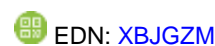




Научная статья
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)
УДК 663.3

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.003



ВЛИЯНИЕ БИОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФРУКТОВОГО СЫРЬЯ НА ПРОЦЕСС НОВООБРАЗОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Крикунова Людмила Николаевна¹, Ульянова Екатерина Владимировна²,
Трофимченко Владимир Александрович³, Ободеева Ольга Николаевна⁴

^{1, 2, 3, 4} Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности – филиал ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, Москва, Россия

¹ oltiv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7335-0453>

² k.uljanova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7112-1614>

³ oltiv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8856-9768>

⁴ Obodeeva.olga@yandex.ru <https://orcid.org/0000-0002-1068-4245>

Аннотация. Настоящая работа посвящена оценке влияния биохимического состава фруктового сырья на процессы новообразования летучих компонентов при дистилляции. В качестве объектов исследования использованы четыре образца фруктового косточкового сырья (абрикос, вишня, кизил, слива), образцы сброженной фруктовой мезги и фракции дистиллята. Биохимический состав фруктового сырья оценивали по содержанию сахаров, титруемых кислот, свободных аминокислот и пектиновых веществ. В образцах сброженной фруктовой мезги и фракциях дистиллята определяли объемную долю этилового спирта и массовую концентрацию основных летучих компонентов. Установлена положительная корреляционная зависимость между концентрацией пектиновых веществ в сырье и содержанием метанола в образцах сброженной мезги ($R = 0,892$). Выявлено максимальное содержание энантовых эфиров во фракциях, полученных при дистилляции сливовой мезги с исходной крепостью 10,1 % об. Установлено, что суммарное содержание этилацетата во фракциях дистиллята возрастает по сравнению с содержанием в исходной сброженной мезге в 1,7–2,0 раза, изоамилацетата – в 2,0–2,5 раза, энантовых эфиров – в 1,3–2,1 раза и высших спиртов – в 1,1–1,3 раза. Показано, что образование энантовых эфиров на стадии сбродивания фруктовой мезги зависит от содержания свободных аминокислот в исходном сырье, а их суммарная концентрация во фракциях дистиллята зависит от крепости сброженной мезги и возрастает независимо от вида исходного сырья, по сравнению с их содержанием в сброженной мезге. Также показано, что интенсивность процесса новообразования основных высших спиртов при дистилляции сброженной фруктовой мезги зависит от сбалансированности углеводного и азотного состава исходного сырья.

Ключевые слова: биохимический состав фруктового косточкового сырья, летучие компоненты, сброженная фруктовая мезга, дистилляция, фракции дистиллята, распределение летучих компонентов по фракциям, новообразование летучих компонентов, сложные эфиры, энантовые эфиры, высшие спирты.

Для цитирования: Крикунова Л. Н., Ульянова Е. В., Трофимченко В. А., Ободеева О. Н. Влияние биохимического состава фруктового сырья на процесс новообразования летучих компонентов при дистилляции // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 22–30. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.003. EDN: <https://elibrary.ru/XBJGZM>.

Original article

FRUIT RAW BIOCHEMICAL COMPOSITION INFLUENCE TO VOLATILE COMPONENTS FORMATION PROCESS DURING DISTILLATION

Ludmila N. Krikunova ¹, Ekaterina V. Ulyanova ²,
Vladimir A. Trofimchenko ³, Olga N. Obodeeva ⁴

^{1, 2, 3, 4} All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry - Branch of V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of RAS

¹ oltiv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7335-0453>

² k.uljanova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7112-1614>

³ oltiv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8856-9768>

⁴ Obodeeva.olga@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1068-4245>

Abstract. This work is devoted the raw materials biochemical composition influence assessing to the volatile components new formation processes during distillation. Four samples of fruit stone raw materials (apricot, cherry, dogwood, plum), samples of fermented pulp and distillate fractions were used as objects of study. The work purpose was to identify the raw materials biochemical composition characteristics influence to the volatile components new formation process during distillation. The biochemical composition of fruit raw materials was evaluated by the content of sugars, titrated acids, free amino acids and pectin substances. In the samples of fermented fruit pulp and distillate fractions, the volume fraction of ethyl alcohol and the mass concentration of the main volatile compounds were determined. A positive correlation was established between the concentration of pectin substances in the raw materials and the methanol content in the samples of fermented pulp ($R=0.892$). The maximum content of enantium esters in fractions obtained during the distillation of plum pulp with an initial strength of 10.1% vol. was revealed. It was found that the total content of ethyl acetate in distillate fractions increases in comparison with the content in the initial fermented pulp by 1.7-2.0 times, isoamyl acetate – by 2.0-2.5 times, enantium esters – by 1.3-2.1 times and higher alcohols – by 1.1-1.3 times. It is shown that the formation of enantium esters at the stage of fermentation of fruit pulp depends, inter alia, on the balance of the carbohydrate and nitrogen composition of the feedstock, and their total content in distillate fractions depends on the strength of the fermented pulp and increases regardless of the type of feedstock, compared with their content in the distilled pulp. It is also shown that the intensity of the process of neoplasm of the main higher alcohols during the distillation of fermented fruit pulp depends on the concentration of free amino acids in the feedstock.

Keywords: fruit stone raw materials biochemical composition, volatile components, fermented fruit pulp, distillation, distillate fractions, distribution balance of volatile components by fractions, new formation of volatile components, esters, enanthic esters, higher alcohols.

For citation: Krikunova, L. N., Ulyanova, E. V., Trofimchenko, V. A. & Obodeeva, O. N. (2023). Fruit raw biochemical composition influence to volatile components formation process during distillation. Polzunovskiy vestnik, (2), 22-30. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.003. EDN: <https://elibrary.ru/XBJGZM>.

ВВЕДЕНИЕ

Дистилляция является одним из важнейших технологических процессов, определяющих качество спиртных напитков из фруктового сырья [1]. Она представляет собой сложный физико-химический процесс, цель которого заключается в концентрировании этилового спирта с направленным регулированием состава летучих компонентов, формирующих качество конечного продукта. Условия перехода в ди-

стиллят летучих компонентов, образовавшихся на стадии сбраживания сырья, в том числе фруктового, зависят от многих факторов: от их растворимости в этиловом спирте и водно-спиртовых растворах различной концентрации, от взаимной растворимости, от значений коэффициентов испарения и ректификации. Последний зависит, как известно, от состава летучих компонентов и их содержания в перегоняемой среде.

Вопросам влияния отдельных факторов на процесс дистилляции посвящены работы как отечественных, так и зарубежных учёных [2–5]. Выявлено влияние способа дистилляции, особенностей аппаратного оформления процесса, режимов дистилляции на органолептические характеристики отдельных фракций, отбираемых в процессе дистилляции, и на их выход [6–7].

Как известно, в процессе дистилляции одновременно с распределением летучих компонентов исходного сброженного сырья протекают процессы новообразования [8–11]. Исходными веществами для процессов новообразования являются летучие и нелетучие компоненты сброженного сырья. В результате новообразования дистиллят обогащается разными группами летучих ароматизирующих компонентов, в том числе эфирами и альдегидами.

Среди эфиров, присутствующих в дистиллятах и влияющих на вкусо-ароматические характеристики спиртных напитков, выделяют низкомолекулярные (например, этилацетат и изоамилацетат) и высокомолекулярные (этилкапроат, этилкаприлат и этилкапрат). Предшественниками новообразования данных соединений на стадии дистилляции являются алифатические спирты и кислоты.

Среди альдегидов в дистиллятах из фруктового сырья [8, 11–14] присутствуют соединения, относящиеся как к классу ароматических, так и алифатических. Основным альдегидом дистиллятов, полученных при переработке фруктового сырья, является ацетальдегид. Данное соединение в ходе дистилляции может дополнительно образовываться в результате прямого окисления этилового спирта или через предварительные стадии дезаминирования и последующего декарбоксилирования такой аминокислоты, как аланин. Существует общее правило, что образование соответствующего альдегида происходит из аминокислоты, содержащей на один углеродный атом больше. В свою очередь, альдегиды могут окисляться до соответствующих карбоновых кислот. Например, в результате окисления ацетальдегида образуется уксусная кислота, которая в дальнейшем может вступать в реакцию этерификации с образованием этилацетата. Данные процессы являются конкурирующими и зависят от ряда причин.

К другим карбонильным соединениям относятся кетоны и карбоновые кислоты. Предшественниками образования первых являются вторичные спирты. Так, новообразование ацетона, основного кетона фрукто-

вых дистиллятов, происходит путём окисления изопропилового спирта.

Карбоновые кислоты на стадии дистилляции при температурном воздействии образуются в результате последовательных реакций окисления первичных спиртов, среди которых в количественном отношении после этанола преобладают метанол, 1-пропанол, изобутанол и изоамилол, и соответствующих альдегидов.

В целом анализ имеющихся в литературе данных показал, что факторы, влияющие на процесс дистилляции, изучены достаточно хорошо. Однако процессы новообразования летучих компонентов при дистилляции сброженной фруктовой мезги требуют проведения дополнительных исследований.

Цель настоящей работы – выявить влияние особенностей биохимического состава фруктового косточкового сырья на процесс новообразования летучих компонентов при дистилляции.

МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования в работе были использованы образцы фруктового косточкового сырья (абрикосы, вишня, кизил и слива), соответствующие образцы сброженной фруктовой мезги, а также полученные при их дистилляции фракции дистиллята: «головная» (Г.Ф.), «средняя» (С.Ф.) и «хвостовая» (Х.Ф.). Образцы данных видов сырья существенно различались по биохимическому составу: содержанию редуцирующих сахаров, титруемых кислот, свободных аминокислот, пектиновых веществ.

Исходное сырьё отделяли от косточек и подвергали дроблению. Перед внесением дрожжевой биомассы в измельченную плодую мякоть разбавляли умягченной водой в соотношении 1:1. Сбраживание проводили с использованием активных сухих дрожжей расы «SIHA Aktivhefe 3». Дрожжи вносили из расчета 3 млн дрожжевых клеток на 1 см³. Процесс сбраживания проводили при температуре 20–22 °С до содержания остаточных сахаров не более 3,0 г/дм³. Полученные образцы сброженной мезги подвергали дистилляции, которую проводили на установке прямой сгонки «Kothe Destillationstechnik» (Германия). Температура греющих паров составляла от 102 °С в начале дистилляции до 105 °С – в конце дистилляции. Давление греющих паров в процессе дистилляции поддерживали на уровне не более 1,2 мПа. Отбор головной фракции составлял от 0,1 до 0,3 % от объёма сброженной мезги, загруженного в куб установки, в зависимости от

ВЛИЯНИЕ БИОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФРУКТОВОГО СЫРЬЯ НА ПРОЦЕСС НОВООБРАЗОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ДИСТИЛЛЯЦИИ

вида используемых фруктов. Начало отбора хвостовой фракции проводили при достижении дистиллятом крепости 45–35 % об.

При оценке биохимического состава фруктового сырья в нём определяли массовую концентрацию сахаров по ГОСТ 13192-73, титруемых кислот по ГОСТ 32114-2013, величину *pH* – с помощью лабораторного рН-метра «pH 211» («HANNA Instruments», Германия) со специальным стеклянным рН-электродом HI 1048В, содержание свободных аминокислот – методом ВЭЖХ на приборе «Agilent Technologies 1200 Series» («Agilent», США). Содержание пектиновых веществ определяли кальций-пектатным методом [15].

В образцах сброженной мезги и фракциях дистиллята определяли объемную долю этилового спирта по ГОСТ 32095-2013, массовую концентрацию основных летучих компонентов определяли методом газовой хроматографии на приборе «Кристалл 5000.1» («Хроматек», Россия) с пламенно-ионизационным детектором.

Расчёт количества этилового спирта в пересчёте на безводный спирт (б.с.) и отдельных летучих компонентов (л.к.) проводили в пере-

счете на 10 кг сброженной мезги. Количество и выход этилового спирта и летучих компонентов в пересчёте на б.с. проводили с учётом объёма фракций и их крепости.

Для обработки экспериментальных данных использовали методы математической статистики в программном обеспечении Microsoft Excel 2016.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выявления влияния особенностей биохимического состава сырья на процесс новообразования летучих компонентов при дистилляции в образцах свежего косточкового сырья (абрикосы, вишня, кизил и слива) были определены основные показатели (таблица 1). Максимальная концентрация редуцирующих сахаров выявлена для образца сливы, а минимальная – для абрикоса. В широких пределах варьировалось содержание титруемых кислот (от 0,6 до 3,2 %), свободных аминокислот (от 0,5 до 3,2 %) и пектиновых веществ (от 0,4 до 0,9 %). Показатель активной кислотности (*pH*) коррелировал с концентрацией титруемых кислот.

Таблица 1 – Биохимический состав образцов фруктового косточкового сырья

Table 1 – Biochemical composition of samples of fruit stone raw materials

Наименование показателя	Концентрация, %			
	Абрикос	Вишня	Кизил	Слива
Сахара	10,4	12,5	12,1	17,6
Титруемые кислоты	1,8	1,4	2,4	0,6
Свободные аминокислоты	0,5	1,6	0,8	3,2
Пектиновые вещества	0,7	0,4	0,8	0,9
<i>pH</i>	3,1	3,1	2,5	4,0

После окончания спиртового брожения в образцах сброженной фруктовой мезги определили объемную долю этилового спирта. По крепости образцы сброженной мезги можно расположить в ряд по нарастанию значения показателя в следующем порядке: абрикос (5,9 % об.), кизил (6,9 % об.), вишня (7,2 % об.) и слива (10,1 % об.). Подтверждена линейная

зависимость между значениями крепости сброженного сусла и концентрацией сахаров в сырье с коэффициентом корреляции $R = 0,999$.

На следующем этапе работы был проведен сравнительный анализ содержания основных летучих компонентов (в пересчёте на б.с.) в образцах сброженной фруктовой мезги (табл. 2).

Таблица 2 – Состав летучих компонентов сброженной мезги в зависимости от биохимического состава фруктового косточкового сырья

Table 2 – Composition of volatile components of fermented pulp depending on the biochemical composition of fruit stone raw materials

Наименование летучих компонентов	Содержание летучего компонента, мг в 10 кг сброженной мезги в пересчете на б.с.			
	Абрикос	Вишня	Кизил	Слива
1	2	3	4	5
Ацетальдегид	179	314	392	514
Этилацетат	93	65	110	571
Изоамилацетат	3	2	6	22
Метанол	2850	1938	3082	4153
1-пропанол	644	1024	175	1556

Продолжение таблицы 2 / Table 2 cont.

1	2	3	4	5
Изобутанол	516	757	1116	1161
Изоамилол	965	1093	2536	2352
Этилкапроат	1	9	6	6
Этиллактат	15	9	20	12
Этилкаприлат	6	7	8	29
Этилкапрат	7	30	5	40
Фенилэтиловый спирт	62	142	222	82

Как видно из табличных данных, среди летучих компонентов всех видов сброженной мезги преобладает метанол, причем наибольшее его содержание (более 400 мг/кг сырья) было определено в сброженной мезге из сливы. При сравнении данных, приведенных в таблицах 1 и 2, отмечена положительная корреляционная зависимость между концентрацией пектиновых веществ в сырье и содержанием метанола в образцах сброженной мезги ($R = 0,892$).

Суммарное содержание основных высших спиртов в исследованных образцах фруктовой мезги варьировало в широких пределах. Наибольшее значение суммы высших спиртов выявлено для образца сброженной сливовой мезги, наименьшее – в абрикосовой, что коррелирует с содержанием сахаров и аминокислот в данных видах сырья.

Анализ суммарного содержания энантовых эфиров (этилкапроат + этилкаприлат + этилкапрат) в образцах сброженной мезги показал, что их концентрация коррелирует с содержанием свободных аминокислот в исходном сырье. Так, сброженная сливовая мезга имела максимальное содержание энантовых эфиров (75,0 мг/10 кг), а сброжен-

ная абрикосовая мезга – минимальное (14,0 мг/10 кг).

Образцы сброженной фруктовой мезги в ряду нарастания суммы массовых концентраций ацетальдегида и суммы энантовых эфиров можно расположить в следующем порядке: абрикос (19,3 мг/кг), вишня (36,0 мг/кг), кизил (41,1 мг/кг), слива (58,9 мг/кг). Учитывая близкие значения по содержанию данных компонентов в образцах сброженной мезги из вишни и кизила, а также близкие значения по её крепости (7,2 % об., 6,9 % об.), можно утверждать, что существует определенная зависимость между этими показателями. Это может быть обусловлено как окислением этилового спирта до ацетальдегида, так и образованием энантовых эфиров в результате реакции этерификации между этиловым спиртом и соответствующими жирными кислотами.

Для выявления влияния особенностей биохимического состава фруктового сырья, а также содержания основных летучих компонентов в сброженной мезге на процесс новообразования примесей при дистилляции был определен состав и содержание летучих компонентов в трёх фракциях дистиллята (таблицы 3–6).

Таблица 3 – Состав летучих компонентов в трёх фракциях дистиллята (головной, средней и хвостовой), полученных при переработке 10 кг сброженной сливовой мезги

Table 3 – Composition of volatile components in three distillate fractions (head, middle and tail) obtained by processing 10 kg of fermented plum pulp

Наименование показателя	Содержание л.к. в пересчете на б.с., мг				Σ во фракциях / содержание в мезге, %
	Г.Ф.	С.Ф.	Х.Ф.	Σ во фракциях	
Ацетальдегид	200	197	17	414	81
Этилацетат	757	223	5	985	173
Изоамилацетат	8	40	0	48	218
Метанол	532	3315	192	4039	97
1-пропанол	34	2021	5	2060	132
Изобутанол	112	1307	41	1460	126
Изоамилол	97	2805	17	2919	124
Этилкапроат	1	14	–	15	250
Этиллактат	0,2	1	1	2,2	18
Этилкаприлат	1	45	0,2	46,2	158
Этилкапрат	0,5	46	1	47,5	118
Фенилэтиловый спирт	0	1	2	3	4

ВЛИЯНИЕ БИОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФРУКТОВОГО СЫРЬЯ НА ПРОЦЕСС НОВООБРАЗОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Расчёт проведён с учётом содержания летучих компонентов во фракциях, полученных при переработке 10 кг сброженной фруктовой мезги.

Установлено, что в процессе дистилляции независимо от биохимического состава исходного фруктового сырья происходило новообразование ряда летучих компонентов.

Суммарное содержание эфиров во фракциях дистиллята возрастало независимо от вида используемого сырья по сравнению с их содержанием в образцах сброженной мезги. При этом содержание этилацетата возрастало в среднем в 1,7–2,0 раза, изоамилацетата – в 2,0–2,5, энантовых эфиров – в 1,3–2,1. Исключение составлял этиллактат, содержание которого снижалось. Также уста-

новлено, что при дистилляции образца сброженной мезги из кизила новообразование этилацетата было максимальным и составляло 199 % против исходного содержания в сброженной мезге. При дистилляции мезги из других видов фруктового косточкового сырья данное значение варьировалось в пределах 169–173 %. Это обусловлено разным содержанием уксусной кислоты в сброженном фруктовом сырье, так как она наряду с этиловым спиртом является предшественником образования этилацетата. Кроме того, этилацетат может образовываться в результате последовательных превращений ацетальдегида, суммарное содержание которого во фракциях дистиллята ниже, чем в исходной сброженной мезге.

Таблица 4 – Состав летучих компонентов в трёх фракциях дистиллята (головной, средней и хвостовой), полученных при переработке 10 кг сброженной абрикосовой мезги

Table 4 – Composition of volatile components in three distillate fractions (head, middle and tail) obtained by processing 10 kg of fermented apricot pulp

Наименование показателя	Содержание л.к. в пересчете на б.с., мг				Σ во фракциях / содержание в мезге, %
	Г.Ф.	С.Ф.	Х.Ф.	Σ во фракциях	
Ацетальдегид	132	38	1	171	96
Этилацетат	109	46	2	157	169
Изоамилацетат	2	5	–	7	250
Метанол	465	2121	356	2942	103
1-пропанол	46	616	33	695	108
Изобутанол	47	473	11	531	103
Изоамилол	92	884	55	1031	107
Этилкапроат	–	2	–	2	200
Этиллактат	–	2	4	6	40
Этилкаприлат	–	9	3	12	200
Этилкапрат	1	10	1	12	171
Фенилэтиловый спирт	–	2	8	10	16

Таблица 5 – Состав летучих компонентов в трёх фракциях дистиллята (головной, средней и хвостовой), полученных при переработке 10 кг сброженной вишнёвой мезги

Table 5 – Composition of volatile components in three distillate fractions (head, middle and tail) obtained by processing 10 kg of fermented cherry pulp

Наименование показателя	Содержание л.к. в пересчете на б.с., мг				Σ во фракциях / содержание в мезге, %
	Г.Ф.	С.Ф.	Х.Ф.	Σ во фракциях	
Ацетальдегид	177	81	2	260	83
Этилацетат	21	91	0,2	112,2	172
Изоамилацетат	1	3	–	4	200
Метанол	349	1600	70	2019	104
1-пропанол	12	1205	33	1250	122
Изобутанол	30	854	2	886	117
Изоамилол	49	1189	19	1257	115
Этилкапроат	0,2	12	–	12,2	136
Этиллактат	0,2	4	0,7	4,9	56
Этилкаприлат	2	9	–	11	157
Этилкапрат	2	33	2	37	123
Фенилэтиловый спирт	–	5	1	6	4

Таблица 6 – Состав летучих компонентов в трёх фракциях дистиллята (головной, средней и хвостовой), полученных при переработке 10 кг сброженной кизиловой мезги

Table 6 – Composition of volatile components in three distillate fractions (head, middle and tail) obtained by processing 10 kg of fermented dogwood pulp

Наименование показателя	Массовая концентрация л.к. в пересчете на б.с.			Σ во фракциях	Σ во фракциях / содержание в мезге, %
	Г.Ф.	С.Ф.	Х.Ф.		
Ацетальдегид	153	192	2	347	89
Этилацетат	182	37	–	219	199
Изоамилацетат	5	9	–	14	233
Метанол	698	2123	446	3267	106
1-пропанол	16	177	1	194	111
Изобутанол	144	1165	1	1310	117
Изоамилол	147	2583	15	2745	108
Этилкапроат	2	6	–	8	133
Этиллактат	–	1	5	6	30
Этилкаприлат	4	18	–	22	275
Этилкапрат	1	5	1	7	140
Фенилэтиловый спирт	–	7	20	27	12

Выявлено, что содержание энантовых эфиров во фракциях дистиллята зависело от крепости сброженной мезги. Максимальное содержание данных компонентов установлено во фракциях, полученных при перегонке сливовой мезги с исходной крепостью 10,1 % об. Как было показано ранее (табл. 1), использованная партия сливового сырья характеризовалась наиболее полноценным биохимическим составом (высоким содержанием сахаров и свободных аминокислот). Вероятно, при сбраживании сливовой мезги с относительно более высоким содержанием азотистых соединений проходило большее накопление дрожжевой биомассы, чем в случае сбраживания мезги из других фруктов. Ранее установлено [9], что дрожжи содержат энантовые эфиры. При термическом воздействии на сброженную фруктовую мезгу, содержащую дрожжевую биомассу, происходит высвобождение энантовых эфиров. Кроме того, известно, что основными веществами, из которых также образуются энантовые эфиры, являются соответствующие жирные кислоты и этиловый спирт. Также следует учитывать, что процесс этерификации зависит от концентрации исходных компонентов, температуры и кислотности реакционной смеси. Реакция этерификации является обратимой реакцией. При повышении концентрации этилового спирта в процессе перегонки, происходящем при нагреве сброженной фруктовой мезги, равновесие сдвигается в сторону образования продукта реакции, в том числе энантовых эфиров. Максимальной концентрацией этилового спирта характеризуются головная и средняя фракции, именно в них

накапливается основная часть образующихся энантовых эфиров (таблицы 3–6). Как было отмечено ранее, в отличие от других сложных эфиров, содержание этиллактата в процессе дистилляции снижалось независимо от используемого вида косточкового сырья. Выявленный факт может быть связан с разложением данного летучего соединения либо его переходом в барду.

Важным при оценке качества фруктовых дистиллятов является контроль содержания метанола в продукте. Метанол является высокотоксичным спиртом, его токсичность превышает токсичность этанола в $4,7 \times 10^3$ раз. Предельно допустимые концентрации метанола в спиртных напитках из плодового сырья в странах Европейского Союза варьируют от 10 до 13,5 г/дм³ в пересчёте на б.с. и зависят от вида сырья. В Российской Федерации максимально допустимым является содержание метанола во фруктовом (плодовом) дистилляте 2 г/дм³, а в плодовой водке не более 3,5 г/л б.с. Полученные экспериментальные данные показали, что в процессе дистилляции сброженной фруктовой мезги из косточкового сырья практически не происходит новообразование метанола. Вместе с тем, абсолютное содержание метанола во фракциях дистиллята, как и в сброженной мезге, зависит от состава исходного сырья, в частности содержания пектиновых веществ и их качественных характеристик. Отмечено, что в средней фракции, которая и представляет собой фруктовый (плодовый) дистиллят, содержание метанола составляло от 69 до 83 % от исходного содержания в сброженной фруктовой мезге.

ВЛИЯНИЕ БИОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФРУКТОВОГО СЫРЬЯ НА ПРОЦЕСС НОВООБРАЗОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Среди ароматобразующих компонентов фруктовых (плодовых) дистиллятов в количественном отношении преобладают высшие спирты. Установлено, что в процессе дистилляции происходит их новообразование. Максимальное накопление высших спиртов было отмечено при дистилляции сброженной фруктовой мезги из сливы, характеризовавшейся максимальным содержанием аминокислот (таблица 1). В этом случае содержание изобутанола возросло на 26 %, изоамилола – на 24 %, 1-пропанола – на 32 %. Известно, что высшие спирты на стадии дистилляции могут образовываться в результате протекания различных реакций, в том числе реакций дезаминирования и декарбоксилирования аминокислот, а также деэтерификации соответствующих эфиров. Предшественниками образования высших спиртов являются: 1-пропанола – треонин, изобутанола – глицин, аланин, валин; изоамилола – глутаминовая кислота, аланин, валин и лейцин. Причём синтез 1-пропанола из треонина происходит через стадию образования α -аминомасляной кислоты. Механизм образования изобутилового спирта из глицина следующий: вначале глицин превращается в аланин, а последний – в валин, который образует изобутанол. Изоамиловый спирт образуется из глутаминовой кислоты по следующей схеме: глутаминовая кислота \rightarrow аланин \rightarrow валин \rightarrow лейцин \rightarrow изопентанол. Перечисленные аминокислоты, кроме аланина, содержались в исходном косточковом сырье в незначительных количествах. Однако в составе белков дрожжевых клеток, как известно, эти аминокислоты являются основными. В процессе дистилляции при тепловом воздействии на дрожжевую биомассу идёт процесс деструкции белков с образованием свободных аминокислот. Данный процесс может влиять на интенсивность новообразования высших спиртов. Как было отмечено выше, сливовое сырьё является наиболее полноценным с позиции углеводного и азотного питания для развития и размножения дрожжей. Проведённый расчёт показал, что процесс новообразования высших спиртов при дистилляции сброженной сливовой мезги характеризуется максимальным значением показателя «процентное отношение суммарного содержания компонента в трёх фракциях к его содержанию в сброженной мезге».

ВЫВОДЫ

В результате выполненных исследований научно обосновано влияние особенностей биохимического состава фруктового ко-

сточкового сырья на процесс новообразования летучих компонентов при дистилляции.

Установлено, что суммарное содержание этилацетата во фракциях дистиллята возрастает по сравнению с содержанием в исходной сброженной мезге в 1,7–2,0 раза, изоамилацетата – в 2,0–2,5 раза, энантовых эфиров – в 1,3–2,1 раза и высших спиртов – в 1,1–1,3 раза.

Показано, что на процесс образования энантовых эфиров на стадии сбраживания фруктовой мезги оказывает влияние содержание свободных аминокислот в исходном сырье, а их суммарная концентрация во фракциях дистиллята зависит от крепости сброженной мезги и повышается по сравнению с их содержанием в сброженной мезге, независимо от вида исходного сырья.

Показано, что интенсивность процесса новообразования основных высших спиртов (1-пропанола, изобутанола и изоамилола) при дистилляции сброженной фруктовой мезги зависит от сбалансированности углеводного и азотного состава исходного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Научные аспекты производства крепких спиртных напитков из плодового сырья / Л. А. Оганесянц [и др.] // Виноделие и виноградарство. 2012. № 1. С. 18–19.
2. Spaho N. Distillation techniques in the fruit spirits production. Distillation – innovative applications and modeling. 2017. doi 10.5772/66774.
3. Effects of distillation cut on the distribution of higher alcohols and esters in brandy produced from three plum varieties / N. Spaho [et al.] // J. Inst. Brew. 2013. V. 119. P. 48–56. doi 10.1002/jib.62.
4. Heller D., Einfalt D. Reproducibility of fruit spirit distillation processes // Beverages. 2022. V. 8. 20. doi 10.3390/beverages8020020.
5. Регулирование концентрации метанола в дистилляте из кизила / Е. В. Дубинина [и др.] // Пиво и напитки. 2020. № 4. С. 21–24. doi 10.24411/2072-9650-2020-10039.
6. A comprehensive characterization of volatile profiles of plum brandies using gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry / M. Filatova [et al.] // LWT-Food Science and Technology. 2022. V. 167. 113864. doi 10.1016/j.lwt.2022.113864.
7. Aroma profile design of wine spirits: multi-objective optimization using response surface methodology / P. Matias-Guiu [et al.] // Food Chemistry. 2018. V. 245. P. 1087–1097. doi 10.1016/j.foodchem.2017.11.062.
8. Динамика распределения летучих компонентов при дистилляции вишневой мезги / Л. А. Оганесянц [и др.] // Виноделие и виноградарство. 2016. № 2. С. 9–13.

9. Скурихин И. М. Химия коньяка и бренди. – М. : ДелиПринт, 2005. 296 с.
10. Мартыненко Э. Я. Технология коньяка. – Симферополь: «Таврида», 2003. 320 с.
11. Оганесянц Л. А., Лорян Г. В. Летучие компоненты шелковичных дистиллятов // Виноделие и виноградарство. 2015. № 2. С. 17–20.
12. The identification of volatile aroma compounds from local fruit based spirits using a headspace solid-phase microextraction technique coupled with the gas chromatography-mass spectrometry / D. Cvetković [et al.] // *Advanced Technologies*. 2020. V. 9. № 2. P. 19–28. doi: 10.5937/savteh2002019C.
13. Volatile fingerprinting of the plum brandies produced from different fruit varieties / O. Vyviurska [et al.] // *J Food Sci Technol*. 2017. V. 54. P. 4284–4301. doi 10.1007/s13197-017-2900-5.
14. Aromatic compounds of brandies produced from three apricot varieties cultured in Serbia / V. S. Puškaš [et al.] // *Journal on Processing and Energy in Agriculture*. 2017. V. 21. № 2. P. 101–103. doi 10.5937/JPEA1702101P
15. Донченко Л. В. Технология пектина и пектинопродуктов. М. : Дели. 2000. 255 с.

Информация об авторах

Крикунова Л.Н. – д. т. н., профессор, ведущий научный сотрудник.

Ульянова Е.В. – к. х. н., младший научный сотрудник.

Трофимченко В.А. – к. т. н., научный сотрудник.

Ободеева О.Н. – младший научный сотрудник.

REFERENCES

1. Oganesyants, L.A., Reitblat, B.B., Peschan-skaya, V.A. & Dubinina, E.V. (2012). Scientific aspects of ardent spirits production from fruit raw materials. *Winemaking and Viticulture*, (1), 18-19. (In Russ.).
2. Spaho, N. (2017). Distillation techniques in the fruit spirits production. Distillation - innovative applications and modeling. Doi: 10.5772/66774.
3. Spaho, N., Dürr, P., Grba, S., Velagić-Habul, E. & Blesić, M. (2013). Effects of distillation cut on the distribution of higher alcohols and esters in brandy produced from three plum varieties. *J. Inst. Brew.*, (119), 48-56. Doi: 10.1002/jib.62.
4. Heller, D. & Einfalt, D. (2022). Reproducibility of fruit spirit distillation processes. *Beverages*, (8), 20. Doi: 10.3390/beverages8020020.
5. Dubinina, E.V., Trofimchenko, V.A., Zakharov, M.A. & Zakharova, V.A. (2020). Regulation of the methanol concentration in distillate from cornel fruits.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 15.02.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.

The article was received by the editorial board on 15 Feb 2023; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.

Beer and drinks, (4), 21-24. (In Russ.). Doi: 10.24411/2072-9650-2020-10039.

6. Filatova, M., Bchynska, K., Hajslova, J. & Stupak, M. (2022). A comprehensive characterization of volatile profiles of plum brandies using gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry. *LWT-Food Science and Technology*, (167), 113864. Doi: 10.1016/j.lwt.2022.113864.

7. Matias-Guiu, P., Rodríguez-Bencomo, J.J., Pérez-Correa, J.R. & López, F. (2018). Aroma profile design of wine spirits: multi-objective optimization using response surface methodology. *Food chemistry*, (245), 1087-1097. Doi: 10.1016/j.foodchem.2017.11.062.

8. Oganesyants, L.A., Krikunova, L.N., Dubinina, E.V. & Alieva, G.A. (2016). Dynamics of distribution of the volatile components at distillation of the cherry pulp. *Winemaking and viticulture*, (2), 9-13. (In Russ.).

9. Skurikhin, I.M. (2005). *Chemistry of cognac and brandy*. Moscow: DeLiprint. (In Russ.).

10. Martynenko, E.Y. (2003). *Cognac technology*. Simferopol: Tavrida. (In Russ.).

11. Oganesyants, L.A. & Loryan, G.V. (2015). Volatile components of alkaline distillates. *Winemaking and viticulture*, (2), 17-20. (In Russ.).

12. Cvetković, D., Stojilković, P., Zvezdanović, J., Stanojević, J., Stanojević, L. & Karabegović, I. (2020). The identification of volatile aroma compounds from local fruit based spirits using a headspace solid-phase microextraction technique coupled with the gas chromatography-mass spectrometry. *Advanced Technologies*, (9), 19-28. Doi: 10.5937/savteh2002019C.

13. Vyviurska, O., Matura, F., Furdíková, K. & Špánik, I. (2017). Volatile fingerprinting of the plum brandies produced from different fruit varieties. *Journal of food science and technology*, 54(13), 4284-4301. Doi: 10.1007/s13197-017-2900-5.

14. Puškaš, V., Miljić, U.D., Vučurović, V.M. & Muzalevski, A.B. (2017). Aromatic compounds of brandies produced from three apricot varieties cultured in Serbia. *Journal on Processing and Energy in Agriculture*, 21(2), 101-103. Doi: 10.5937/JPEA1702101P.

15. Donchenko, L.V. (2000). *Технология пектина и пектинопродуктов*. Moscow: Deli. (In Russ.).

Information about the authors

Krikunova L.N. - Doctor of Technical Sciences, Professor, Leading Researcher.

Uljanova E.V. - Candidate of Chemical sciences, Junior Researcher.

Trofimchenko V.A. - Candidate of Technical Sciences, Researcher.

Obodeeva O.N. - Junior Researcher.