

УДК 663.31

ББК 36.87

А 23

Агеева Наталья Михайловна, доктор технических наук, профессор, заведующая лабораторией стабилизации, химии и микробиологии вина ГНУ Северо-Кавказский зональный НИИ садоводства и виноградарства Россельхозакадемии, т.: (8612)2525877;

Аванесьянц Рафаил Вартанович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник ГНУ Северо-Кавказский зональный НИИ садоводства и виноградарства Россельхоз-академии, т.: (8612)2525877;

Блягоз Аслан Русланович, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии, машин и оборудования пищевых производств технологического факультета ФГБОУ ВПО «Майкопский государственный технологический университет»;

Бойко Ирина Евгеньевна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии, машин и оборудования пищевых производств технологического факультета ФГБОУ ВПО «Майкопский государственный технологический университет», т.: (8772)571284.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ ПРИМЕСЕЙ РАЗЛИЧНЫХ ФРАКЦИЙ КАЛЬВАДОСНЫХ СПИРТОВ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕГОНКИ ЯБЛОЧНЫХ ВИНМАТЕРИАЛОВ
(рецензирована)

Исследован состав летучих примесей головных, средних и хвостовых фракций, образующихся при перегонке яблочных сброженных соков (яблочных виноматериалов). Показано, что состав фракций обуславливается сортовыми особенностями яблок, использованных для производства яблочных виноматериалов.

Ключевые слова: яблоки, головные, средние и хвостовые фракции, кальвадосный спирт, альдегиды, высшие спирты, фенилэтанол.

Ageeva Natalia Michailovna, Doctor of Technical Sciences, professor, head of the Laboratory of stabilization, chemistry and microbiology of wine of SSI of the North-Caucasian Zonal Research Institute of Horticulture and Viticulture of RAAS, tel.: (8612) 2525877;

Avanesyants Raphael Vartanovich, Candidate of Technical Sciences, senior researcher of the North-Caucasian Zonal Research Institute of Horticulture and Viticulture of RAAS, tel.: (8612) 2525877;

Blyagoz Aslan Ruslanovich, Candidate of Technical Sciences, assistant professor of the Department of Technology, Machinery and Equipment of Food Production of the Technological Faculty of FSBEI HPE "Maikop State Technological University";

Boiko Irina Eugenjevna, Candidate of Technical Sciences, assistant professor of the Department of Technology, Machinery and Equipment of Food Production of the Technological Faculty of FSBEI HPE "Maikop State Technological University", tel.: (8772) 571 284.

INVESTIGATION OF VOLATILE ADMIXTURES OF VARIOUS FRACTIONS OF APPLE BRANDIES DURING APPLE WINESTOCK DISTILLATION
(reviewed)

The composition of the volatile impurities of upper, middle and lower fractions produced by the distillation of fermented apple juice (apple wine) has been investigated. It's been shown that the composition of the fractions is determined by the varieties of apples used for apple wine.

Keywords: apples, upper, middle and lower fractions, apple brandy, aldehydes, higher alcohols, phenylethanol.

Сброженные яблочные соки (яблочные виноматериалы), полученные с использованием расы дрожжей «Универсальная», подвергнуты фракционной перегонке на аппарате шарантского типа. Полученные головные, хвостовые и средние фракции подвергнуты анализу с целью установления концентраций летучих примесей.

Среднюю фракцию отбирали при объемной доле этилового спирта от 62 до 65 % об. Суммарный состав летучих компонентов в средней фракции кальвадосного спирта приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Состав летучих примесей средней фракцияблочных спиртов, полученных путем перегонки сброженных соков из различных сортов яблок

Наименование компонентов	Массовая концентрация летучих примесей, мг/дм ³				
	Айдаред	Джонатан	Кальвиль	Корей	Мильтош
Альдегиды	47,27	37,8	64,7	30,56	83,39
Сложные эфиры	546,15	926,5	249,8	392,8	728,8
Этилацеталь	16,5	10,0	10,3	4,1	8,4
Метанол	790,7	925,0	729,3	730,0	841,7
Сивушные масла	2232,6	2759,6	1897,1	2646,4	2585,3
Летучие кислоты	61,4	77,1	71,6	78,2	167,4
Каприновый альдегид	16,0	23,3	51,6	33,9	50,45
Фенилэтанол	10,2	12,4	22,6	19,76	33,67

Результаты исследований (таблица 1) показывают, что концентрация летучих примесей в спиртах, полученных в одинаковых условиях, существенно различается. Так, наибольшее количество альдегидов выявлено в средней фракции яблочного спирта, приготовленного из сорта яблок Мильтош, а наименьшее – из сорта Корей.

В состав яблочных спиртов, кроме алифатических альдегидов, входят альдегиды фуранового ряда, образующиеся в результате распада сахаров при перегонке [1]. Так, при дистилляции виноматериала из пентоз образуется фурфурол, принимающий участие в образовании букета яблочного спирта (тона ржаной корки). По мере увеличения продолжительности перегонки возрастает его переход в дистиллят.

Сложные эфиры в яблочных спиртах являются носителями аромата плодово-цветочного направления. Особенно велика роль энантовых эфиров высокомолекулярных жирных кислот, ответственных за высоко ценимые дегустаторами «энантовые» тона в букете и вкусе [2]. По полученным данным таблицы 1, концентрация сложных эфиров в средней фракции спирта изменяется в следующей последовательности: Джонатан (926,5 мг/дм³), Мильтош (728,8 мг/дм³) и Айдаред (546,15 мг/дм³), Корей (392,8 мг/дм³), Кальвиль (249,8 мг/дм³).

Этилацеталь – основной компонент ацеталей, смягчает вкус и участвует в формировании фруктовых оттенков аромата [3]. Количество этилацетала в средней фракции спиртов, полученных из различных сортов, изменялось в пределах 4,1-16,5 мг/дм³. Практически одинаковые значения накопления этилацетала – у спиртов из сортов яблок Джонатан и Кальвиль. Меньше всего этилацетала содержится в спиртах из сорта Мильтош (8,4 мг/дм³). В целом по концентрации этилацетала исследованные спирты можно расположить в ряд: Айдаред > Кальвиль > Джонатан > Мильтош > Корей.

Известно [4], что концентрация метилового спирта в дистилляте по мере продолжения перегонки снижается, но значительное ее количество идентифицируется в средней фракции. Наибольшее содержание метанола выявлено в спиртах из сортов Джонатан и Мильтош – соответственно по 925,0 мг/дм³ и 841,7 мг/дм³, а в остальных сортах он найден в пределах 730,1 – 790,7 мг/дм³ (таблица 1).

По количеству сивушных масел в средней фракции можно выделить сорта с наибольшей концентрацией – Джонатан, Корей и Мильтош (таблица 1). Известно, что предшественниками высших спиртов являются соответствующие аминокислоты [5]. Полученные результаты полностью согласуются с концентрациями аминокислот, представленными в предыдущих разделах работы.

Наибольшая концентрация летучих кислот выявлена в спирте из сорта яблок Мильтош (167,4 мг/дм³), наименьшая – в средней фракции спирта из яблок сорта Айдаред (61,4 мг/дм³).

Концентрация капринового альдегида имела более высокие значения в спиртах из сортов Кальвиль (51,6 мг/дм³) и Мильтош (50,45 мг/дм³), что в несколько раз выше, чем в остальных сортах. Данный компонент важен для яблочных спиртов, так как он участвует в сложении энантового эфира.

Фенилэтанол обладает мягким цветочным запахом. Содержание фенилэтанола в большей концентрации выявлено в средней фракции спирта из сорта Мильтош (33,67 мг/дм³), далее следуют – Кальвиль и Корей (таблица 1).

Как правило, головные фракции, содержат значительные количества альдегидов, эфиров и высших спиртов, имеющих интенсивный неприятный эфиروальдегидный аромат и резкий вкус [6].

Нами был исследован состав примесей яблочных спиртов в головной фракции.

Из данных таблицы 2 видно, что в головной фракции преобладают сивушные масла и сложные эфиры.

Наибольшее количество альдегидов найдено в головной фракции спирта из сорта Кальвиль (225,8 мг/дм³), меньше всего альдегидов (в 4 раза) содержится в спирте из яблок сорта Джонатан (56,9 мг/дм³).

Таблица 2 - Состав летучих примесей головной фракции яблочных спиртов, полученных путем перегонки сброженных соков из различных сортов яблок

Наименование компонентов	Массовая концентрация летучих примесей, мг/дм ³				
	Айдаред	Джонатан	Кальвиль	Корей	Мильтош
Альдегиды	130,2	56,9	225,8	125,4	149,79
Сложные эфиры	2785,92	3964,0	2719,5	3416,6	6923,4
Этилацеталь	19,3	56,7	13,5	10,3	28,8
Метанол	1764,6	1034,9	1858,7	1242,0	1423,5
Сивушные масла	1989,5	2652,3	1824,9	1990,9	3589,7
Летучие кислоты	53,7	62,9	84,2	39,1	77,7
Каприновый альдегид	6,2	12,9	14,8	14,1	11,21
Фенилэтанол	3,4	5,1	11,5	5,35	8,01

В больших концентрациях сивушные масла выявлены в головных фракциях спирта из сорта Мильтош (3589,7 мг/дм³) и Джонатан (2652,3 мг/дм³). В остальных спиртах они найдены в примерно одинаковых количествах.

Наибольшее количество сложных эфиров обнаружено в головной фракции спирта сорта Мильтош (6923,4 мг/дм³), наименьшее – в сорте Кальвиль (2719,5 мг/дм³).

Сложные эфиры являются ароматобразующими веществами яблочного спирта и кальвадоса. Они образуются при взаимодействии спиртов и жирных кислот, а также биохимическим путем в результате жизнедеятельности дрожжевых клеток [7]. Эти вещества испаряются быстрее, чем этиловый спирт и всегда являются по отношению к нему головными примесями. Данная закономерность перехода сложных эфиров во фракции кальвадосного спирта была подтверждена в наших опытах.

Наибольшее количество этилацетала выявлено в головных фракциях спиртов, приготовленных из яблок Джонатан (56,7 мг/дм³), наименьшее – у сорта Корей (10,3 мг/дм³).

По содержанию метанола, перешедшего при перегонке в головную фракцию, выделяются спирты из сортов яблок Кальвиль (1858,7 мг/дм³) и Айдаред (1764,6 мг/дм³). Меньше всего метанола найдено в спирте из сорта Корей (1242,0 мг/дм³) (таблица 2). Это позволяет считать, что концентрация полисахаридов – предшественников метанола в яблочных виноматериалах из яблок сортов Кальвиль и Айдаред, значительно превышает остальные сорта.

По количественному содержанию летучих кислот можно выделить головные фракции, которые произведены из сортов яблок Кальвиль (84,2 мг/дм³) и Мильтош (77,7 мг/дм³), наименьшее количество кислот – в головной фракции из сорта Корей (39,1 мг/дм³).

Концентрация капринового альдегида преобладает в спиртах головных фракций, полученных из сортов яблок сортов Кальвиль (14,8 мг/дм³) и Корей (14,1 мг/дм³), а в меньших количествах он выявлен в сорте Айдаред (6,2 мг/дм³).

По содержанию фенилэтанола в головной фракции выделяются спирты, полученные из сортов яблок Кальвиль (11,5 мг/дм³) и Мильтош (8,0 мг/дм³), в меньших количествах этот компонент выявлен у сорта Айдаред (3,4 мг/дм³).

Таким образом, экспериментальные данные, представленные в таблице 2, показывают, что содержание таких групп компонентов, как альдегиды и ацетали, сложные эфиры, сивушные масла, летучие кислоты, а также этилацеталь, метанол, каприновый альдегид и фенилэтанол обуславливаются сортовыми особенностями перерабатываемого сырья.

Учитывая разнообразие и высокие концентрации важных для качества кальвадосов компонентов, следует предусмотреть возможность использования головных фракций в технологии российского кальвадоса.

Исследован состав летучих примесей хвостовых фракций яблочных спиртов (таблица 3), которые могут быть использованы при купажировании в случае необходимости корректировки

химического состава. Из таблицы 3 видно, что содержание альдегидов (105,81 мг/дм³), сложных эфиров (130,3 мг/дм³) и летучих кислот (282,3 мг/дм³) в хвостовых фракциях спиртов из сорта Мильтош превышает остальные сорта в несколько раз. Полученные результаты свидетельствуют о том, что содержание таких примесей, как каприновый альдегид и фенилэтанол (типичные примеси хвостовых фракций), оказывающих положительное влияние на аромат яблочных спиртов, преобладают в хвостовых фракциях сортов Корей (111,68 и 85,02 мг/дм³), Кальвиль (76,0 и 50,0 мг/дм³) и Джонатан (80,6 и 47,4 мг/дм³).

Таблица 3 - Состав летучих примесей в хвостовой фракции яблочных спиртов, полученных путем перегонки сброженных соков из различных сортов яблок

Наименование компонентов	Массовая концентрация летучих примесей, мг/дм ³				
	Айдаред	Джонатан	Кальвиль	Корей	Мильтош
Альдегиды	37,4	41,4	34,6	31,84	105,81
Сложные эфиры	53,4	57,15	77,85	51,65	130,3
Этилацеталь	0,7	0,6	1,5	0,6	0,34
Метанол	3441,3	3826,2	2033,5	2643,4	2946,7
Сивушные масла	547,6	1237,7	293,5	548,4	624,2
Летучие кислоты	160,4	195,5	117,4	214,5	282,3
Каприновый альдегид	62,6	80,6	76,0	111,68	67,56
Фенилэтанол	45,2	47,4	50,0	85,02	65,9
Ионон	нет	нет	0,43	нет	нет

Концентрация метанола и сивушных масел в хвостовых фракциях спиртов из сортов Джонатан (3826,2 и 1237,7 мг/дм³), Айдаред (3441,3 и 547,6 мг/дм³) и Мильтош (2946,7 и 624,2 мг/дм³) найдена в больших количествах.

По количеству летучих кислот в хвостовых фракциях выделены спирты, полученные из сортов яблок Мильтош (282,3 мг/дм³) и Корей (214,5 мг/дм³). Наименьшая концентрация летучих кислот при перегонке выявлена в спирте из сорта Кальвиль (117,4 мг/дм³). В хвостовой фракции также найден кетон – ионон только в спирте из сорта Кальвиль, сообщающий яблочному спирту цветочные тона (таблица 3).

Сопоставление компонентного состава отдельных фракций (таблица 3) показало, что наибольшее количество фенилэтанола концентрируется в хвостовой фракции, что является закономерным.

РЕЗЮМЕ

Таким образом, по мере фракционной перегонки яблочных спиртов, полученных при переработке яблок из различных сортов на головную, среднюю и хвостовую фракции, происходит уменьшение количества альдегидов и этилацетала и увеличение количества летучих кислот, капринового альдегида и фенилэтанола.

Литература:

1. Егоров И.А., Родопуло А.К. Химия и биохимия коньячного производства. М.: Агропромиздат, 1988. 193 с.
2. Содержание высших спиртов и эфиров в коньячных дистиллятах / Ж.Н. Фролова [и др.] // Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии. 1972. №11. С.24-26.
3. Липис Б.В., Мамакова З.А., Соколова А.Ф. О содержании ацетальдегида и этилацетала в коньячных спиртах, коньяках и винах // Там же. 1966. №12. С. 27-30.
4. Майоров В.С. Содержание метилового спирта в коньячных спиртах и виноградной водке // Виноградарство и виноделие СССР. 1956. №7.
5. Нилов И.М., Скурихин И.М. Химия виноделия и коньячного производства. М.: Пищепромиздат, 1960. 324 с.
6. Любченков П.П., Олару К.Н. Основные требования к отбору головной фракции в процессе производства коньячного спирта // Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии. 1990. №6. С. 33-37.
7. Скурихин И.М. Химия коньячного производства. М.: Пищевая промышленность, 1968. 283 с.

References:

1. Egorov I.A., Rodopulo A.K. *Chemistry and biochemistry of brandy production*. M.: Agropromizdat, 1988. 193 p.
2. *The content of higher alcohols and esters in cognac distillates* / J.N. Frolova [and oth.] // *Horticulture, viticulture and winemaking in Moldova*, 1972. №11. P. 24-26.
3. Lipis B.V., Mamakova Z.A., Sokolova A.F. *The contents of acetaldehyde and ethylacetal in cognac spirits, cognacs and wines* // *Horticulture, viticulture and winemaking in Moldova*, 1966. №12. P. 27-30.
4. Majorov V.S. *The content of methyl alcohol in brandy spirits and grape vodka* // *Viticulture and winemaking of the USSR*, 1956. №7.
5. Nilov I.M., Skurikhin I.M. *Chemistry of wine-making and brandy production*. M.: Pishchepromizdat, 1960. 324 p.
6. Lubchenkov P.P., Olaru K.N. *Basic requirements for the selection of upper fraction in the production of cognac spirit* // *Horticulture, viticulture and winemaking in Moldova*, 1990. №6. P. 33-37.
7. Skurikhin I.M. *Chemistry of brandy production*. M.: Food industry. 1968. 283 p.