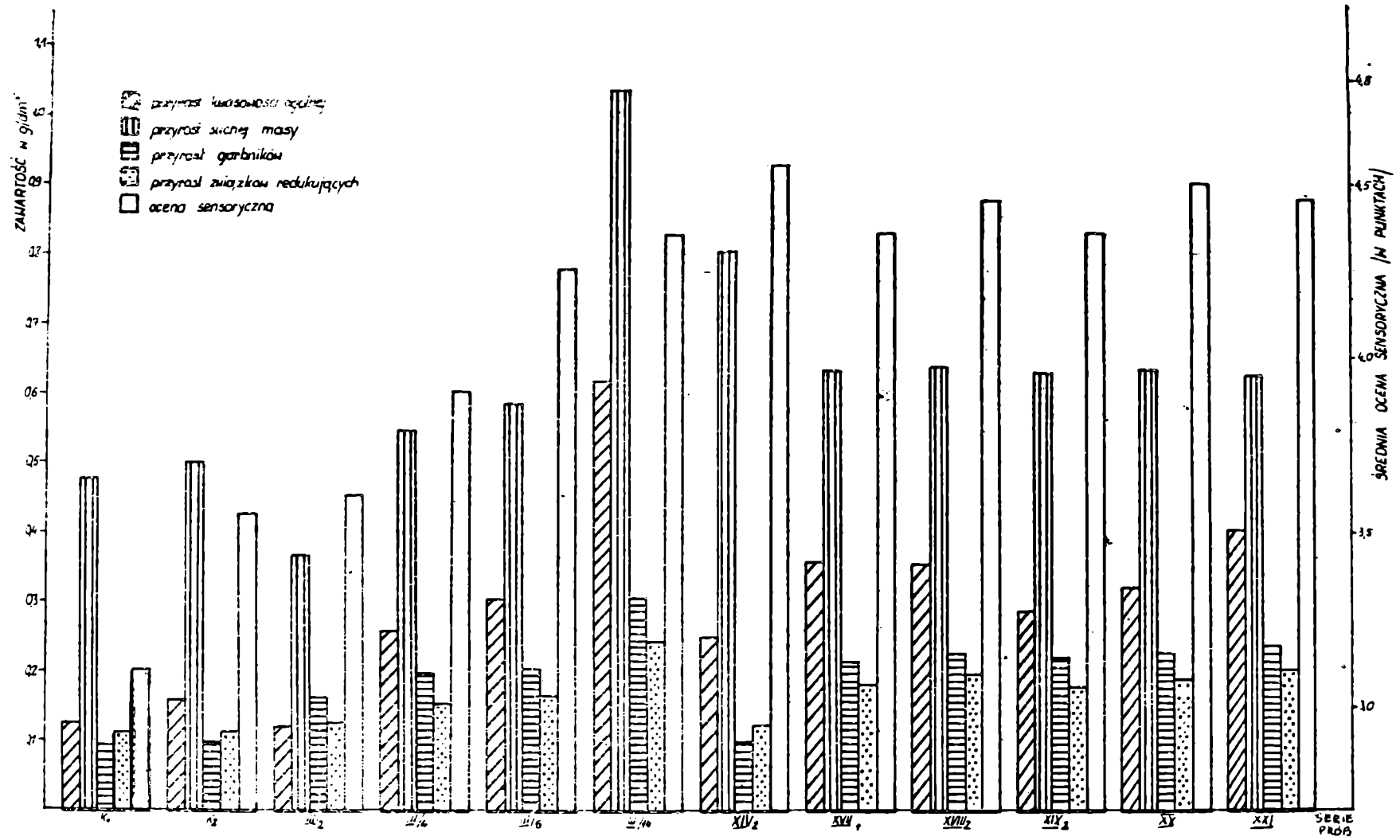
W serii XIX zastosowane oprócz maderyzacji promienie ultrafioletowe a w serii XX dodatkowo 10%-woda utleniona dały pozytywne zmiany w składzie ilościowym jak też i w ocenie sensorycznej.

Żywiel [156] stwierdził, że pod wpływem wody utlenionej i promieni ultrafioletowych zachodzą korzystne zmiany w dojrzewającym destylacie. Lachert [61] natomiast twierdzi, że wyraźny efekt starzenia wódki osiągnięto przy dodaniu do 100 dm<sup>3</sup> spirytusu 0,5 dm<sup>3</sup> 10% -wody utlenionej i po 2-3 miesiącach dojrzewania.

Badania przeprowadzone w serii VII nie potwierdziły tych wyników dla badanego destylatu. Dodatek 0,04 i 0,08 oraz 1,6 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> praktycznie nie dawał efektów. Stwierdzono natomiast, że dodatek wody utlenionej w ilości 0,2 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> wpływa na poprawę cech sensorycznych tego destylatu winnego.

Zastosowanie oprócz wody utlenionej, maderyzacji w temperaturze 45<sup>o</sup>C oraz promieni ultrafioletowych a następnie po 3 miesiącach przechowywania w temperaturze około 20<sup>o</sup>C dawało w efekcie przyrost składników i korzystną poprawę własności sensorycznych. Zastosowanie natomiast dodatkowo /seria XXI/ ultradźwięków i pola magnetycznego wpływało na badany destylat pod względem przyrostu składników i własności sensorycznych podobnie jak w serii XX. Wpływ na skrócenie czasu dojrzewania destylatu winnego bardziej efektywnych czynników przedstawiono na rys.19.

Z przedstawionych w pracy wyników można zauważyć, że wyższej ocenie sensorycznej przeważnie towarzyszył w badanych próbach większy przyrost kwasowości ogólnej, zawartości suchej masy, garbników



Rys. 19 Przyrosty niektórych składników i ocena sensoryczna w próbach destylatu winnego po zastosowaniu bardziej efektywnych czynników fizyko-chemicznych

i związków redukujących, co widać również na rys.19. W oparciu o wyniki można również przyjąć, że większość stosowanych czynników skraca okres dojrzewania co najmniej kilkakrotnie w stosunku do próby kontrolnej. Dokładne określenie skrócenie w okresie czasu, w tych warunkach nie było możliwe tym bardziej, że dopiero w praktyce produkcyjnej możnaby uzyskać w pełni miarodajne dane.

### 5.3. Ocena możliwości zastosowania metod przyspieszonego dojrzewania destylatów winnych w przemyśle

Przedstawione w pracy sposoby dające efekty w przyspieszaniu dojrzewania destylatu winnego, a więc skracania tego okresu, mogą być w zasadzie wszystkie zastosowane w praktyce przemysłowej. Należałoby jednak wybrać te, których użycie będzie najbardziej efektywne i nie przedstawiające dużych trudności technologicznych. Oczywiście skuteczność działania tych czynników może być różna przy różnych asorytmentach i gatunkach destylatu winnego. Opierając się jednak na badanym w tej pracy destylacie winnym, należącym do destylatów tzw. "uboższych" szczególnie wymagających pielęgnacji i zabiegów podnoszących jego jakość można określić, że najlepsze efekty dawałoby zastosowanie metod, polegających na ogrzewaniu w temperaturze 45<sup>o</sup>C przez okres dwóch tygodni oraz zastosowanie następujących czynników w tym okresie:

- fal akustycznych o częstotliwości 160 Hz oraz 3-dobowego ochładzania do temperatury -4<sup>o</sup>C /seria XVII/,
- ultradźwięków o częstotliwości 800 kHz w czasie 3x10 minut

w odstępach 3-dobowych oraz ochładzanie temperatury  $-4^{\circ}\text{C}$  przez 3 doby /seria XVIII/,

- promieni ultrafioletowych, stosując dawki od 10 do 30 Wh/dm<sup>3</sup> destylatu winnego i dodatku 10%-wody utlenionej w ilości 0,2 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> /seria XX/.

We wszystkich proponowanych metodach, niezbędnym byłoby ustalenie takiego dodatku drewna dębowego, uprzednio przygotowanego, aby powierzchnia styku z destylatem winnym wynosiła - 80 cm<sup>2</sup>/dm<sup>3</sup> destylatu, łącznie z powierzchnią naczynia leżakowego, jeśli jest to naczynie dębowe. Niezbędnym warunkiem jest również zastosowanie okresowego mieszania. Mieszanie może odbywać się przy pomocy zamontowanego do tego celu mieszadła albo przez przepompowywanie destylatu winnego. Otrzymane, w skali laboratoryjnej wyniki w próbach dających przyspieszone dojrzewanie destylatu winnego należałoby jeszcze sprawdzić w skali półtechnicznej oraz w skali techniczno-wdrożeniowej z zachowaniem tych samych warunków postępowania, w celu sprawdzenia efektów końcowych w dłuższym okresie czasu.

Wprowadzenie maderyzacji na skalę techniczną nie jest przedsięwzięciem kosztownym ani też skomplikowanym, można bowiem i należy wykorzystać istniejące w danym zakładzie naczynia i pomieszczenia leżakowe po odpowiednim ich przystosowaniu do potrzeb tego procesu technologicznego. Maderyzacja jest już częściowo stosowana w niektórych zakładach przemysłu spirytusowego w kraju.

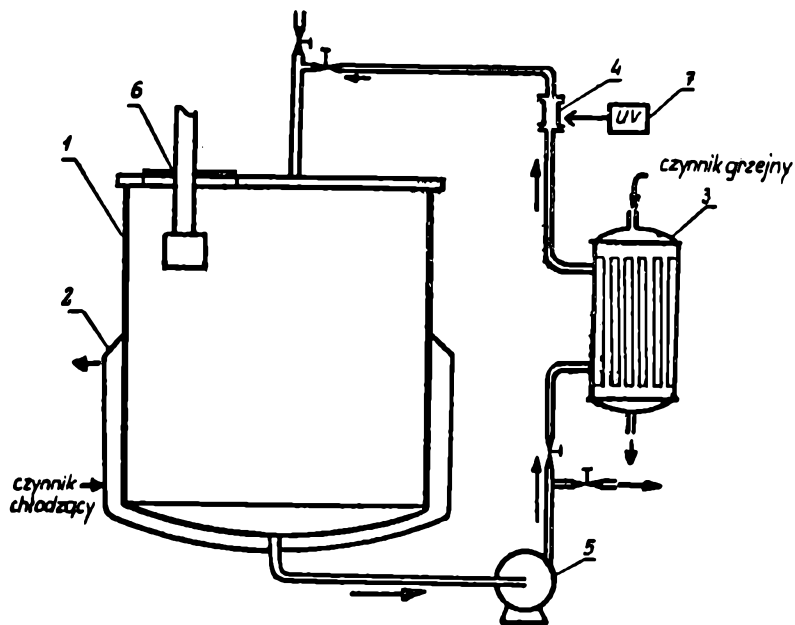
Jako maderyzator może być wykorzystana kadź, najlepiej dębową,

w której należałoby zainstalować element grzejny w postaci węzownicy. Można też zastosować i to wydaje się być lepszym rozwiązaniem, zewnętrzny wymiennik ciepła, który eliminuje instalowanie mieszadła. Do przeprowadzenia tych zabiegów technologicznych można zastosować naczynie /zbiornik/ wykonane ze stali wewnątrz emaliowane lub też naczynie szklane.

Schemat proponowanej aparatury do przeprowadzania maderyzacji i stosowania wyżej wymienionych czynników fizyko-chemicznych przedstawiony na rysunku 20, składa się ze zbiornika na destylat winny oraz z wymiennika ciepła, płaszcza chłodzącego, pokrywy z możliwością montowania głowicy ultradźwięków lub urządzenia emitującego fale akustyczne oraz z pompy i klosza w miejscu zainstalowania źródła promieni ultrafioletowych. W konkretnych warunkach zakładu przemysłowego może być stosowana tylko jedna z metod i wówczas wystąpi element 6 albo 7. W przypadku stosowania promieni UV powinna istnieć możliwość regulacji przepływu destylatu winnego w celu naświetlania określoną dawką promieniowania. Przy zastosowaniu metody polegającej na działaniu ultradźwięków istnieje możliwość umieszczenia głowicy emitującej wewnątrz zbiornika, zanurzonej w destylacie winnym. Podobnie, w metodzie z zastosowaniem fal akustycznych, urządzenie można umieścić wewnątrz zbiornika nad powierzchnią destylatu winnego. Źródło promieni ultrafioletowych najlepiej umieścić na zewnątrz i przeprowadzać zabieg w przepływie.

Wobec korzyści jakie daje przyspieszenie długotrwałego procesu dojrzewania destylatu winnego, nie wydaje się aby w prakty-





Rys.20. Schemat proponowanej aparatury do przyspieszonego dojrzewania destylatu winnego

1- zbiornik, 2- płaszcz chłodzący, 3- podzewiacz, 4- kłosa przepływowy ze szkła kwarcowego, 5- pompa, 6- miejsce zamontowania głowicy ultradźwiękowej lub urządzenia emitującego fale akustyczne, 7- źródło promieni UV

ce przemysłowej były jakiegokolwiek przeszkody natury techniczno-technologicznej, które uniemożliwiałyby wprowadzenie tej technologii. Zastosowanie tych metod powinno nie tylko przyspieszać proces naturalnego dojrzewania, ale skracać też stosowany proces maderazacji. Czas ten ulegał znacznemu skróceniu w przeprowadzonych badaniach. Skracanie okresu dojrzewania destylatu winnego przez zastosowanie wyżej wymienionych metod wpływa na poprawę jakości dojrzewającego destylatu, co stwierdzono w przeprowadzonych badaniach. Kierunek zmian jest taki sam jak w czasie dojrzewania naturalnego w właściwościach smakowo-zapachowych. Skrócenie okresu dojrzewania destylatu winnego powinno pozwalać zakładowi przemysłowemu na osiągnięcie konkretnych korzyści

ekonomicznych wynikających z:

- obniżki kosztów związanych z procesem dojrzewania destylatu winnego /płace, ubezpieczenia społeczne, amortyzacja, ubytki naturalne/,
- zwiększenia przepustowości leżakowni /uwalnianie pewnej ilości naczyń leżakowych, a tym samym umożliwienie dojrzewania innym wyrobom alkoholowym/,
- zwiększenia wydajności rozlewu wódek wysokogatunkowych /przy założeniu istnienia rezerw/,
- wzrostu produkcji wódek typu winiaku /z dużym udziałem destylatu winnego/,
- obniżki jednostkowego kosztu własnego.

Zastosowanie metod przyspieszonego dojrzewania destylatów winnych wymaga również pewnych nakładów na zakup aparatury, jej zainstalowanie i adaptację. Koszty te jednak są niewspółmierne mniejsze od uzyskanych efektów zarówno dla zakładu jak też dla konsumenta w postaci wzrostu jakości. Nie zawsze bowiem trafia do handlu wyrób spełniający wszystkie wymogi jakościowe /np. wódki typu winiaku bez znaku jakości/.

## WNIOSKI

Przeprowadzone w niniejszej pracy badania i otrzymane wyniki pozwalają na przedstawienie kilku wniosków.

1. W celu zapewnienia prawidłowego przebiegu procesu dojrzewania niezbędnym jest odpowiedni dodatek drewna dębowego /klepki, wióry/ lub naczynie dębowe, aby na  $1 \text{ dm}^3$  dojrzewającego destylatu winnego przypadła powierzchnia zetknięcia conajmniej  $80 \text{ cm}^2$ .
2. Stosowane nawet bardzo efektywne zabiegi przyspieszające proces dojrzewania, nie są wystarczające do osiągnięcia optymalnych i stabilnych wyników dojrzewania i dlatego po ich działaniu należy zawsze przechowywać destylat winny przez okres conajmniej 3 miesiące.
3. Najlepsze efekty maderyzacji w optymalnej temperaturze  $45^{\circ}\text{C}$  otrzymano po okresie 6-14 tygodni. Zmiany w zawartości składników i w ocenie sensorycznej po 5,5 miesiącach były większe od zmian 24-miesięcznego destylatu dojrzewającego w warunkach naturalnych.
4. Maderyzacja w temperaturze  $60^{\circ}\text{C}$  daje pozytywne, choć niewielkie zmiany po 7-dobowym ogrzewaniu i 3 miesiącach dojrzewania w naturalnych warunkach. Zmiany te są zbliżone do 10-12 miesięcznego destylatu dojrzewającego w naturalnych warunkach. Dalszy okres ogrzewania daje znacznie niższe efekty.
5. Maderyzacja w temperaturze  $70^{\circ}\text{C}$ , w czasie 2-6 godzin daje niewielką poprawę własności sensorycznych prób oraz przyrost pożądaných składników destylatu winnego. Po 3-miesięcznym

dojrzewaniu w warunkach naturalnych próby odpowiadały własnościom 3-5 miesięcznym próbom kontrolnym.

Przedłużanie czasu maderyzacji w tych warunkach obniża jakość destylatu.

6. Zastosowanie dodatku 10%-wody utlenionej / $0,2 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ / wpływa korzystnie na poprawę własności smakowo-zapachowych badanych prób destylatu. Użycie mniejszej ilości wody utlenionej nie wpłynęło na zmianę własności, a użycie większej ilości spowodowało nieznaczne zmiany w składzie chemicznym destylatu winnego oraz wpłynęło niekorzystnie na jego ocenę sensoryczną.
7. Dodatek bentonitu i węgla aktywnego "Carbopol" W, nie miały wyraźnego wpływu na przebieg procesu dojrzewania destylatu winnego. Węgiel aktywny nieznacznie rozjaśniał barwę destylatu, co było zjawiskiem niekorzystnym.
8. Pole magnetyczne o natężeniu  $H=18000 \text{ A/m}$  w czasie 4 godzin działania wpływało w niewielkim stopniu dodatnio na przyspieszenie efektu dojrzewania badanego destylatu winnego. Działanie to, po 3 miesiącach dojrzewania w warunkach naturalnych dawało własności zbliżone do własności 7-11 miesięcznego destylatu w próbie kontrolnej.
9. Ultradźwięki o częstotliwości 800 kHz zastosowane 3-krotnie po 10 minut w odstępach 3-dobowych, miały korzystny wpływ na proces dojrzewania badanego destylatu winnego. Próby poddane temu zabiegowi i dojrzewające przez 3 miesiące w warunkach naturalnych odpowiadały 12-miesięcznej próbie kontrolnej.

10. Pozytywny efekt przyspieszonego dojrzewania otrzymano w wyniku zastosowania fal akustycznych o częstotliwości 160 Hz w czasie 4 godzin działania. Zmiany te nie były wielkie, odpowiadały po 3 miesiącach przechowywania 5-12 miesięcznej próbie kontrolnej.
11. Promienie ultrafioletowe o dawce  $30 \text{ Wh/dm}^3$  wpłynęły korzystnie na przebieg procesu dojrzewania destylatu winnego. Po napromieniowaniu i 3 miesiącach dojrzewania w warunkach naturalnych odpowiadały pod względem przyrostu pożądanych składników i w ocenie sensorycznej około 12-miesięcznej próbie kontrolnej.
12. Pozytywny efekt przyspieszonego dojrzewania badanego destylatu winnego uzyskano przy zastosowaniu promieniowania jonizacyjnego gamma  $^{60}\text{Co}$ . Optymalna dawka  $2,1 \times 10^4 \text{ W/kg}$  i 3 miesięczne dojrzewanie w warunkach naturalnych wywołała zmiany wyższe od 24-miesięcznej próby kontrolnej.
13. Dodatek 10%-octu spirytusowego wpływał ujemnie na przebieg procesu dojrzewania badanych prób destylatu winnego, pogarszając jego własności sensoryczne.
14. Zastosowanie maderyzacji w temperaturze  $45^\circ\text{C}$  w czasie 2 tygodni oraz działania fal akustycznych i ochładzania /seria XVII/ oraz działania promieni ultrafioletowych i 10%-wody utlenionej /seria XX/ czy ultradźwięków o częstotliwości 800 kHz w czasie  $3 \times 10$  minut i okresowego ochładzania /seria XVIII/ wpłynęło w podobny sposób na dojrzewanie destylatu winnego. We wszystkich trzech seriach prób po 3 miesiącach

przechowywania w warunkach naturalnych zmiany w składzie chemicznym i w ocenie sensorycznej były wyższe od 24-miesięcznej próby kontrolnej i podobne do zmian w próbach maderyzowanych przez 14 tygodni i po 3 miesiącach dojrzewania w warunkach naturalnych. Zastosowane czynniki fizyko-chemiczne wpływają na skrócenie okresu dojrzewania destylatu winnego nie tylko w stosunku do próby kontrolnej, ale też w stosunku do prób maderyzowanych.

15. Zastosowanie maderyzacji w temperaturze  $45^{\circ}\text{C}$  i okresowego ochładzania do temperatury  $-4^{\circ}\text{C}$  nie wpłynęło w dużym stopniu na przyrost składników destylatu winnego, natomiast spowodowało nieznaczną poprawę własności smakowo-zapachowych w stosunku do prób poddawanych tylko maderyzacji w tym samym czasie.
16. Zastosowanie większej ilości czynników fizyko-chemicznych w jednej badanej próbce /jak w serii XXI/ nie wydaje się celowe, gdyż zmiany zachodzące pod ich wpływem są podobne do omówionych zmian z zastosowaniem 2-3 czynników /seria XVII, XVIII, XX/.
17. Próby przeprowadzone z innymi dawkami promieniowania ultrafioletowego, jonizacyjnego, z ultradźwiękami o częstotliwości 300 kHz i 1 MHz, z polem magnetycznym o mniejszym natężeniu, z zastosowaniem fal akustycznych o mniejszej częstotliwości nie miały na przebieg procesu dojrzewania destylatu winnego większego wpływu ani pod względem, przyrostu pozaetanolowych składników, jak też pod względem

poprawy cech organoleptycznych.

18. Możliwymi i najmniej kłopotliwymi do zastosowania w praktyce przemysłowej wydają się być metody polegające na 2-tygodniowej maderyzacji i okresowym ochładzaniu oraz:

- działaniu fal akustycznych o częstotliwości 160 Hz w czasie 4 godzin,
- działaniu ultradźwięków o częstotliwości 800 kHz w czasie 3x10 minut co 3 doby,
- działaniu promieni ultrafioletowych o dawce 30 Wh/dm<sup>3</sup> destylatu winnego.

19. Istnieje wyraźna zależność między podniesieniem się jakości destylatu winnego wyrażonej w ocenie sensorycznej a przyrostem kwasowości ogólnej oraz przyrostem zawartości suchej masy, garbników i związków redukujących.

20. Można przyjąć, że niektóre z proponowanych metod skracają okres dojrzewania conajmniej czterokrotnie przy podwyższonej jakości wyrobu.

LITERATURA

- [1] Abramow Sz.A., i in.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1976, nr 7, s.11.
- [2] Allen H.; White Wine and Cognac., Constable-London, 1952.
- [3] Art.red.: Der Junge Destillateur und Brenner, nr 87, dod.do Alkohol-Industrie, 1970, nr 6.
- [4] Bacon J.S.D., Bell D.J.: Biochem.J. 1951, nr 48.
- [5] Bachman B., Brodowski R., Włodarczyk Z.: Przemysł Spożywczy, 1966, nr 2, s.22.
- [6] Bachman S., i in.: IV Sesja Naukowa KTICH.Żyw., PAN, Lublin, 1973, s.26.
- [7] Barikjan Ch.G.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1960, nr 6, s.12.
- [8] Beer J., Skibniewski Cz.: Przemysł Fermentacyjny i Rolny, 1972, nr 10, s.13.
- [9] Bergner K.G., Meemken H.A.: Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 1969, nr 7/65, s.199-208.
- [10] Bergner K.G., Meemken H.A.: Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 1969, nr 9/65, s.282-288.
- [11] Bergwadze U.D.: Awt.Swid. SSSR, nr 248 608.
- [12] Bezzubow A.D.: Ultradźwięki i ich zastosowania w przemyśle spożywczym, WPSiL, Wrocław, 1968, s.143.
- [13] Branżowa Norma: BN-62/6831-02. Butelki do alkoholowych wyrobów eksportowych. Warunki techniczne.
- [14] Budsławski J.: Metody analizy żywności, WPLiS, Warszawa, 1967, s.161.



- [15] Carrol W.A.: Patent USA, nr 2040898, 1936.
- [16] Cieślak J., Monasterski W.: Wódki gatunkowe, WPLiS, Warszawa, 1954, s.143.
- [17] Chonomirian H.M.: Kataliczeskaja rol miedi w technologii koniaka. Biochimizeskije osnovy koniacznego proizwodstwa, Nauka, Moskwa, 1972, s.106-112.
- [18] Dziewięcka B.: Możliwości skrócenia okresu dojrzewania wódek gatunkowych. Praca dyplomowa. Akademia Ekonomiczna, Wrocław, 1975.
- [19] Dżanpołodjan L.M., Dżanazjan R.S.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1962, nr 4, s.15.
- [20] Dżanpołodjan L.M., Mudzkojan E., Saakijan S.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1969, nr 7, s.13-17.
- [21] Dżanpołodjan L.M., Mudzkojan E.: Trudy Armiansk. Naucz.Issled. Inst. Winogradstwa, Winodielia i Płodowodstwa, 1961, nr 5, s.253, w/g C.A. vol.58, nr 9 9595g.
- [22] Dżanpołodjan L.M., Pietrosjan C.P.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1953, nr 1, s.25.
- [23] Elimer E., Kwaśnik J.: Próba wykorzystania metody antronowej do ilościowego oznaczania cukrów rozdzielanych metodą chromatografii cienkowarstwowej, /w druku/.
- [24] Flesch P.: Patent niemiecki, nr 1225587, 1967.
- [25] Freire A.C.: Patent francuski, nr 1169282, 1958.
- [26] Frołow-Bagrejew A.M., Agabaljanc G.G.: Chimja wina, Piszczepromizdat., Moskwa, 1951, s.344.
- [27] Gadzijew L.M., i in.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1966, nr 4, s.7.

- [28] Gierasimow M.A.: Technologia wina, Moskwa, 1964, s.325-580.
- [29] Glarus A.: Patent szwajcarski, nr 84288, 1933, cyt.w/g poz.5.
- [30] Gogiczaiszwili I.A.: Trudy konferencji po biochemii Winodielia Piszczepromizdat., Moskwa, 1961, s.210.
- [31] Haeseler G., i in.: Branntweinwirst., 1972, t.12, nr 9, s.204.
- [32] Hankus A.: Pomiar i interpretacja potencjałów utleniająco-redukujących w złożonych układach biologicznych, Politechnika Krakowska, Zeszyty Naukowe, 1963, nr 8.
- [33] Hartman G.: Ursachen des Schwundes, Die Alkohol-Industrie, 1961, nr 19.
- [34] Hartman G.: Alkohverlust durch Schwund. Die Alkohol-Industrie, 1961, nr 24.
- [35] Hartman G.: Cognac, Armaqnac, Weinbrand, Carl Knoppe Grüner Verlag und Vertrieb, Berlin, 1955, s.9-40 i 105-107.
- [36] Hoffman S.: Kontrola tvorby d-acetalaktatu pri kvasòni a do-kvasowani, Kvasny prumysl, 1975, nr 6, s.142.
- [37] Inf.własna: W wydziale Produkcji Przedsiębiorstwa Przemysłu Spirytusowego "Polmos" w Warszawie.
- [38] Janicki J., Morawski F.: Przemysł Rolny i Spożywczy, 1952, nr 4, s.6.
- [39] Janicki J., i in.: Przemysł Spożywczy, 1958, nr 5, s.184.
- [40] Janicki J., i in.: Roczniki WSR, Poznań, 1958, t.I, s.190.
- [41] Jarosz K.: Zmiany fizyko-chemiczne w czasie maturacji spirytusu żytniego, Praca doktorska, Politechnika Łódzka, Łódź, 1967.
- [42] Jarosz K.: Materiały III Sesji Naukowo-Technicznej, Współczesne poglądy na procesy dojrzwania wódek, IPF, Warszawa, 1964.

- [43] Jarosz K., Jarosz M.: Wstępne wyniki badań nad przyspieszaniem dojrzwania przy pomocy maderyzacji spirytusu żytniego przeznaczonego do produkcji Starki, Materiały III Sesji Naukowo-Technicznej, IPF, Warszawa, 1964.
- [44] Jarosz K., Jarosz M., Bachman B.: Zmiany fizyko-chemiczne spirytusu żytniego pod wpływem maderyzacji, Prace Instytutów i Laboratoriów Badawczych Przemysłu Spożywczego, 1968, t.18, nr 2, s.29.
- [45] Jarosz K., i in.: Kontrola produkcji w przemyśle spirytusowym, WPLiS, Warszawa, 1965.
- [46] Jarosz M., Mrożewski S.: Zeszyty SGGW, Technologia Rolno-Spożywcza, Warszawa, 1970, nr 6, s.109.
- [47] Jarosz M., Milewski J.: Prace Instytutów i Laboratoriów Badawczych Przemysłu Spożywczego, 1976, t.26, nr 1, s.35.
- [48] Jarosz M., Milewski J.: Prace Instytutów i Laboratoriów Badawczych Przemysłu Spożywczego, Warszawa, 1975, nr 1, s.75.
- [49] Jarosz M., Milewski J.: Prace Instytutów i Laboratoriów Badawczych Przemysłu Spożywczego, Warszawa, 1972, nr 2, s.219.
- [50] Janicki J., i in.: Roczniki WSR, Poznań, 1958, t.2, s.185.
- [51] Jarraud C.: Patent francuski, nr 1164437, 1958, cyt.w/g poz. 44.
- [52] Jeżewski M.: Fizyka, PWN, Warszawa, 1970.
- [53] Katalog-Informator: Węgla aktywne, Wydawnictwo Katalogów i Cenników, Warszawa, 1968.
- [54] Kathrein J.: Ind.Aliment., 1970, t.21, nr 6, s.298.
- [55] Kazumow N.B.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1955, nr 7.

- [56] Keil B., Šormova Z.: Laboratoriumstechnik für Biochemiker Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1965.
- [57] Korotkiewicz A.W., i in.: Trudy "Magaracz", Piszczepromizdat., Moskwa, 1957, t.2, s.129.
- [58] Kozłowa D.A.: Spirtowaja promyszlenost, 1961, nr 1, s.26.
- [59] Krause O.: Patent USA, nr 2109151, 1938, cyt.w/g poz.44.
- [60] Kwaśnik J.: Prace Naukowe, AE, Wrocław, 1975, nr 69/91/, s.55.
- [61] Lachert M.: Przemysł Rolny i Spożywczy, 1952, t.8, nr 1, s.7.
- [62] Lafon R., Lafon J., Couilland P.: Le cognac, Sa distillation, J.B. Bailliere, Paryż, 1964.
- [63] Lafon J.: Bull. OIV 482, 1971, t.44, s.339.
- [64] Liebman A.I.; Scherl B.: Ind. and Eng. Chem., 1949, vol.41, s.713.
- [65] Liczew W.: Łozarstwo i Winiarstwo, 1956, t.3, nr 5, s.158, cyt.w/g poz.123.
- [66] Liczew W., Panajotow J.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1966, nr 4, s.14.
- [67] Liczew W., i in.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1960, nr 4, s.19.
- [68] Litwiak W.S., i in.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1979, nr 1, s.18.
- [69] Luckow C.: Alkohol-Industrie, 1955, t.68, nr 20, s.495.
- [70] Łapko A.Ja.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1952, nr 11.
- [71] Łaszchi A.D.: Biochimia Winodielia, 1963, nr 7, s.173.
- [72] Łaszchi A.D., i in.: Tr. Armiansk. Naucz. Issled. Inst. Winogracstwa, Winodielia i Plodowodstwa SSSR, 1961, nr 5, s.184, w/g C.A. vol.58, 1963, nr 8 8385c.

- [73] Łaszchi A.D.: Biochimizheskije osnovy koniacznego proizwodstwa, Izd."Nauka", Moskwa, 1972, s.83-86.
- [74] Masiór S., Łukawska Z., Rojek E.: Przemysł Fermentacyjny i Rolny, 1969, nr 2, s.1.
- [75] Masiór S., Łukawska Z., Ciupińska E.: Przemysł Fermentacyjny i Rolny, 1967, nr 9, s.329.
- [76] Meyer A., Seitz E.: Ultrafioletowe izłuczenije, Moskwa, 1952, cyt.w/g poz.156.
- [77] Milewski J., Jarosz M.: Przemysł Fermentacyjny i Rolny, 1972, nr 4, s.10.
- [78] Milewski J., Muszkat T.: Przemysł Fermentacyjny i Rolny, 1971, nr 4, s.7.
- [79] Milewski J., Jarosz M.: Prace Instytutów i Laboratoriów Badawczych Przemysłu Spożywczego, 1975, t.25, nr 2, s.213.
- [80] Miller S.C.: Patent USA, nr 1981873, 1934, cyt.w/g poz.44.
- [81] Misselhorn K.: Die Branntweinw., 1963, nr 1, s.401.
- [82] Mndżojan E.L., Mowsiesjan W.A.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1971, nr 1, s.20.
- [83] Mndżojan E.L., i in.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1978 nr 1, s.19.
- [84] Morris E., Jacobs D.: The Chemistry and Technology of Food and Food Products. New York, 1951.
- [85] Nikitin W.: Chemia drewna i celulozy, PWRiL, Warszawa, 1955.
- [86] Niłow W.I., Skurichin I.M.: Chimija Winodielia i koniacznego proizwodstwa, Moskwa, 1960.
- [87] Niłow W.I., Skurichin I.M.: USSR 118, 026 Febr., 1959, nr 20.

- [88] Niżow W.I., Skurichin I.M.: Tr.Armiansk. Naucz.Issled.Inst. Winogradstwa, Winodielia i Plodowodstwa, 1961, nr 5, s.173, w/g C.A. 1963, vol.58, nr 3, 2817d.
- [89] Palonka S.: Technologia produkcji koniaków w Tbiliskiej Fabryce koniaków w Tbilisi, LWWG, Zielona Góra, 1971, /nie publikowane/.
- [90] Patent niemiecki:DBP-6d, 60S 1442345 w/g Der Junge Destillateur und Brenner, nr 87.
- [91] Patent angielski: KL.CGF, nr 1164074 /w/g Przem.Spoż.,1971, nr 39./.
- [92] Pietrosjan C.ł., i in.: Sadowodstwo, Winogradarstwo i Winodielie Mołdawii, 1967, nr 5,s.39, cyt.R.Ż, 1967, 22R, 269.
- [93] Pietrosjan C.ł., Mowsiesjan A.R.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1977, nr 2, s.23.
- [94] Pietrosjan C.ł., Dżanpołodjan L.M.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1971, nr 8, s.16.
- [95] Pietrosjan C.ł.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1972, nr 6, s.23.
- [96] Pietrow S.P.: Koniacznoje proizvodstwo, Moskwa, 1963.
- [97] Plebański T., Ogonowska B.: Wzorcowe tablice alkoholometryczne w temp.20°C, WNT, Warszawa, 1967.
- [98] Plume B.A.: Patent USA, nr 2088337, 1937.
- [99] Polska Norma: PN-73/A-79529, Wódki gatunkowe. Pobieranie próbek i metody badań.
- [100] Polska Norma: PN-71/A-79528, Spirytus. Metody badań.
- [101] Polska Norma: PN-64/A-04022. Metody analizy sensorycznej. Analiza jakości cząstkowej i całkowitej metodą punktową.

- [102] Polska Norma: PN-65/A-04021, Artykuły żywnościowe. Metody sprawdzania wrażliwości sensorycznej w zakresie smaku i węchu.
- [103] Polska Norma: PN-66/A-04020, Analiza sensoryczna. Zasady ogólne.
- [104] Polska Norma: PN-63/G-79000, Butelki do artykułów spożywczych. Wymagania i badania techniczne.
- [105] Praca zbiorowa: Encyklopedia techniki. Podstawy techniki, WNT, Warszawa, 1974.
- [106] Praca zbiorowa: Podstawowe jednostki budowy układu SI, CUJiM, Warszawa 1969.
- [107] Praca zbiorowa: Biochimizheskije osnovy koniacznogo proizvodstwa. Izd.Nauka, Moskwa, 1972, s.7-28, 66-86, 95-105,122-172.
- [108] Praca zbiorowa: Kontrola chemiczno-techniczna produkcji słodu i piwa, WPLiS, Warszawa, 1959.
- [109] Praca zbiorowa: Elektronika i elektrotechnika dla nieelektryków, WNT, Warszawa, 1971, s.59.
- [110] Prostosierdow N.N.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1950, nr 1, s.29.
- [111] Prostosierdow N.N.: Osnovy degustacji wina, 1952.
- [112] Ramsey W.: Patent niemiecki nr 17830, 1881, nr 14318, 1880, cyt.w/g poz.44.
- [113] Rogoziński A.: Przemysł Fermentacyjny i Rolny, 1972, nr 6, s.12-16.
- [114] Sandor Z.: Mezogardasagi kutasok, 1931, nr 12, s.468, cyt. w/g poz.44.

- [115] Sesjaszwili A.L.: Awt.Swid. SSSR, nr 225.166 cyt.R.Ż., 1970, 22R 360P.
- [116] Singleton V.L.: /Univ.of California, Dawis/ Hilgardia 32, 319-92 /1962/, w/g C.A., 1962, vol.57, nr 11, 14292h.
- [117] Sisakjan N.M., Jegorow J.A.: Biochimia Winodielia, 1953, t.4, nr 4, s.121.
- [118] Sisakjan N.M.: Biochimiczeskije osnovy koniacznego proizvodstwa, Izdat., Moskwa, 1972, s.7.
- [119] Sirbiładze A.Ł.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1962, nr 1, s.44.
- [120] Skibniewski Cz., Beer J., Kumider J.: Dokumentacja pracy pt."Charakterystyka spirytusów o różnym stopniu oczyszczenia pod względem zawartości ubocznych produktów fermentacji", IPF, Warszawa, 1971.
- [121] Skurichin I.M.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1956, nr 3, s.8.
- [122] Skurichin I.M.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1962, nr2, s.17.
- [123] Skurichin I.M.: Biochimia winodielia, 1963, nr 7, s.189.
- [124] Skurichin I.M.: Trudy konf. po bioch. win., 1960, Piszczepromizdat., Moskwa, 1961, s.179.
- [125] Skurichin I.M.: Trudy wsiecheojuz. Naucz.Issled.Inst.Winodielia i Winogradarstwa, 1957, nr 5, s.69.
- [126] Skurichin I.M., Efimow B.N., Niłow W.I.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1965, nr 2, s.20.
- [127] Skurichin I.M.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1960, nr 2, s.8.



- [128] Skurichin J.M., Efimow B.N.: Biochimizheskije osnovy koniacznego proizvodstwa, Nauka SSSR, 1972, s.147-155.
- [129] Skurichin J.M., Efimow B.N.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1968, nr 7 s.8.
- [130] Skurichin J.M.: Winodielie t.VIII, Piszczepromizdat., Moskwa, 1959, s.235.
- [131] Skurichin J.M.: Winodielie i Winogradarstwo SSSR, 1966, nr 6, s.10.
- [132] Staroń M.: Nowoczesna technika w przemyśle winiarskim, WPLiS, Warszawa, 1968.
- [133] Suomalainen H., Nykänen L.: Investigations on the aroma of alcoholic beverages. Reprint from "Neringsmiddelindustrion", 1970, nr 1/2, s.1, w/g poz.143.
- [134] Suomalainen H.: Release of metabolites from the yeast cell, and aroma compounds of alcoholic beverages. Third international Symposium on yeast. Delft. the Hague 2-6 June, 1969, s.79, w/g poz.143.
- [135] Szpicman E.M.: Tr.Mołdawsk. Naucz.Issled. Inst.Piszczewoj. Prom., 1962, nr 2, s.3, w/g C.A., 1963, vol.58, nr 11, 1313h.
- [136] Szpicman E.M., i in.: Awt.Swid.SSSR, nr 247 892, cyt.R.Z., 1970, 16R, 350.
- [137] Tanner H.: Die Gewinnung und freier Destillate in der Obstbrennerei II. Die Kleinbrennerei, 1972, nr 4, s.29.
- [138] Tanner H.: Die Kleinbrennerei, 1971, nr 11, s.95, w/g Die Branntweinwirtschaft, 1972, nr 3, s.70.
- [139] Tierieszczin A.J.: Koniacznoje proizvodstwo, Odessa, 1910, cyt.w/g poz.123.

- [140] Timby R.: Patent brytyjski nr 20071, 1882, cyt.w/g poz.44.
- [141] Tochmachezi J., i in.: Sadowodstwo, winogrodarstwo i winodielie Mołdawiji, 1970, nr 7, s.28, w/g R.Ż., 1970, 23R,442.
- [142] Tumanow I.F., Barikjan K.M.G.: Biul.Izobred., 1962, nr 7, s.13, USSR 145, 1962, t.4, nr 878.
- [143] Tuszyński T.: Optymalizacja warunków produkcji destylatu wiśniowego, Praca doktorska, Politechnika łódzka, Łódź, 1976.
- [144] Ungurian P.N.: Biochimia winodielia, 1950, nr 3, s.129.
- [145] Walter E.: Die Alkohol-Industrie, 1955, t.68, nr 13, s.315.
- [146] Walter E.: Unterzuchung und Beteiligung der Branntweine, Liköre, Obstsoiten und derem Rohstoffe, Carl Knoppke Grüner, Verlag und Vertrieb, Berlin, 1955.
- [147] Walter E.: Die Vorgange bei der Lagerung von Branntweinen. Die Alkohol-Industrie, 1959, nr 15.
- [148] Walter E.: Alkohols wund bei der Fasslagerung und Verdungsungsverluste, Die Alkohol-Industrie, 1961, nr 19.
- [149] Wilson R.: Wine Spir.Tr.Rec., 1971, nr 1, s.66.
- [150] Wood L.: Patent niemiecki nr 12338, 1880, cyt.w/g poz.44.
- [151] Wysockaja L.E.: Winodielie i Winogrodarstwo SSSR, 1969, nr 1, s.15.
- [152] Wüstenfeld H.: Trunkbranntweine u.Liköre, Berlin, 1955.
- [153] Wüstenfeld H., Haeseler G.: Trunkbranntweine und Liköre, Paul Parey, Berlin, 1964.
- [154] Załęski J.: Prace Instytutów i Laboratoriów Badawczych Przemysłu Spożywczego, 1968, WPLiS, Warszawa, 1969, z.12.

- [155] Ziobrowski J.: Przemysł Spożywczy, 1964, nr 1, s.45.
- [156] Żywieł J.: Prace Instytutów i Laboratoriów Badawczych Przemysłu Spożywczego 1959, WPLiS, Warszawa, 1960, z 4.
- [157] Żywieł J., Skiba O.: Prace Instytutów i Laboratoriów Badawczych Przemysłu Rolnego i Spożywczego, 1955, t.5, nr 2, s.58.

SPIS TABEL I RYSUNKÓW

Tabela 1	Zmiany w składzie chemicznym destylatu winnego przeznaczonego do produkcji koniaku .....	16
Tabela 2	Średnia zawartość składników drewna dębowego /w %/ .....	17
Tabela 3	Skład chemiczny i ocena sensoryczna destylatu winnego pobranego do badań z partii 7000 dm <sup>3</sup> .....	43
Tabela 4	Wielkość powierzchni naczynia leżakowego przypadająca na 1 dm <sup>3</sup> destylatu winnego w zależności od pojemności naczynia cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> .....	47
Tabela 5	Ilość wiórów dębowych przypadająca na 0,4 dm <sup>3</sup> destylatu winnego sporządzanych prób w/g/.....	49
Tabela 6	Średnie wyniki analiz destylatu winnego przechowywanego przez 28-miesiący w temp. 19-20°C bez dodatku wiórów dębowych /K <sub>0</sub> / i z dodatkiem wiórów dębowych w ilości 5 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> /K <sub>1</sub> / oraz 16 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> /K <sub>2</sub> / .....	68
Tabela 7	Średnie zmiany ilościowe i procentowe zawartości składników destylatu winnego oraz zmiany własności sensorycznych w próbach K <sub>0</sub> ,K <sub>1</sub> ,K <sub>2</sub> w stosunku do destylatu podstawowego /g/dm <sup>3</sup> , %/ .....	69
Rysunek 1	Zmiany zawartości składników ekstraktu destylatów winnych w czasie dojrzewania 86 .....	18
Rysunek 2	Zmiany składu ekstraktu destylatu winnego w czasie dojrzewania 86 .....	18

Rysunek 3	Krzywa wzorcowa ekstynkcji przy długości fali $\lambda = 490$ nm dla glukozy .....	62
Rysunek 4	Średnie oceny organoleptyczne prób serii I i II z dodatkiem 5,0-43,55 cm <sup>3</sup> wiórów dębowych na dm <sup>3</sup> destylatu przechowywanych w temp. 20 i 45°C w czasie 1,2,4,8 tyg. ....	66
Rysunek 5	Średnia zawartość niektórych składników prób destylatu winnego maderyzowanych w temp. 45°C oraz ich średnia ocena sensoryczna.....	73
Rysunek 6	Średnie oceny sensoryczne dla prób maderyzowanych w temp. 45, 60 i 70°C.....	76
Rysunek 7	Średnia zawartość niektórych składników prób destylatu winnego i średnia ocena sensoryczna poddanych działaniu pola magnetycznego o $H=18000$ A/m w czasie 4 godz.....	80
Rysunek 8	Średnia zawartość niektórych składników prób destylatu winnego poddanych działaniu ultradźwięków o cz. 800 kHz w czasie 10 minut i 3x10 minut po 3 miesiącach oraz ich ocena sensoryczna.....	82
Rysunek 9	Średnia zawartość niektórych składników prób destylatu winnego poddanych naświetlaniu promieniami UV o dawce 15 i 30 Wh/dm <sup>3</sup> po 3 miesiącach i ich średnia ocena sensoryczna .....	85
Rysunek 10	Średnia zawartość niektórych składników prób destylatu winnego poddanych działaniu promieni jonizacyjnych gamma <sup>60</sup> Co o dawkach 1,05x10 <sup>4</sup> W/kg, 2,1x10 <sup>4</sup> W/kg, 3,15x10 <sup>4</sup> W/kg po 3 miesiącach oraz średnia ocena sensoryczna.....	86

Rysunek 11	Średnia zawartość niektórych składników i ocena sensoryczna próby destylatu winnego maderyzowanej w temp.45°C - 2 tygodnie, ochładzanej do -4°C i poddawanej działaniu fal akustycznych o cz.160Hz w czasie 4 godz. ....	90
Rysunek 12	Średnia zawartość niektórych składników i ocena sensoryczna próby destylatu winnego maderyzowanej w temp. 45°C 2-tyg. okresowo ochładzanej do -4°C i poddanej działaniu ultradźwięków o cz.800kHz w czasie 3x10 minut .....	92
Rysunek 13	Średnia zawartość niektórych składników i ocena sensoryczna próby destylatu winnego naświetlanej promieniami UV /30Wh/dm <sup>3</sup> / maderyzowanej w temp.45°C w czasie 2-tyg. przechowywanej 3 miesiące .....	94
Rysunek 14	Średnia zawartość niektórych składników i ocena sensoryczna próby destylatu winnego maderyzowanej w temp.45°C 2-tygodnie z dod.H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> i naświetlanej promieniami UV 30 Wh/dm <sup>3</sup> .....	96
Rysunek 15	Średnia zawartość niektórych składników i ocena sensoryczna próby destylatu winnego poddanej działaniu czynników w serii XXI i po 3 miesiącach przechowywania w temp.ok.20°C.....	
Rysunek 16	Krzywe miareczkowania potencjometrycznego dla destylatu wyjściowego przed badaniem i po 28 miesiącach, dla K <sub>1</sub> po 12 i 28 mies. i dla K <sub>2</sub> po 12 i 24 miesiącach .....	104
Rysunek 17	Krzywe miareczkowania potencjometrycznego prób destylatu badanego	105

Rysunek 18	Chromatogram cukrów zawartych w badanych destylatach winnych.....	112
Rysunek 19	Przyrost niektórych składników i ocena sensoryczna w próbach destylatu winnego po zastosowaniu bardziej efektywnych czynników fizyko-chemicznych .....	120
Rysunek 20	Schemat proponowanej aparatury do przyspieszonego dojrzewania destylatu winnego .....	124

## STRESZCZENIE

Przeprowadzono badania nad wpływem na dojrzewanie destylatu winnego następujących czynników:

- maderyzacja w temperaturze 45°C - 70°C
- ochładzanie w temperaturze od -10°C do +5°C
- dodatek 10% wody utlenionej
- dodatek bentonitu
- dodatek węgla aktywnego
- dodatek 10% octu spirytusowego
- działanie pola magnetycznego
- działanie ultradźwięków
- działanie fal akustycznych
- działanie promieniowania ultrafioletowego
- działanie promieniowania jonizacyjnego gamma  $^{60}\text{Co}$
- działanie kilku czynników na jedną próbę destylatu.

Otrzymano najlepsze efekty przyspieszenia dojrzewania stosując:

- 2-tygodniową maderyzację w temperaturze 45°C, fale akustyczne o częstotliwości 160 Hz w czasie 4 godzin oraz 3-dobowego ochładzania do temperatury -4°C,
- 2-tygodniową maderyzację w temperaturze 45°C, ultradźwięki o częstotliwości 800 KHz w czasie 3x10 minut w odstępach 3-dobowych oraz ochładzanie do -4°C przez 3 doby,
- 2-tygodniową maderyzację w temperaturze 45°C, promienie ultrafioletowe o dawce 30 Wh/dm<sup>3</sup> destylatu winnego i



dodatek 10%-wody utlenionej.

Zaproponowano aparaturę i postępowanie technologiczne w praktyce produkcyjnej.

W badaniach wykonano 422 próby, oznaczając 17 parametrów i wykonując ocenę sensoryczną tych prób.

Na tej podstawie sformułowano 20 wniosków.

Praca zawiera 130 stron maszynopisu, 7 tabel, 20 rysunków i 157 pozycji bibliograficznych.

Z A Ł A C Z N I K I

T a b e l a 1/Z

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ PRÓB  
 DESTYLATU WINNEGO Z DODATKIEM WIÓRÓW DĘBOWYCH  
 W ILOŚCI 5,0-43,55 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>-1 tydzień w temperaturze 20°C

Lp	Dodatek wiór dębowych w cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>	Moc w % objętościo- wych	pH	Metanol w % obję- tościowych	z a w a r t o ś ć w g/dm <sup>3</sup>											ocena sensory- czna w pkt.		
					Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyższe alkohole	Furfuroł	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnia
1	5,0	71,76	5,24	0,055	0,332	0,174	0,848	0,168	0,147	2,60	0,002	0,350	0,041	0,018	0,009	2,50	2,50	2,50
2	10,0	71,76	5,24	0,055	0,332	0,174	0,848	0,168	0,147	2,60	0,002	0,353	0,043	0,018	0,009	2,50	2,50	2,50
3	12,0	71,75	5,25	0,055	0,332	0,174	0,850	0,167	0,148	2,61	0,002	0,354	0,046	0,020	0,009	2,50	2,50	2,50
4	16,0	71,75	5,22	0,055	0,336	0,176	0,861	0,168	0,150	2,61	0,002	0,368	0,047	0,020	0,010	2,52	2,54	2,53
5	21,42	71,75	5,22	0,055	0,336	0,176	0,861	0,169	0,150	2,61	0,002	0,369	0,046	0,020	0,010	2,52	2,54	2,53
6	28,55	71,74	5,22	0,055	0,336	0,176	0,860	0,169	0,150	2,61	0,002	0,370	0,048	0,020	0,010	2,53	2,53	2,53
7	43,55	71,73	5,22	0,055	0,336	0,177	0,861	0,170	0,150	2,61	0,002	0,370	0,048	0,020	0,010	2,53	2,53	2,53

T a b e l a 2/Z

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ PRÓB  
 DESTYLATU WINNEGO Z DODATKIEM WIÓRÓW DĘBOWYCH  
 W ILOŚCI 5,0-43,55 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> - 2 tygodnie w temperaturze 20°C

Lp	Dodatek wiórów dębowych w cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>	Moc w % objętości- wych	pH	Metanol w % objętościowych	z a w a r t o ś ć w g/dm <sup>3</sup>												ocena senso- ryczna w pkt.		
					Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyższe alkohole	Furfuroł	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnia	
1	5,0	71,75	5,20	0,055	0,335	0,174	0,846	0,168	0,146	2,60	0,002	0,360	0,040	0,018	0,009	2,50	2,50	2,50	
2	10,0	71,75	5,20	0,055	0,338	0,174	0,846	0,168	0,146	2,60	0,002	0,362	0,040	0,018	0,009	2,50	2,50	2,50	
3	12,0	71,70	5,22	0,055	0,339	0,174	0,850	0,168	0,146	2,60	0,002	0,369	0,040	0,019	0,009	2,50	2,50	2,50	
4	16,0	71,70	5,20	0,055	0,340	0,176	0,859	0,169	0,150	2,60	0,002	0,387	0,048	0,022	0,010	2,55	2,57	2,56	
5	21,42	71,70	5,20	0,055	0,341	0,176	0,859	0,169	0,151	2,60	0,002	0,386	0,050	0,023	0,010	2,54	2,55	2,54	
6	28,55	71,70	5,20	0,055	0,343	0,176	0,860	0,170	0,150	2,60	0,002	0,388	0,049	0,023	0,010	2,53	2,55	2,54	
7	43,55	71,70	5,20	0,055	0,346	0,176	0,860	0,169	0,150	2,60	0,002	0,388	0,050	0,023	0,010	2,54	2,54	2,54	

T a b e l a 3/Z

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ PRÓB  
 DESTYLATU WINNEGO Z DODATKIEM WIÓRÓW DĘBOWYCH  
 W ILOŚCI 5,0-43,55 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> - 4 tygodnie w temperaturze 20°C

Lp	Dodatek wiórów dębowych w cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>	Moc w % objętościowych	pH	Metanol w % objętościowych	zawartość w g/cm <sup>3</sup>											ocena senso- ryczna w pkt.		
					Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyższe alkohole	Furfurol	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnia
1	5,0	71,75	5,20	0,055	0,337	0,173	0,850	0,168	0,150	2,60	0,002	0,366	0,040	0,018	0,010	2,50	2,50	2,50
2	10,0	71,75	5,20	0,055	0,340	0,173	0,850	0,168	0,150	2,60	0,002	0,369	0,041	0,020	0,011	2,50	2,50	2,50
3	12,0	71,73	5,20	0,055	0,341	0,175	0,850	0,168	0,158	2,61	0,002	0,385	0,050	0,023	0,010	2,54	2,56	2,55
4	16,0	71,72	5,20	0,055	0,348	0,177	0,866	0,169	0,158	2,62	0,002	0,400	0,058	0,026	0,010	2,65	2,62	2,62
5	21,42	71,70	5,20	0,055	0,351	0,177	0,865	0,169	0,158	2,62	0,002	0,401	0,057	0,025	0,010	2,66	2,60	2,61
6	28,55	71,68	5,20	0,055	0,353	0,178	0,866	0,169	0,159	2,62	0,002	0,403	0,056	0,025	0,010	2,64	2,61	2,62
7	43,55	71,68	5,20	0,055	0,355	0,178	0,866	0,170	0,159	2,62	0,002	0,405	0,057	0,026	0,010	2,65	2,60	2,62

T a b e l a 4/Z

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORCZNEJ PRÓB  
 DESTYLATU WINNEGO Z DODATKIEM WIÓRÓW DĘBOWYCH  
 W ILOŚCI 5,0-43,55 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> - 8 tygodni w temperaturze 20°C

	Dodatek wiórów dębowych w cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>	Moc w % objętościowych	pH	Metanol w % objętościowych	z a w a r t o ś ć w g/cm <sup>3</sup>											ocena senso- ryczna w pkt.		
					Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyższe alkohole	Furfurol	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnia
1	5,0	71,70	5,20	0,055	0,342	0,173	0,850	0,166	0,152	2,61	0,002	0,365	0,042	0,018	0,010	2,60	2,65	2,62
2	10,0	71,70	5,19	0,055	0,354	0,174	0,850	0,166	0,155	2,62	0,002	0,370	0,045	0,020	0,016	2,60	2,65	2,62
3	12,0	71,70	5,19	0,055	0,364	0,176	0,855	0,166	0,160	2,62	0,002	0,390	0,052	0,024	0,018	2,64	2,67	2,65
4	16,0	71,68	5,05	0,055	0,390	0,180	0,870	0,167	0,161	2,62	0,002	0,442	0,062	0,030	0,025	2,68	2,74	2,71
5	21,42	71,68	5,05	0,055	0,390	0,181	0,871	0,167	0,162	2,62	0,002	0,423	0,064	0,030	0,026	2,68	2,70	2,69
6	28,55	71,68	5,05	0,055	0,390	0,181	0,871	0,167	0,152	2,62	0,002	0,422	0,063	0,031	0,026	2,68	2,70	2,70
7	43,55	71,68	5,05	0,055	0,391	0,180	0,872	0,168	0,162	2,62	0,002	0,425	0,063	0,031	0,026	2,59	2,70	2,70

T a b e l a 5/Z

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ PRÓB  
 DESTYLATU WINNEGO Z DODATKIEM WIÓRÓW DĘBOWYCH  
 W ILOŚCI 5,0-43,55 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> - 1 tydzień w temperaturze 45°C

	Dodatek wiórów dębowych w cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>	Moc w % objętościowych	pH	Metanol w % objętościowych	zawartość w g/dm <sup>3</sup>											ocena senso- ryczny w pkt.		
					Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyższe alkohole	Furfurol	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnia
1	5,0	71,70	5,05	0,055	0,360	0,160	0,882	0,170	0,175	2,58	0,002	0,362	0,043	0,030	0,010	3,14	3,20	3,17
2	10,0	71,65	5,00	0,055	0,368	0,165	0,892	0,169	0,180	2,60	0,002	0,401	0,047	0,035	0,011	3,18	3,23	3,19
3	12,0	71,65	5,00	0,055	0,375	0,170	0,910	0,170	0,189	2,61	0,002	0,481	0,049	0,038	0,013	3,18	3,24	3,19
4	16,0	71,65	5,00	0,054	0,380	0,171	0,940	0,171	0,191	2,61	0,002	0,485	0,060	0,044	0,016	3,22	3,30	3,26
5	21,42	71,65	4,98	0,054	0,421	0,169	0,970	0,181	0,175	2,62	0,002	0,497	0,060	0,040	0,020	3,22	3,28	3,25
6	28,55	71,64	4,95	0,054	0,449	0,172	0,981	0,187	0,176	2,63	0,002	0,507	0,065	0,041	0,019	3,21	3,30	3,26
7	43,55	71,64	4,95	0,054	0,465	0,180	0,992	0,193	0,180	2,63	0,003	0,543	0,066	0,044	0,020	3,21	3,30	3,26

T a b e l a 6/Z

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ PRÓB  
 DESTYLATU WINNEGO Z DODATKIEM WIÓRÓW DĘBOWYCH  
 W ILOŚCI 5,0-43,55 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> - 2 tygodnie w temperaturze 45°C

Lp	Dodetek wiórów dębowych w cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>	Moc w % objętościowych	pH	Metanol w % objętościowych	z a w a r t o ś ć w g/dm <sup>3</sup>											ocena senso- ryczna w pkt.		
					Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyższe alkohole	Furfurol	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnia
1	5,0	71,60	5,00	0,056	0,370	0,173	0,892	0,170	0,175	2,60	0,002	0,374	0,049	0,040	0,010	3,14	3,20	3,18
2	10,0	71,58	5,00	0,056	0,379	0,174	0,904	0,171	0,180	2,60	0,002	0,411	0,054	0,045	0,013	3,18	3,20	3,20
3	12,0	71,58	4,95	0,060	0,390	0,177	0,920	0,172	0,184	2,61	0,002	0,481	0,065	0,045	0,014	3,20	3,24	3,22
4	16,0	71,58	4,95	0,060	0,395	0,177	0,948	0,174	0,190	2,62	0,002	0,490	0,070	0,035	0,020	3,26	3,38	3,32
5	21,42	71,58	4,95	0,062	0,400	0,178	1,020	0,184	0,176	2,63	0,002	0,525	0,065	0,037	0,021	3,25	3,38	3,32
6	28,55	71,59	4,92	0,064	0,402	0,180	1,020	0,193	0,178	2,65	0,002	0,605	0,068	0,037	0,022	3,26	3,36	3,31
7	43,55	71,58	4,92	0,063	0,408	0,190	1,101	0,200	0,181	2,66	0,003	0,724	0,068	0,039	0,023	3,26	3,37	3,32



T a b e l a 7/2

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ PRÓB  
 DESTYLATU WINNEGO Z DODATKIEM WIÓRÓW DĘBOWYCH  
 W ILOŚCI 5,0-43,55 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> - 4 tygodnie w temperaturze 45°C

Lp	Dodatek wiórów dębowych w cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>	Moc w % objętościowych	pH	Mentanol w % objętościowych	zawartość w g/dm <sup>3</sup>											ocena sensoryczna w pkt.		
					Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyższe alkohole	Furfurol	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnia
1	5,0	71,50	4,85	0,055	0,396	0,188	0,907	0,172	0,180	2,60	0,002	0,378	0,054	0,041	0,010	3,15	3,30	3,22
2	10,0	71,40	4,85	0,057	0,401	0,194	0,906	0,172	0,188	2,61	0,002	0,460	0,057	0,055	0,016	3,28	3,32	3,30
3	12,0	71,40	4,80	0,056	0,414	0,197	0,928	0,173	0,190	2,61	0,002	0,497	0,080	0,079	0,017	3,30	3,34	3,32
4	16,0	71,50	4,82	0,054	0,428	0,198	0,980	0,174	0,196	2,61	0,002	0,509	0,085	0,090	0,020	3,45	3,45	3,45
5	21,42	71,48	4,80	0,054	0,429	0,185	1,046	0,184	0,178	2,62	0,003	0,569	0,086	0,092	0,021	3,45	3,46	3,45
6	28,55	71,46	4,80	0,054	0,431	0,189	1,049	0,196	0,179	2,62	0,003	0,591	0,088	0,098	0,024	3,42	3,48	3,45
7	43,55	71,47	4,80	0,053	0,439	0,194	1,036	0,201	0,186	2,63	0,003	0,646	0,091	0,106	0,029	3,43	3,49	3,46

T a b e l a 8/Z

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ PRÓB  
 DESTYLATU WINNEGO Z DODATKIEM WIÓRÓW DĘBOWYCH  
 W ILOŚCI 5,0-43,55 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> - 8 tygodni w temperaturze 45°C

Lp	Dodatek wiórów dębowych w cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>	Moc w % objętościowych	pH	Metanol w % objętościowych	z a w a r t o ś ć w g/dm <sup>3</sup>											ocena senso- ryczna w pkt.		
					Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyższe alkohole	Furfuroł	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ogólna średnia
1	5,0	71,36	4,90	0,055	0,421	0,190	0,935	0,172	0,185	2,60	0,002	0,435	0,059	0,051	0,025	3,30	3,45	3,34
2	10,0	71,38	4,90	0,058	0,435	0,222	0,995	0,174	0,191	2,60	0,002	0,519	0,106	0,095	0,061	3,35	3,52	3,43
3	12,0	71,40	4,82	0,055	0,455	0,228	1,061	0,175	0,209	2,60	0,002	0,649	0,127	0,113	0,091	3,45	3,60	3,50
4	16,0	71,40	4,80	0,054	0,490	0,230	1,080	0,182	0,211	2,62	0,002	0,769	0,159	0,145	0,124	3,72	3,94	3,83
5	21,42	71,40	4,80	0,054	0,499	0,219	1,089	0,195	0,180	2,63	0,003	0,791	0,126	0,146	0,122	3,70	3,88	3,79
6	28,55	71,36	4,75	0,054	0,492	0,219	1,096	0,196	0,181	2,63	0,003	1,022	0,131	0,146	0,119	3,70	3,82	3,79
7	43,55	71,36	4,75	0,054	0,494	0,219	1,079	0,201	0,197	2,64	0,003	1,101	0,135	0,147	0,122	3,70	3,89	3,80

T a b e l a 9/2

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ PRÓB DESTYLATU WINNEGO  
BEZ DODATKU WIÓRÓW DEBOWYCH /WYJŚCIOWEGO/ - 28 miesięcy w temperaturze 45<sup>0</sup>C  
PRÓBA K<sub>0</sub>

Rodzaj próby	Moc w % objętościowych	pH	Metanol w % objętościowych	z a w a r t o ś ć w g/dm <sup>3</sup>											ocena senso- ryczna w pkt.		
				Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyzeze alkohole	Furfurol	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnie
Próba destylatu wyjściowego K <sub>0</sub>	71,78	5,25	0,055	0,329	0,173	0,840	0,166	0,145	2,60	0,002	0,348	0,039	0,011	0,008	2,40	2,55	2,47
- po 1 miesiącu	71,77	5,25	0,055	0,330	0,173	0,845	0,167	0,145	2,60	0,002	0,348	0,039	0,011	0,009	2,42	2,50	2,48
- po 3 miesiącach	71,73	5,21	0,055	0,335	0,174	0,850	0,167	0,146	2,59	0,002	0,349	0,038	0,012	0,009	2,45	2,55	2,50
- po 5 miesiącach	71,68	5,15	0,050	0,340	0,176	0,861	0,172	0,146	2,59	0,002	0,350	0,034	0,013	0,009	2,45	2,50	2,47
- po 12 miesiącach	71,60	5,10	0,050	0,341	0,179	0,873	0,174	0,150	2,59	0,002	0,352	0,031	0,014	0,010	2,45	2,50	2,47
- po 24 miesiącach	71,46	4,95	0,050	0,346	0,180	0,878	0,180	0,153	2,58	0,002	0,357	0,030	0,014	0,011	2,45	2,50	2,47
- po 28 miesiącach	71,40	4,90	0,050	0,348	0,181	0,885	0,186	0,154	2,57	0,002	0,360	0,028	0,015	0,012	2,50	2,50	2,50

T a b e l a 10/Z

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ PRÓB DESTYLATU WINNEGO  
Z DODATKIEM WIÓRÓW DĘBOWYCH W ILOŚCI 5cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> - przechowywanej w  
temperaturze 20°C przez 28 miesięcy - PRÓBA K<sub>1</sub>

Rodzaj próby	Moc w % objętościowych	pH	Metanol w % objętościowych	z a w a r t o ś ć w g/dm <sup>3</sup>											ocena senso- ryczna w pkt.		
				Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyższe alkohole	Furfurol	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnia
Próba kontrolna K <sub>1</sub>																	
- po 1 miesiącu	71,75	5,21	0,055	0,337	0,173	0,862	0,172	0,150	2,60	0,002	0,365	0,040	0,018	0,012	2,50	2,70	2,60
- po 3 miesiącach	71,70	5,15	0,055	0,367	0,179	0,974	0,180	0,169	2,60	0,002	0,435	0,048	0,028	0,013	2,55	2,85	2,70
- po 5 miesiącach	71,65	5,10	0,055	0,389	0,184	1,009	0,186	0,172	2,60	0,002	0,475	0,054	0,044	0,015	2,65	2,90	2,78
- po 12 miesiącach	71,40	4,80	0,055	0,419	0,193	1,047	0,196	0,176	2,61	0,002	0,631	0,068	0,055	0,020	2,70	3,00	2,85
- po 28 miesiącach	71,00	4,55	0,052	0,452	0,219	1,148	0,205	0,192	2,64	0,002	0,820	0,092	0,073	0,030	3,10	3,10	3,10

T a b e l a 11/Z

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ PRÓBY DESTYLATU WINNEGO  
Z DODATKIEM WIÓRÓW DĘBOWYCH W ILOŚCI  $16\text{cm}^3/\text{dm}^3$  - przechowywanej  
w temperaturze  $20^\circ\text{C}$  przez 24 miesiące - PRÓBA  $K_2$

Rodzaj próby	Moc w % objętościowych	pH	Metanol w % objętościowych	Z a w a r t o ś ć w $\text{g}/\text{dm}^3$											ocena senso- ryczna w pkt.		
				Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyższe alkohole	Furfurol	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnia
Próba kontrolna $K_2$ - po 1 miesiącu	71,72	5,20	0,055	0,348	0,177	0,861	0,167	0,150	2,60	0,002	0,400	0,057	0,025	0,014	2,55	2,70	2,62
- po 3 miesiącach	71,54	5,10	0,055	0,398	0,185	0,884	0,168	0,151	2,60	0,002	0,481	0,062	0,041	0,037	2,60	2,85	2,72
- po 5 miesiącach	71,58	5,05	0,055	0,408	0,191	0,911	0,170	0,160	2,61	0,002	0,532	0,077	0,074	0,051	2,85	2,95	2,90
- po 12 miesiącach	71,39	4,75	0,053	0,420	0,206	1,084	0,173	0,164	2,64	0,002	0,709	0,103	0,096	0,084	3,10	3,40	3,25
- po 24 miesiącach	70,96	4,50	0,052	0,483	0,226	1,190	0,204	0,199	2,66	0,002	0,976	0,135	0,126	0,103	3,45	3,65	3,55

Tabela 12/Z

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ PRÓB DESTYLATU WINNEGO  
Z DODATKIEM WIDRÓW DEBOWYCH W ILOŚCI 16 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> - maderyzowanych  
o temperaturze 45°C

Rodzaj próby	Moc w % objętości- wych	pH	Metanol w % objętościowych	zawartość w g/dm <sup>3</sup>											ocena senso- ryczna w pkt.		
				Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyższe alkohole	Furfurol	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnia
2 tygodniowa maderyzacja - po 2 tygodniach	71,60	5,00	0,054	0,395	0,177	0,948	0,173	0,185	2,61	0,002	0,490	0,070	0,055	0,035	3,26	3,35	3,32
- po 1,5 miesiąca	71,20	4,90	0,054	0,416	0,182	0,985	0,185	0,199	2,61	0,002	0,586	0,117	0,089	0,057	3,45	3,60	3,52
- po 3,5 miesiącach	70,56	4,80	0,053	0,449	0,213	1,109	0,199	0,210	2,64	0,002	0,715	0,205	0,168	0,109	3,50	3,70	3,60
4 tygodniowa maderyzacja - po 1 miesiącu	71,50	4,85	0,054	0,428	0,198	0,950	0,174	0,197	2,61	0,002	0,499	0,075	0,090	0,039	3,40	3,50	3,45
- po 2 miesiącach	71,00	4,80	0,053	0,486	0,228	0,982	0,175	0,209	2,63	0,002	0,653	0,134	0,129	0,089	3,75	3,75	3,75
- po 4 miesiącach	70,20	4,65	0,053	0,590	0,249	1,119	0,191	0,248	2,65	0,002	0,891	0,236	0,173	0,106	3,94	3,92	3,91
6 tygodniowa maderyzacja - 1,5 miesiąca	71,45	4,82	0,052	0,450	0,205	0,980	0,177	0,210	2,62	0,002	0,514	0,124	0,122	0,050	3,60	3,80	3,70
- 2,5 miesiącach	71,00	4,60	0,052	0,529	0,229	1,107	0,178	0,226	2,64	0,002	0,848	0,191	0,145	0,099	3,80	3,95	3,87
- 4,5 miesiącach	70,06	4,45	0,050	0,639	0,308	1,180	0,198	0,257	2,65	0,002	0,929	0,241	0,178	0,114	4,20	4,30	4,25
11 tygodniowa maderyzacja - po 2,5 miesiącach	70,45	4,60	0,059	0,674	0,310	1,141	0,188	0,278	2,65	0,003	0,931	0,197	0,161	0,121	3,95	4,00	3,97
- po 3,5 miesiącach	70,12	4,45	0,050	0,882	0,407	1,182	0,192	0,283	2,66	0,003	1,168	0,236	0,199	0,136	4,05	4,20	4,12
- po 5,5 miesiącach	69,72	4,40	0,049	0,946	0,462	1,227	0,203	0,284	2,68	0,003	1,407	0,341	0,257	0,167	4,25	4,45	4,35

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ PRÓB DESTYLATU WINNEGO  
Z DODATKIEM WIORÓW DĘBOWYCH W ILOŚCI 16 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> - maderyzowanych  
w temperaturze 60°C

Rodzaj próby	Moc w % objętościowych	pH	Metanol w % objętościowych	zawartość w g/dm <sup>3</sup>											ocena sensoryczna w pkt.			
				Kwasowość ogólne	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyższe alkohole	Furfuroł	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnia	
1 dobowa	- po 1 dobie	70,96	4,85	0,055	0,340	0,173	0,892	0,170	0,158	2,60	0,002	0,405	0,040	0,034	0,019	2,50	2,55	2,52
	- po 1 miesiącu	70,48	4,65	0,055	0,365	0,175	0,960	0,184	0,171	2,61	0,002	0,486	0,081	0,048	0,024	2,62	2,78	2,70
	- po 3 miesiącach	70,30	4,42	0,054	0,438	0,201	1,071	0,198	0,196	2,62	0,002	0,711	0,199	0,104	0,056	2,80	2,96	2,88
3 dobowa	- po 3 dobach	70,80	4,80	0,055	0,350	0,173	0,896	0,176	0,161	2,60	0,002	0,418	0,046	0,035	0,019	2,48	2,62	2,55
	- po 1 miesiącu	70,44	4,47	0,055	0,402	0,182	0,995	0,179	0,172	2,61	0,002	0,495	0,078	0,041	0,025	2,55	2,76	2,65
7 dobowa	- po 3 miesiącach	70,25	4,42	0,053	0,560	0,217	1,083	0,184	0,179	2,62	0,002	0,716	0,199	0,110	0,063	2,80	3,05	2,92
	- po 7 dobach	70,50	4,71	0,055	0,425	0,186	0,941	0,178	0,162	2,61	0,002	0,495	0,072	0,090	0,029	2,56	2,99	2,77
16 dobowa	- po 1 miesiącu	70,30	4,58	0,054	0,480	0,246	1,006	0,180	0,172	2,61	0,002	0,601	0,118	0,120	0,058	2,70	3,00	2,85
	- po 3 miesiącach	70,20	4,41	0,054	0,584	0,305	1,160	0,191	0,180	2,62	0,003	0,795	0,217	0,158	0,098	2,90	3,25	3,07
	- po 14 dobach	70,35	4,68	0,055	0,450	0,209	0,968	0,179	0,169	2,64	0,003	0,510	0,127	0,120	0,061	2,40	3,15	2,78
16 dobowa	- po 1 miesiącu	70,05	4,55	0,054	0,539	0,280	1,122	0,184	0,177	2,65	0,003	0,717	0,199	0,141	0,074	2,60	3,20	2,90
	- po 3 miesiącach	69,90	4,40	0,053	0,628	0,335	1,203	0,192	0,188	2,68	0,003	0,900	0,286	0,169	0,098	2,72	3,15	2,94

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ PRÓB DESTYLATU WINNEGO  
Z DODATKIEM WIÓRÓW DEBOWYCH W ILOŚCI 16 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> - maderyzowanych  
w temperaturze 70°C

Rodzaj próby	Moc w % objętościowych	pH	Metanol w % objętościowych	zawartość w g/dm <sup>3</sup>											ocena sensoryczna w pkt.			
				Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyczeze alkohole	Furfuroł	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnia	
2 godz.	po 2 godzinach	70,94	4,80	0,055	0,353	0,176	0,943	0,175	0,162	2,62	0,002	0,450	0,078	0,062	0,019	2,82	3,10	2,95
	po 1 miesiącu	70,40	4,79	0,055	0,426	0,205	1,031	0,178	0,175	2,64	0,002	0,584	0,107	0,093	0,046	2,94	3,16	3,05
	po 3 miesiącach	69,98	4,73	0,050	0,494	0,217	1,105	0,181	0,179	2,66	0,002	0,789	0,217	0,138	0,097	3,09	3,26	3,17
6 godz.	po 6 godzinach	70,94	4,80	0,055	0,371	0,177	0,950	0,175	0,162	2,63	0,002	0,471	0,084	0,071	0,019	2,90	3,15	3,02
	po 1 miesiącu	70,41	4,76	0,055	0,432	0,206	1,061	0,178	0,178	2,64	0,002	0,590	0,103	0,097	0,049	2,95	3,18	3,04
12 godz.	po 3 miesiącach	69,97	4,72	0,050	0,508	0,224	1,106	0,182	0,180	2,66	0,002	0,808	0,230	0,157	0,098	3,20	3,25	3,22
	po 12 godzinach	70,88	4,80	0,054	0,392	0,180	1,030	0,176	0,162	2,65	0,002	0,486	0,089	0,078	0,026	2,55	3,10	2,85
	po 1 miesiącu	70,36	4,75	0,053	0,452	0,209	1,097	0,180	0,178	2,68	0,002	0,599	0,113	0,098	0,058	2,55	3,15	2,90
3 doby	po 3 miesiącach	69,95	4,82	0,053	0,511	0,229	1,205	0,182	0,180	2,69	0,002	0,833	0,242	0,161	0,109	2,70	3,20	2,95
	po 3 dobach	70,80	4,80	0,056	0,401	0,188	1,047	0,170	0,162	2,68	0,002	0,512	0,096	0,080	0,030	2,60	2,90	2,75
	po 1 miesiącu	70,36	4,68	0,054	0,512	0,240	1,099	0,186	0,179	2,70	0,002	0,703	0,121	0,109	0,062	2,62	2,96	2,79
	po 3 miesiącach	69,90	4,48	0,054	0,574	0,256	1,210	0,191	0,181	2,71	0,002	0,883	0,263	0,182	0,110	2,60	2,98	2,79



Tabela 15/2

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ PRÓB DESTYLATU WINNEGO  
Z DODATKIEM WIÓRÓW DEBOWYCH W ILOŚCI  $16 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  PODDANYCH DZIAŁANIU  
POLA MAGNETYCZNEGO o  $H=18000 \text{ A/m}$  w temperaturze  $20^\circ\text{C}$

Rodzaj próby	Moc w % objętościowych	pH	Metanol w % objętościowych	zawartość w $\text{g}/\text{dm}^3$											ocena sensoryczna w pkt.		
				Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyższe alkohole	Furfurol	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnia
18000 A/m 4 godziny - po 2 godzinach	71,65	5,05	0,055	0,333	0,173	0,846	0,169	0,147	2,60	0,002	0,352	0,043	0,019	0,008	2,65	2,74	2,69
18000 A/m 4 godziny - po 3 miesiącach	71,38	4,95	0,054	0,406	0,199	0,930	0,170	0,154	2,62	0,002	0,646	0,107	0,088	0,075	2,90	3,10	3,00
18000 A/m 4 godziny - po 3 godzinach	71,60	5,00	0,055	0,338	0,175	0,859	0,169	0,147	2,60	0,002	0,370	0,044	0,017	0,011	2,65	2,75	2,70
18000 A/m 4 godziny - po 3 miesiącach	71,31	4,80	0,054	0,408	0,199	0,955	0,174	0,158	2,62	0,002	0,674	0,110	0,089	0,079	2,95	3,15	3,02
18000 A/m 4 godziny - po 4 godzinach	71,60	4,95	0,055	0,367	0,180	0,879	0,170	0,148	2,60	0,002	0,482	0,046	0,029	0,021	2,95	3,25	3,10
18000 A/m 4 godziny - po 3 miesiącach	71,30	4,45	0,054	0,478	0,201	0,998	0,173	0,165	2,62	0,002	0,699	0,136	0,121	0,097	3,20	3,32	3,25

Tabela 16/Z

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ PRÓB DESTYLATU WINNEGO  
 Z DODATKIEM WIÓRÓW DĘBOWYCH W ILOŚCI 16 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> PODDAWANYCH DZIAŁANIU  
 ULTRADŹWIĘKÓW o cz.800 KHz w temperaturze 20°C

Rodzaj próby	Moc w % objętościowych	pH	Metanol w % objętościowych	zawartość w g/dm <sup>3</sup>										ocena sensoryczna w pkt.			
				Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyższe alkohole	Furfurol	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnia
10 minut po zakończeniu próby	71,18	4,90	0,055	0,367	0,182	0,892	0,170	0,147	2,60	0,002	0,441	0,060	0,030	0,024	2,74	2,82	2,78
10 minut po 1 miesiącu	70,60	4,61	0,055	0,405	0,189	0,990	0,171	0,151	2,59	0,002	0,586	0,080	0,051	0,041	2,86	2,96	2,92
10 minut po 3 miesiącach	70,21	4,45	0,054	0,425	0,196	1,017	0,182	0,164	2,59	0,002	0,802	0,100	0,090	0,067	3,18	3,26	3,22
3x10 minut po zakończeniu próby	71,20	4,80	0,055	0,380	0,183	0,897	0,173	0,148	2,60	0,002	0,448	0,070	0,039	0,028	3,05	3,15	3,10
3x10 minut po 1 miesiąc	70,38	4,42	0,055	0,407	0,184	0,996	0,175	0,152	2,59	0,002	0,599	0,101	0,065	0,052	3,25	3,32	3,28
3x10 minut po 3 miesiącach	70,00	4,35	0,054	0,456	0,208	1,087	0,188	0,164	2,59	0,002	0,829	0,113	0,099	0,083	3,45	3,60	3,52
4x10 minut po zakończeniu próby	71,20	4,81	0,055	0,380	0,183	0,906	0,183	0,150	2,59	0,002	0,449	0,070	0,034	0,024	2,45	2,40	2,42
4x10 minut po 1 miesiącu	70,26	4,50	0,054	0,406	0,188	0,997	0,184	0,155	2,59	0,002	0,500	0,100	0,068	0,046	2,50	2,40	2,45
4x10 minut po 3 miesiącach	69,40	4,31	0,051	0,455	0,209	1,090	0,211	0,165	2,59	0,002	0,841	0,115	0,100	0,090	2,60	2,55	2,57

Tabela 17/2

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ PRÓB DESTYLATU WINNEGO  
Z DODATKIEM WIÓRÓW DĘBOWYCH W ILOŚCI 16 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> PODDAWANYCH DZIAŁANIU  
FAL AKUSTYCZNYCH o częstotliwości 160 Hz w temperaturze 20°C

Rodzaj próby	Moc w % objętościowych	pH	Metanol w % objętościowych	z a w a r t o ś ć w g/dm <sup>3</sup>											ocena senso- ryczna w pkt.			
				Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyższe alkohole	Furfurol	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnia	
4 godziny	po zakończeniu próby	71,40	4,85	0,055	0,394	0,182	0,892	0,170	0,156	2,60	0,002	0,427	0,074	0,050	0,034	2,70	2,85	2,82
	po 3 miesiącach	71,08	4,60	0,054	0,421	0,202	0,941	0,174	0,160	2,61	0,002	0,523	0,098	0,090	0,059	2,95	3,05	3,00
6 godzin	po zakończeniu próby	71,40	4,85	0,055	0,395	0,183	0,940	0,170	0,158	2,61	0,002	0,429	0,077	0,050	0,040	2,95	3,10	3,02
	po 3 miesiącach	71,05	4,60	0,054	0,422	0,199	1,050	0,175	0,169	2,62	0,002	0,624	0,101	0,091	0,063	3,10	3,20	3,15

T a b e l a 18/Z

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ DESTYLATU WINNEGO  
Z DODATKIEM WIÓRÓW DĘBOWYCH W ILOŚCI 16 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> PODDANYCH  
DZIAŁANIU PROMIENI UV W temperaturze 20°C

Rodzaj próby	Moc w % objętościowych	pH	Metanol w % objętościowych	Z a w a r t o ś ć w g/dm <sup>3</sup>												ocena senso- ryczna w pkt.		
				Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyższe alkohole	Furfuroł	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnia	
15Wn/dm <sup>3</sup> 10 minut po zakończeniu naświetlania	70,58	4,84	0,050	0,349	0,184	0,874	0,179	0,167	2,48	0,002	0,408	0,050	0,026	0,021	2,72	2,95	2,83	
15Wn/dm <sup>3</sup> 30 minut po zakończeniu naświetlania	69,85	4,30	0,048	0,409	0,191	0,969	0,185	0,171	2,45	0,002	0,699	0,124	0,118	0,110	2,95	3,60	3,27	
30Wn/dm <sup>3</sup> 10 minut po zakończeniu naświetlania	70,35	4,65	0,050	0,382	0,187	0,896	0,182	0,169	2,47	0,002	0,407	0,050	0,024	0,020	2,85	3,18	3,01	
30Wn/dm <sup>3</sup> 30 minut po zakończeniu naświetlania	69,75	4,32	0,050	0,496	0,192	1,082	0,203	0,183	2,45	0,002	0,710	0,133	0,116	0,112	3,44	3,95	3,69	
45Wn/dm <sup>3</sup> 10 min. po zakończeniu naświetlania	70,35	4,60	0,050	0,387	0,191	0,895	0,199	0,170	2,45	0,002	0,410	0,051	0,022	0,020	2,60	2,85	2,72	
45Wn/dm <sup>3</sup> 3x10 min. po zakończeniu naświetlania	69,70	4,38	0,050	0,499	0,197	1,109	0,213	0,175	2,40	0,002	0,712	0,135	0,121	0,111	3,00	3,30	3,15	
90Wn/dm <sup>3</sup> 10 min. po zakończeniu naświetlania	70,30	4,70	0,050	0,386	0,195	0,881	0,207	0,171	2,38	0,003	0,409	0,051	0,023	0,021	2,60	2,70	2,65	
90Wn/dm <sup>3</sup> 3x20 min. po zakończeniu naświetlania	69,65	4,00	0,050	0,498	0,212	1,182	0,234	0,175	2,39	0,003	0,720	0,136	0,129	0,110	2,70	2,85	2,77	

T a b e l e 19/Z

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ PRÓB DESTYLATU WINNEGO  
Z DODATKIEM WIDRÓW DĘBOWYCH W ILOŚCI  $16 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  PODDANYCH DZIAŁANIU  
PROMIENI JONIZACYJNYCH GAMMA  $^{60}\text{Co}$  W TEMPERATURZE  $20^\circ\text{C}$

Rodzaj próby	Moc w % objętościowych	pH	Metanol w % objętościowych	Z a w a r t o ś ć w $\text{g}/\text{dm}^3$											ocena senso- ryczna w pkt.			
				Kwasowość ogólna	Kwasy lotna	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyższe alkohole	Furfural	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnia	
$1,05 \times 10^4$ w/kg	po zakończeniu działania	71,20	4,75	0,055	0,458	0,188	0,992	0,189	0,179	2,65	0,002	0,554	0,085	0,110	0,099	2,54	2,92	2,73
	po 3 miesiącach	70,88	4,30	0,055	0,526	0,202	1,021	0,202	0,201	2,70	0,002	1,131	0,125	0,130	0,107	3,55	3,63	3,60
$2,1 \times 10^4$ w/kg	po zakończeniu działania	71,10	4,60	0,055	0,482	0,189	1,014	0,191	0,186	2,67	0,002	0,555	0,087	0,110	0,090	2,62	2,96	2,79
	po 3 miesiącach	70,80	4,25	0,055	0,574	0,206	1,145	0,203	0,206	2,76	0,002	1,148	0,130	0,134	0,110	4,41	4,51	4,46
$3,15 \times 10^4$ w/kg	po zakończeniu działania	71,10	4,55	0,055	0,481	0,190	1,013	0,199	0,188	2,68	0,002	0,565	0,101	0,115	0,090	2,65	2,90	2,77
	po 3 miesiącach	70,70	4,20	0,055	0,566	0,212	1,130	0,212	0,206	2,74	0,003	1,148	0,145	0,134	0,110	3,91	4,05	3,98

Tabela 20/Z

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ PRÓB DESTYLATU WINNEGO  
Z DODATKIEM WIÓRÓW DĘBOWYCH W ILOŚCI 16cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> i 10% OCTU  
SPIRYTUSOWEGO w temperaturze 20<sup>o</sup> i 45<sup>o</sup>C

Rodzaj próby	Moc w % objętościowych	pH	Metanol w % objętościowych	zawartość w g/dm <sup>3</sup>												ocena sensoryczna w okt.		
				Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyszo alkoholo	Furfurol	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnia	
0,6cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> 20 <sup>o</sup> C	po 3 tygodniach	71,60	4,90	0,055	0,541	0,269	0,991	0,166	0,144	2,60	0,002	0,359	0,053	0,025	0,020	2,25	2,25	2,25
	po 3 miesiącach	71,00	4,70	0,054	0,692	0,294	1,096	0,172	0,141	2,58	0,002	0,714	0,208	0,139	0,101	2,30	2,41	2,35
0,6cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> 45 <sup>o</sup> C	po 3 tygodniach	71,40	4,90	0,054	0,511	0,280	0,995	0,165	0,145	2,58	0,002	0,480	0,075	0,041	0,026	2,27	2,25	2,26
	po 3 miesiącach	70,20	4,65	0,052	0,699	0,347	1,098	0,175	0,141	2,55	0,002	0,871	0,133	0,119	0,104	2,30	2,38	2,34
1,2cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> 20 <sup>o</sup> C	po 3 tygodniach	71,60	4,80	0,055	0,647	0,294	1,105	0,166	0,149	2,60	0,002	0,360	0,059	0,023	0,018	2,27	2,28	2,27
	po 3 miesiącach	71,05	4,45	0,054	0,904	0,357	1,293	0,174	0,142	2,56	0,003	0,717	0,216	0,159	0,102	2,28	2,30	2,29
1,2cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> 45 <sup>o</sup> C	po 3 tygodniach	71,50	4,80	0,055	0,670	0,296	1,120	0,167	0,145	2,56	0,002	0,468	0,074	0,085	0,020	2,24	2,26	2,25
	po 3 miesiącach	70,75	4,35	0,052	0,917	0,367	1,299	0,175	0,141	2,52	0,003	0,896	0,217	0,169	0,107	2,20	2,24	2,22

T a b e l a 21/Z

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ PRÓB DESTYLATU WINNEGO  
Z DODATKIEM WIÓRÓW DĘBOWYCH W ILOŚCI 16cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> MADERYZOWANYCH  
w temperaturze 45°C i ochładzanych okresowo do -4°C

Rodzaj próby	Moc w % objętościowych	pH	Metanol w % objętościowych	Z a w a r t o ś ć w g/dm <sup>3</sup>											Ocena senso- ryczna w pkt.			
				Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyższe alkohole	Furfurol	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnia	
2 tygodnie	po 2 tygodniach	71,56	4,95	0,050	0,402	0,162	0,981	0,179	0,166	2,60	0,002	0,495	0,065	0,056	0,018	3,60	3,40	3,38
	po 3,5 miesiącach	70,55	4,75	0,047	0,464	0,216	1,142	0,206	0,211	2,63	0,002	0,720	0,200	0,170	0,114	3,60	3,70	3,65
4 tygodnie	po 4 tygodniach	71,40	4,85	0,050	0,442	0,201	0,983	0,179	0,189	2,60	0,002	0,502	0,075	0,074	0,052	3,48	3,50	3,49
	po 4 miesiącach	70,54	4,65	0,048	0,601	0,255	1,149	0,206	0,250	2,63	0,002	0,896	0,228	0,175	0,108	3,95	3,98	3,96
6 tygodni	po 6 tygodniach	71,35	4,80	0,049	0,460	0,209	1,020	0,180	0,215	2,61	0,002	0,519	0,126	0,124	0,053	3,75	3,80	3,78
	po 4,5 miesiącach	70,30	4,50	0,048	0,651	0,305	1,202	0,203	0,260	2,64	0,002	0,939	0,237	0,180	0,116	4,21	4,35	4,29
14 tygodni	po 14 tygodniach	70,36	4,60	0,045	0,685	0,314	1,176	0,194	0,279	2,64	0,003	0,932	0,190	0,165	0,124	4,05	4,10	4,07
	po 6,5 miesiącach	70,10	4,45	0,049	0,976	0,477	1,177	0,205	0,291	2,67	0,003	1,421	0,335	0,265	0,171	4,30	4,46	4,38





T a b e l a 23/Z

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ PRÓB DESTYLATU WINNEGO  
Z DODATKIEM WIÓRÓW DĘBOWYCH W ILOŚCI 16 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> PODDANYCH 2-tygodniowej  
MADERYZACJI w temperaturze 45°C i okresowemu ochładzaniu do temperatury -4°C  
ORAZ DZIAŁANIU ULTRADŹWIĘKÓW o częstotliwości 800 KHz

Rodzaj próby	Moc w % objętościowych	pH	Metanol w % objętościowych	z a w a r t o ś ć w g/dm <sup>3</sup>											ocena senso- ryczna w pkt.			
				Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wyższe alkohole	Furfurol	Sucha masa	Garbniki	Związki redukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnia	
3x10 min. 10 minut	po 2 tygodniach	71,40	4,52	0,055	0,469	0,212	1,096	0,184	0,228	2,57	0,002	0,611	0,144	0,142	0,080	3,80	3,94	3,87
	po 3,5 miesiącach	71,04	4,48	0,056	0,688	0,302	1,262	0,201	0,269	2,56	0,002	0,980	0,246	0,195	0,129	4,30	4,45	4,37
3x10 min. 10 minut	po 2 tygodniach	71,35	4,50	0,055	0,490	0,236	1,114	0,136	0,229	2,56	0,002	0,654	0,181	0,159	0,096	3,80	3,96	3,88
	po 3,5 miesiącach	71,00	4,31	0,056	0,697	0,306	1,267	0,204	0,276	2,56	0,003	0,991	0,256	0,205	0,151	4,35	4,56	4,45

Tabela 24/Z

ŚREDNIE WYNIKI ANALIZ I OCENY SENSORYCZNEJ PRÓB DESTYLATU WINNEGO  
Z DODATKIEM WIÓRÓW DĘBOWYCH W ILOŚCI 16cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> PODDANYCH 2-tygodniowej  
MADERYZACJI w temperaturze 45°C DZIAŁANIU PROMIENI UV oraz z dodatkiem  
10% wody utlenionej

Rodzaj próby	Moc w % objętościowych	pH	Metanol w % objętościowych	z a w a r z o ś ć w g/dm <sup>3</sup>											ocena senso- ryczna w pkt.			
				Kwasowość ogólna	Kwasy lotne	Estry lotne	Aldehydy	Acetale	Wysze alkohole	Furfuroł	Sucho- maso	Gorbniki	Związki rodukujące	Cukry ogółem	Smak	Zapach	Ocena średnia	
15Wh/dm <sup>3</sup>	- po 2 tygodniach	71,40	4,62	0,057	0,461	0,215	1,126	0,139	0,232	2,55	0,002	0,589	0,140	0,145	0,075	3,55	3,75	3,65
	- po 3,5 miesiącach	71,00	4,58	0,058	0,599	0,320	1,278	0,206	0,269	2,54	0,002	0,970	0,247	0,184	0,101	4,20	4,30	4,25
30Wh/dm <sup>3</sup>	- po 2 tygodniach	71,40	4,50	0,050	0,479	0,218	1,148	0,190	0,241	2,54	0,002	0,595	0,150	0,147	0,079	3,60	3,66	3,73
	- po 3,5 miesiącach	71,00	4,41	0,057	0,628	0,315	1,239	0,210	0,271	2,51	0,002	0,979	0,249	0,191	0,121	4,32	4,40	4,36
30Wh/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - 0,3 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>	- po 2 tygodniach	71,24	4,45	0,054	0,471	0,227	1,155	0,188	0,249	2,55	0,002	0,625	0,149	0,138	0,078	3,75	3,85	3,80
	- po 3,5 miesiącach	70,85	4,20	0,053	0,665	0,317	1,226	0,214	0,272	2,54	0,002	0,981	0,255	0,193	0,124	4,45	4,55	4,50

T a b e l a 26/Z

ZMIANY POTENCJAŁU OKSYDACYJNO-REDUKCYJNEGO I POZIOMU  
rH W PRÓBACH DESTYLATU WINNEGO POD WPŁYWEM DZIAŁANIA  
NIEKTÓRYCH CZYNNIKÓW FIZYKO-CHEMICZNYCH

Lp	Rodzaj próby	Seria prób	po działaniu czynnika		po 3 miesiącach przechowywania	
			E <sub>h</sub> /mV/	rH	E <sub>h</sub> /mV/	rH
1	Próba K <sub>0</sub> po nastawieniu	K <sub>0</sub>	335	22,0	-	-
2	Próba K <sub>0</sub> po 28 miesiącach	K <sub>0</sub>	315	20,4	-	-
3	Próba K <sub>0</sub> po 24 miesiącach	K <sub>2</sub>	307	19,6	-	-
4	2-tygodniowa	III	330	21,4	315	20,4
5	4-tygodniowa	III	328	20,3	314	20,1
6	6-tygodniowa	III	320	20,2	310	19,2
7	14-tygodniowa	III	306	19,7	300	19,2
8	1 - dobowa	IV	325	20,9	320	19,8
9	3 - dobowa	IV	324	20,7	320	19,9
10	7 - dobowa	IV	321	20,5	310	19,5
11	14 - dobowa	IV	310	19,9	307	19,7
12	2 - godzinna	V	334	21,4	322	20,5
13	6 - godzinna	V	325	20,8	318	20,2
14	12 - godzinna	V	322	21,7	316	20,5
15	3 - dobowa	V	318	20,5	309	19,8
16	7 dni w tem. -50°C	VI	334	21,8	-	21,4
17	Pole magnetyczne 18000 A/m-4godz.	X	320	20,9	304	19,4
18	Ultradźwięki 800kHz 3x10 minut	XI	315	20,3	301	19,1
19	Fale akustyczne 160 Hz-4 godz.	XII	322	20,8	309	19,8
20	UV - 20 minut	VIII	321	20,3	304	19,2
21	UV + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	XX	307	19,5	293	18,2

T a b e l a 27/Z

ŚREDNIE WYNIKI OCENY SENSORYCZNEJ BADANEGO DESTYLATU  
WINNEGO, PODDAWANEGO DZIAŁANIU NIEKTÓRYCH CZYNNIKÓW  
FIZYKO-CHEMICZNYCH

Lp	Rodzaj próby	Ocena wydajnościowa z próby bezpo- średniej		Ocena wydajnościowa w/g Wüstenfelda		Średnia ocena sen- soryczna po 3 mie- siącach w punktach
		Smak	Zapach	Smak	Zapach	
1	Próba K <sub>0</sub>	1:1000	1:1200	1:1200	1:1500	2,47
2	Próba K <sub>1</sub> /po 28 miesiącach/	1:1200	1:1500	1:1500	1:2000	3,10
3	Próba K <sub>2</sub> /po 24 miesiącach/	1:1200	1:1750	1:1500	1:2000	3,55
4	2-tygodniowa /III seria/	1:1000	1:1500	1:1200	1:2000	3,60
5	14-tygodniowa /III seria/	1:1000	1:2600	1:1500	1:2500	4,35
6	7-dniowa w temp. -5°C /VI seria/	1:1000	1:1200	1:1200	1:1500	2,57
7	Promienie UV 30 Wh/dm <sup>3</sup> /seria XIII/	1:1500	1:1500	1:2000	1:2000	3,15
8	Promienie gamma <sup>60</sup> Co 2,1x10 <sup>4</sup> W/kg /seria XIV/	1:1500	1:2000	1:2000	1:3500	4,46
9	14-tygodniowa /seria XVI/	1:1500	1:2500	1:2000	1:3000	4,45
10	4-godzinna /seria XVII/	1:1200	1:2000	1:1500	1:2500	4,35
11	Ultradźwięki 3x10 minut /seria XVIII/	1:1500	1:2000	1:2500	1:3500	4,45
12	UV 30 Wh/dm <sup>3</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /seria XX/	1:1500	1:2000	1:3000	1:3500	4,50

ŚREDNIE WYNIKI OCENY WŁASNOŚCI SMAKOWO-ZAPACHOWYCH PRÓB DESTYLATU WINNEGO  
PRZEPROWADZONEJ PRZEZ KOMISJĘ ZNAKU JAKOŚCI JPF W WARSZAWIE

Rodzaj próby	Serie	Symbol próby	Ocena Komisji Znak			Średnia ocena zespołu
			smak	zapach	średnia	
1. Promienie gamma $^{60}\text{Co}$ 2,1x10 <sup>4</sup> W/kg-po działaniu czynnika	XIV	I-120	2,75	2,65	2,70	2,79
2. Promienie UV - 30 Wh/dm <sup>3</sup> /po naświetlaniu/	XIII	II-121	3,0	2,9	2,95	3,01
3. Fale akustyczne 160 Hz w czasie 4 godzin /po 3 miesiącach/	XII	III-122	2,85	3,1	2,97	3,0
4. Ultradźwięki 800kHz 4x10 min./po zakończeniu próby/	XI	IV-123	2,45	2,45	2,45	2,42
5. Pole magnetyczne H=18000A/m w czasie 2 godz./po zakończe- niu próby/	X	VI-62/125	2,6	2,7	2,65	2,69
6. Maderyzacja 2-tygodniowa w temp.70°C /3 miesiące/	V	VII-126	3,0	3,3	3,15	3,17
7. Pole magnetyczne H=18000A/m w czasie 4 godz./3 miesiące/	X	VIII-64/127	3,1	3,4	3,25	3,26
8. Maderyzacja 60°C 1-doba /po działaniu czynnika/	IV	IX-68/128	2,4	2,65	2,52	2,52
9. Promienie UV - 90 Wh/dm <sup>3</sup> /po 3 miesiącach/	XIII	X-71/129	2,75	2,75	2,75	2,77
10. Pole magnetyczne H=18000A/m w czasie 3 godz./po 3 miesiącach/	X	XI-130	2,9	3,1	3,0	3,02
11. Woda utleniona - 0,4 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> /po 3 miesiącach/	VI	XII-131	2,3	2,4	2,35	2,45
12. Fale akustyczne 160 Hz-6 godz. /3 miesiące/	XII	XIII-132	2,9	3,26	3,08	3,15
13. Maderyzacja 7-dobowa w temp.60°C /po 3 miesiącach/	IV	XIV-133	2,84	3,18	3,01	3,07
14. Maderyzacja 14-dobowa w temp.60°C /po 3 miesiącach/	IV	XV-134	2,9	3,0	2,95	2,94
15. Maderyzacja 12-godzinna w temp. 70°C /po 3 miesiącach/	V	XVI-135	2,74	2,8	2,77	2,95
16. Dodatek octu spirytusowego 1,2 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> w temp.45°C	XV	XVIII-65/138	2,0	2,0	2,0	2,22
17. Próba K <sub>0</sub> - po 28 miesiącach	K <sub>0</sub>	XIX 0/139	2,5	2,5	2,5	2,47
18. Próba K <sub>1</sub> - po 28 miesiącach	K <sub>1</sub>	próba kontrolna	3,1	3,1	3,1	3,1
19. Promienie UV - 15 Wh/dm <sup>3</sup> /po naświetlaniu/	XIII	XIX-139	2,9	2,78	2,84	2,83
20. Dodatek octu spirytusowego 1,2 cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> w temp.20°C	XV	XX-104/140	2,1	2,1	2,1	2,27
21. Promienie gamma $^{60}\text{Co}$ 3,15x10 <sup>4</sup> W/kg /po zakończeniu próby/	XIV	XXI-112/ 136	2,54	2,92	2,73	2,77