



Научная статья
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)
УДК663.3

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.03.006

 EDN: AJYZLU

ТРАНСФОРМАЦИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ПЛОДОВЫХ ВОДОК ПРИ ХРАНЕНИИ

Людмила Николаевна Крикунова¹, Елена Васильевна Дубинина²,
Екатерина Владимировна Ульянова³, Ольга Николаевна Ободеева⁴

^{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 elena-vd@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8364-9539>

³ k.uljanova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7112-1614>

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

Аннотация. Настоящая работа посвящена изучению процессов химической трансформации компонентов плодовых водок при хранении. В качестве объектов исследования использованы образцы абрикосовой, сливовой, кизиловой и вишнёвой водок. В исследованных образцах содержание основных летучих компонентов определяли методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором, а содержание дополнительных – методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС). Показано, что в процессе длительного хранения основные летучие компоненты плодовых водок подвергаются трансформации, при которой происходит снижение концентраций ацетальдегида (на 50–60 %), метанола (на 7–15 %) и основных высших спиртов (на 20–30 %), а содержание этилацетата возрастает. Кроме того, установлено, что величина соотношения «1-пропанол/изобутанол+изоамилол» не меняется в процессе хранения и, следовательно, может быть использована в качестве одного из идентификационных критериев. Также показано, что бензальдегид, бензиловый спирт и линалоол присутствуют только в свежеприготовленных плодовых водках, в то время, как октаналь диэтилацеталь (продукт взаимодействия октилового альдегида с этанолом), напротив, обнаруживается в образцах после их хранения.

Ключевые слова: фруктовое косточковое сырьё, плодовые водки, летучие компоненты, идентификационные показатели, трансформация летучих компонентов при хранении.

Для цитирования: Трансформация летучих компонентов плодовых водок при хранении / Л.Н. Крикунова [и др.]. // Ползуновский вестник. 2023. № 3. С. 47–52. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.03.006. EDN: <https://elibrary.ru/AJYZLU>.

Original article

TRANSFORMATION OF VOLATILE COMPONENTS OF FRUIT BRANDY DURING STORAGE

Ludmila N. Krikunova¹, Elena V. Dubinina², Ekaterina V. Ulianova³,
Olga N. Obodeeva⁴

^{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 elena-vd@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8364-9539>

³ k.uljanova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7112-1614>

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

© Крикунова Л. Н., Дубинина Е. В., Ульянова Е. В., Ободеева О. Н., 2023

Abstract. This work is devoted to the study of the processes of chemical transformation of the components of fruit brandy during storage. Samples of apricot, plum, Cornelian cherry and cherry brandy were used as objects of research. In the studied samples, the content of the main volatile components was determined by gas chromatography with a flame ionization detector, and the content of additional components was determined by gas chromatography in combination with a mass spectrometric detector (GC-MS). It is shown that during long-term storage, the main volatile components of fruit brandy undergo transformation, in which the concentrations of acetaldehyde (by 50-60%), methanol (by 7-15%) and the main higher alcohols (by 20-30%) decrease, and the content of ethyl acetate increases. In addition, it was found that the value of the ratio "1-propanol/isobutanol + Isoamyl alcohol" does not change during storage and, therefore, can be used as one of the identification criteria. It is also shown that benzaldehyde, benzyl alcohol and linalool are present only in freshly processed fruit brandy, while octanol diethyl acetal (the product of the interaction of octyl aldehyde with ethanol), on the contrary, is found in samples after their storage.

Keywords: fruit stone raw materials, fruit brandy, volatile components, identification indicators, transformation of volatile components during storage.

For citation: Krikunova, L.N., Dubinina, E.V., Ulianova, E.V. & Obodeeva, O.N. (2023). Transformation of volatile components of fruit brandy during storage. *Polzunovskiy vestnik*, (3), 47-52. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.03.006. <https://elibrary.ru/AJYZLU>.

ВВЕДЕНИЕ

Качество и сохранение в течение длительного времени заявленных потребительских свойств спиртных напитков, как известно, определяется рядом факторов, среди которых важную роль отводят химическому составу компонентов купажа [1]. В состав купажа плодовых водок, как правило, входят фруктовый (плодовый) дистиллят и умягченная вода, иногда сахарный сироп и редко сахарный колер [2]. Особенность плодовых водок, в отличие от водок, производимых на основе этилового спирта-ректификата, заключается в присутствии в дистилляте большого количества летучих компонентов в значительных концентрациях, которые при смешивании с водой могут взаимодействовать с её компонентами. Кроме того, плодовые водки из различных видов фруктового сырья существенно различаются между собой как по химическому составу, так и по органолептическим характеристикам [3]. Прежде всего, эти различия обусловлены особенностями биохимического состава используемых фруктов [4]. Кроме основных компонентов биохимического состава сырья, таких как сахара, титруемые кислоты, а также пектиновые и фенольные вещества, на органолептические характеристики конечного продукта в значительной степени влияют ароматобразующие вещества. Обобщенные данные литературных источников [4–7] позволили сформировать представление об основных первичных ароматобразующих летучих компонентах, присутствующих в отдельных видах фруктового косточкового сырья. Данные вещества

относятся к шести классам – это карбонильные соединения (высококипящие альдегиды и кетоны), сложные эфиры высших спиртов и карбоновых кислот, высшие и ароматические спирты, лактоны, терпены и летучие фенолы.

При хранении плодовых водок перечисленные соединения могут подвергаться трансформации, что может отразиться на потребительских свойствах готовой продукции. Этот тезис особенно важен в связи с тем, что производитель обычно устанавливает неограниченный срок годности плодовых водок. В соответствии с Техническим регламентом Таможенного союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» сроком годности является период времени, в течение которого пищевая продукция должна полностью соответствовать предъявляемым к ней требованиям безопасности, установленным данным техническим регламентом и (или) техническими регламентами Таможенного союза на отдельные виды пищевой продукции, а также сохранять свои потребительские свойства, заявленные в маркировке. По истечении данного срока пищевая продукция признаётся непригодной для использования по назначению.

Вместе с тем до настоящего времени отсутствуют необходимые комплексные исследования, позволяющие выявить химические изменения основных ароматобразующих компонентов плодовых водок из косточкового сырья при хранении. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение изменений основных летучих компонентов и дополнительных ароматобразующих соединений, происходящих при хранении плодовых водок.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследований являлись опытные образцы плодовых водок из абрикоса, вишни, кизила и сливы, выработанные на базе ВНИИПБиВП – до закладки на хранение (исходные образцы) и хранившиеся в течение трёх лет в вентилируемом помещении без воздействия прямого солнечного света при температуре 15–20 °С (образцы после хранения). Дополнительно были изучены изменения, происходящие при шестимесячном хранении образцов вишнёвой и сливовой водок. В работе использовали метод газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором для количественного определения концентраций основных летучих компонентов и метод ГХ-МС для качественного определения дополнительных ароматобразующих соединений [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы был проведён сравнительный анализ содержания основных летучих компонентов (в пересчёте на б.с.) в образцах различных видов плодовых водок до хранения и после трёх лет хранения (таблица 1). Установлено, что в процессе длительного хранения всех исследованных образцов плодовых водок происходит снижение суммарной концентрации основных летучих компонентов в среднем на 20–35 %.

Также установлено, что концентрация ацетальдегида в течение трёх лет хранения уменьшается на 50–60 %. Ранее польские учёные [9] отмечали при исследовании трансформаций, происходящих при кратковременном хранении сливовых дистиллятов с разным содержанием этилового спирта (от 40 до 70 % об.), снижение концентрации ацетальдегида, что, по данным авторов, может происходить за счёт взаимодействия ацетальдегида с этиловым спиртом или другими спиртами с образованием ацеталей. Кроме того, уменьшение концентрации ацетальдегида при хранении может быть обусловлено его окислением до уксусной кислоты.

Как известно, к сложным эфирам, участвующим в формировании ароматического профиля плодовых водок относят этилацетат, изоамилацетат, этилкапроат, этилкаприлат, этикапрат и другие. Концентрации сложных эфиров при хранении плодовых водок обычно увеличиваются [9] за счёт их образования в результате реакции этерификации из соответствующих кислот и спиртов. Известно, что скорость реакции этерификации зависит от строения карбоновых кислот и спиртов. Для одной и той же кислоты скорость этерификации с первичными спиртами в два

раза выше, чем со вторичными, и во много раз выше, чем с третичными, что зависит от пространственного расположения радикалов («пространственные затруднения»). Кроме того, скорость реакции падает при переходе от низших спиртов к высшим. Чем выше кислотные свойства кислоты и спирта, тем легче соединения вступают в реакцию этерификации. Этим можно объяснить преимущественное образование этилацетата в исследованных образцах по сравнению с высшими эфирами (таблица 1).

Важным показателем при оценке качества плодовых водок является содержание метанола в продукте. Метанол является высокотоксичным спиртом, его токсичность превышает токсичность этанола в $4,7 \times 10^3$ раз. Предельно допустимые концентрации метанола во фруктовых спиртных напитках в странах Европейского Союза варьируются от 10 до $13,5 \text{ г/дм}^3$ в пересчёте на б.с. и зависят от вида сырья. В Российской Федерации максимально допустимым является содержание метанола в плодовых водках $3,5 \text{ г/дм}^3$ безводного спирта. Авторы работы [8] при изучении динамики изменения содержания метанола в образцах сливовых дистиллятов установили, что концентрация данного летучего компонента практически не меняется в течение кратковременного хранения (8 недель) и не зависит от температуры хранения. Вместе с тем, полученные нами результаты показали, что при длительном хранении происходит снижение содержания метанола на 7–15 %. Среди ароматобразующих компонентов плодовых водок в количественном отношении преобладают высшие спирты. Установлено, что при хранении в течение трёх лет концентрация высших спиртов (1-пропанола, изобутанола и изоамилола) уменьшается в среднем на 20–30 %. Снижение содержания метанола и высших спиртов в исследованных образцах плодовых водок, скорее всего, является результатом реакций между спиртами и кислотами, а также между спиртами и альдегидами, приводящими к образованию сложных эфиров и ацеталей соответственно. Как было показано ранее, величина соотношения «1-пропанол/изобутанол+изоамилол» для абрикосовой водки находится в пределах 0,45–0,52, вишнёвой – 0,59–0,64, кизиловой – 0,02–0,04 и сливовой – 0,48–0,50 [10]. Данные, представленные в таблице 1, показали, что, несмотря на снижение концентраций данных спиртов во всех видах плодовых водок при хранении, указанные соотношения остаются практически неизменными, что позволяет дифференцировать используемое фруктовое сырьё (абрикос/слива; вишня; кизил).

Таблица 1 – Влияние хранения на изменение содержания основных летучих компонентов в разных видах плодовых водок

Table 1 – The effect of storage on the change in the content of the main volatile components in different types of fruit brandy

Показатель	Содержание летучих компонентов, мг/дм ³ б.с.							
	Абрикосовая		Вишнёвая		Кизиловая		Сливовая	
	исх.	хран.	исх.	хран.	исх.	хран.	исх.	хран.
Ацетальдегид	70	27	138	74	105	52	216	91
Этилацетат	84	108	155	172	59	71	244	323
Метанол	3892	3637	2722	2495	3876	3310	4040	3522
1-пропанол	1130	949	2050	1431	281	199	2315	1681
Изобутанол	868	642	1453	952	1852	1432	1432	1051
Изоамилол	1622	1225	2022	1332	4107	3113	3074	2303
Сумма летучих компонентов* (без метанола)	3826	3007	5921	4088	6467	5006	7340	5504
1-пропанол/изобутанол+изоамилол	0,48	0,51	0,59	0,63	0,05	0,04	0,51	0,50

*В таблице указаны не все идентифицированные летучие компоненты

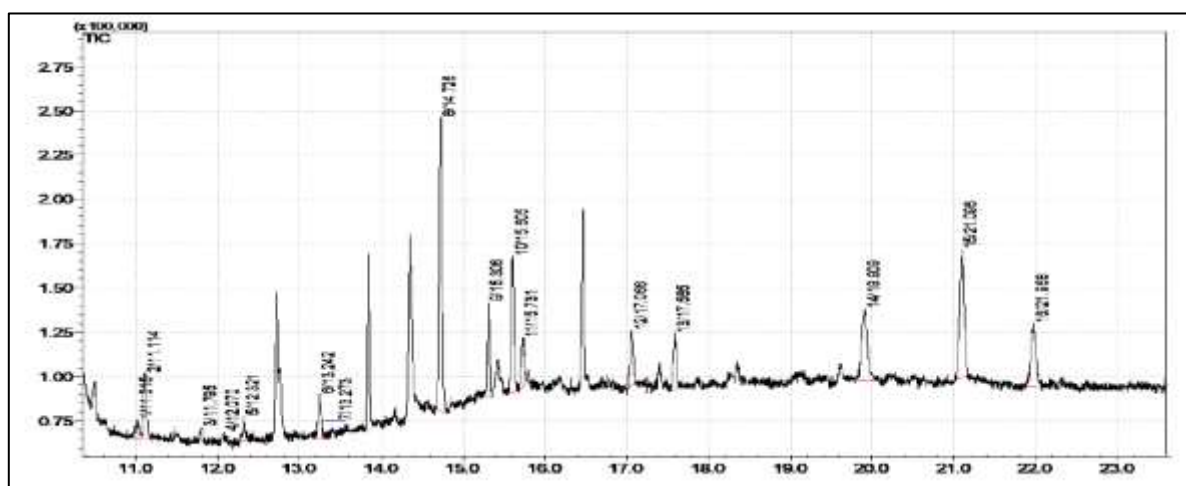


Рисунок 1 – Хроматограмма исходного образца плодовой водки: 1 – пентанол-1; 2 – изобутиленовый спирт; 3 – 1,1,3-триэтоксипропан; 4 – 1,3-бутандиол; 5 – 1-бutoкси-2-метилбутен-2; 6 – 3-этоксипропанол-1; 7 – 3-гексен-1-ол; 8 – фурфурол; 9 – линалоол; 10 – бензальдегид; 11 – 2-метилпропановая кислота; 12 – 2-метилбутановая кислота; 13 – α -терпинеол; 14 – гептановая кислота

Figure 1 – Chromatogram of the initial sample of fruit vodka: 1 - pentanol-1; 2 - isobutenyl alcohol; 3 - 1,1,3-triethoxypropane; 4 - 1,3-butanediol; 5 - 1-butoxy-2-methylbutene-2; 6 - 3-ethoxypropanol-1; 7 - 3-hexene-1-ol; 8 - furfural; 9 - linalool; 10 - benzaldehyde; 11 - 2-methylpropanoic acid; 12 - 2-methylbutanoic acid; 13 - α -terpineol; 14 - heptanoic acid

В исследованных образцах, независимо от срока хранения, были выявлены ранее нами неидентифицированные, ароматобразующие компоненты с вероятностью совпадения библиотечного и полученного масс-спектров для следующих веществ: пентанол-1 (85–91 %), изобутиленовый спирт (91–94 %), 3-гексен-1-ол (78–94%), 2-метилпропановая кислота (77–93 %). В свежеприготовленной плодовой водке, в том числе, в отличие от выдержанной в течение 6 месяцев, идентифицированы такие летучие компоненты, как бензальдегид, бензиловый спирт и линалоол. Снижение концентраций первых двух компо-

нентов ниже их пределов обнаружения может быть объяснено последовательным превращением бензилового спирта сначала в бензальдегид с последующим окислением до бензойной кислоты, которая затем, вступая в реакцию этерификации с этиловым спиртом, образует этиловый эфир бензойной кислоты. Последний регистрируется на хроматограмме образца плодовой водки после хранения (рис. 2). Снижение концентрации линалоола, относящегося к терпеноидам, может быть связано с его превращением в гераниол с дальнейшим протеканием окислительных реакций.

Следует обратить внимание на образование октаналь диэтилацеталь в плодовой водке, хранившейся в течение 6-ти месяцев. Согласно литературным данным [8], различные диацетали, прежде всего ацетальдегида

диацеталь, накапливаются именно в процессе хранения плодовых водок. Они образуются в результате взаимодействия различных альдегидов с этиловым спиртом.

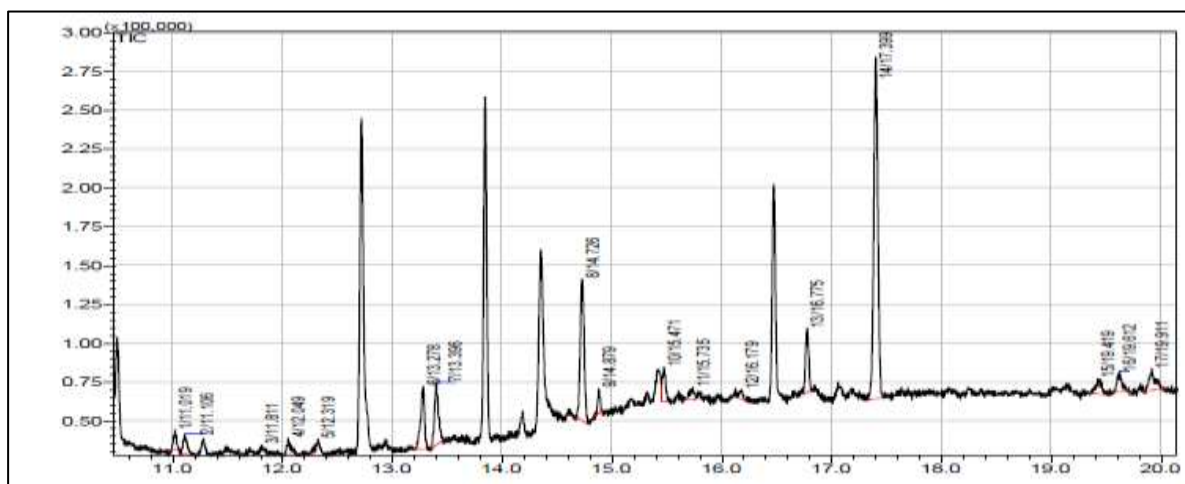


Рисунок 2 – Хроматограмма образца плодовой водки после хранения в течение 6 месяцев: 1 – пентанол-1; 2 – изобутиленовый спирт; 3 – 1,1,3-триэтоксипропан; 4 – пентилметоксиацетат; 5 – 3-метилпентанол; 6 – 3-гексен-1-ол; 7 – нонаналь; 8 – фурфурол; 9 – 1,1-диэтоксоктан (октаналь диэтилацеталь); 10 – октанол-1; 11 – 2-метилпропановая кислота; 12 – 5-метилфурфурол; 13 – нонанол-1; 14 – этиловый эфир бензойной кислоты; 15 – метиловый эфир салициловой кислоты; 16 – этиловый эфир тридекановой кислоты; 17 – n-гептановая кислота

Figure 2 – Chromatogram of a sample of fruit vodka after storage for 6 months: 1 - pentanol-1; 2 - isobutenyl alcohol; 3 - 1,1,3-triethoxypropane; 4 - pentylmethoxyacetate; 5 - 3-methylpentanol; 6 - 3-hexene-1-ol; 7 - nonanal; 8 - furfural; 9 - 1,1-diethoxyoctan (octanal diethylacetal); 10 - octanol-1; 11 - 2-methylpropanoic acid; 12 - 5-methylfurfural; 13 - nonanol-1; 14 - ethyl ether of benzoic acid; 15 - methyl ether of salicylic acid; 16 - ethyl ether of tridecanoic acid; 17 - n-heptanoic acid

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований установлено, что в процессе длительного хранения основные летучие компоненты плодовых водок подвергаются трансформации, при которой происходит снижение концентраций ацетальдегида, метанола и основных высших спиртов, а содержание этилацетата возрастает. Предложены объяснения выявленных процессов.

Установлено, что величина показателя «1-пропанол/изобутанол+изоамилол» не меняется в процессе хранения, что позволяет его использовать в качестве одного из идентификационных критериев.

Установлено, что бензальдегид, бензиловый спирт и линалоол идентифицируются только в свежеприготовленных плодовых водках, в то время как октаналь диэтилацеталь, напротив, обнаруживается в образцах после их хранения.

Полученные результаты дают основания для продолжения исследований в данном направлении с целью получения более детальных данных, в том числе изучить динамику трансформации как основных летучих компонентов, так и дополнительных ароматизующих веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оганесянц А.Л., Хуршудян С.А. Актуальные аспекты обеспечения качества алкогольной продукции России // Пиво и напитки. 2015. № 5. С. 12–14.
2. Оганесянц Л.А., Панасюк А.Л., Рейтлат Б.Б. Теория и практика плодового виноделия. М. : Промышленно-консалтинговая группа «Развитие», 2011. 396 с.
3. Качественный и количественный состав летучих компонентов плодовых водок / Л.А. Оганесянц [и др.] // Виноделие и виноградарство. 2013. № 6. С. 22–24.
4. Научно-практические аспекты биохимического состава сырья для производства фруктовых

дистиллятов / Л.Н. Крикунова [и др.] // Пищевые системы. 2022. Т. 5. № 2. С. 121–131. doi: 10.21323/2618-9771-2022-5-2-121-131.

5. Научные аспекты разработки идентификационных критериев дистиллятов из фруктового сырья / Дубинина Е.В. [и др.] // Техника и технология пищевых производств. 2021. Т. 51. № 3. С. 480–491. Doi: 10.21603/2074-9414-2021-3-480-491.

6. Magdas D.A., David M., Berghian-Grosan C. Fruit spirits fingerprint pointed out through artificial intelligence and FT-Raman spectroscopy. *Food Control*, 2022, vol. 133, Part B. 108630. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108630>.

7. Popović B.T., Mitrović O.V., Leposavić A.P., Paunović S.A., Jevremović D.R., Nikićević N.J., Tešević V.V. Chemical and sensory characterization of plum spirits obtained from cultivar Čačanska Rodna and its parent cultivars. *J. Serb. Chem. Soc.*, 2019, vol. 84, no. 12, pp. 1381-1390. DOI: 10.2298/JSC190307061P.

8. 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.

9. Róžański M., Pielech-Przybylska K., Balcerek M. Influence of alcohol content and storage conditions on the physicochemical stability of spirit drinks // *Foods*. 2020. V. 9. № 9. 1264. doi: 10.3390/foods9091264.

10. Дополнительные идентификационные показатели спиртных напитков из косточкового фруктового сырья / Дубинина Е.В. [и др.] // Пищевая промышленность. 2022. № 9. С. 40–43. doi: 10.52653/PPI.2022.9.9.008.

Информация об авторах

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

Е. В. Дубинина – к. т. н., ведущий научный сотрудник.

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

О. Н. Ободеева – младший научный сотрудник.

REFERENCES

1. Oganesyanc, A.L. & Hurshudyan, S.A. (2015). Actual aspects of the alcohol products quality in Russia. *Beer and beverages*, (5), 12-14. (In Russ.).

2. Oganesyanc, L.A., Panasyuk, A.L. & Rejtlat, B.B. (2011). Theory and practice of fruit

winemaking. Moscow: Promyshlenno-konsaltingovaya gruppa «Razvitie». (In Russ.).

3. Oganesyanc, L.A., Peschanskaya, V.A., Osipova, V.P., Dubinina, E.V. & Alieva, G.A. (2013). Qualitative and quantitative composition of the volatile components of fruit vodkas. *Wine-making and viticulture*, (6), 22-24. (In Russ.).

4. Krikunova, L.N., Dubinina, E.V., Uljanova, E.V., Moiseeva, A.A. & Tomgorova, S.M. (2022). Scientific and practical aspects of assessing the biochemical composition of raw materials for the production of fruit distillates. *Food systems*, 5(2), 121-131. (In Russ.). DOI: 10.21323/2618-9771-2022-5-2-121-131

5. Dubinina, E.V., Krikunova, L.N., Peschanskaya, V.A. & Trishkaneva, M.V. (2021). Scientific Aspects of Identification Criteria for Fruit Distillates. *Food Processing: Techniques and Technology*, 51(3), 480-491. (In Russ.). DOI:10.21603/2074-9414-2021-3-480-491.

6. Magdas, D.A., David, M. & Berghian-Grosan, C. (2022). Fruit spirits fingerprint pointed out through artificial intelligence and FT-Raman spectroscopy. *Food Control*, 133 (B), 108630. DOI: 10.1016/j.foodcont.2021.108630.

7. Popović, B.T., Mitrović, O.V., Leposavić, A.P., Paunović, S.A., Jevremović, D.R., Nikićević, N.J. & Tešević, V.V. (2019). Chemical and sensory characterization of plum spirits obtained from cultivar Čačanska Rodna and its parent cultivars. *J. Serb. Chem. Soc.*, 84(12), 1381-1390. DOI: 10.2298/JSC190307061P.

8. 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(2), 19-28. doi: 10.5937/savteh2002019C.

9. Róžański, M., Pielech-Przybylska, K. & Balcerek, M. (2020). Influence of alcohol content and storage conditions on the physicochemical stability of spirit drinks. *Foods*, 9(9), 1264. doi: 10.3390/foods9091264.

10. Dubinina, E.V., Krikunova, L.N., Trofimchenko, V.A. & Obodeeva, O.N. (2022). Additional identification indicators of alcoholic beverages from stone fruit raw materials. *Food processing Industry*, (9), 40-43. (In Russ.). doi: 10.52653/PPI.2022.9.9.008.

Information about the authors

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

E.V. Dubinina - Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher.

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

O. N. Obodeeva - Junior Researcher.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 28.03.2023; одобрена после рецензирования 13.08.2023; принята к публикации 11.09.2023.

The article was received by the editorial board on 28 Mar 2023; approved after editing on 13 Aug 2023; accepted for publication on 11 Sep 2023.