

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕГОНКИ ФРУКТОВОГО ВИНМАТЕРИАЛА
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ОБЛЕПИХОВЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

M.N. Shkolnikova, E.D. Rozhnov, V.I. Chetverikov

THE RESEARCH OF THE PROCESS OF DISTILLATION OF FRUIT WINE MATERIAL
WHEN RECEIVING SEA BUCKTHORN DISTILLATES

Школьникова М.Н. – д-р техн. наук, проф. каф. биотехнологии Бийского технологического института (филиала) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, Алтайский край, г. Бийск.

E-mail: shkolnikova.m.n@mail.ru

Рожнов Е.Д. – канд. техн. наук, доц. каф. биотехнологии Бийского технологического института (филиала) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, Алтайский край, г. Бийск.

E-mail: red@bti.secna.ru

Четвериков В.И. – магистрант каф. биотехнологии Бийского технологического института (филиала) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, Алтайский край, г. Бийск.

E-mail: vova.chetverikov.9696@mail.ru

Shkolnikova M.N. – Dr. Techn. Sci., Prof., Chair of Biotechnology, Biysk Institute of Technology (Branch), Altai State Technical University named after I.I. Polzunov, Altai Region, Biysk.

E-mail: shkolnikova.m.n@mail.ru

Rozhnov E.D. – Cand. Techn. Sci., Assoc. Prof., Chair of Biotechnology, Biysk Institute of Technology (Branch), Altai State Technical University named after I.I. Polzunov, Altai Region, Biysk.

E-mail: red@bti.secna.ru

Chetverikov V.I. – Magistrate Student, Chair of Biotechnology, Biysk Institute of Technology (Branch), Altai State Technical University named after I.I. Polzunov, Altai Region, Biysk.

E-mail: vova.chetverikov.9696@mail.ru

Представлены результаты по исследованию процесса перегонки фруктового виноматериала из облепихи при получении дистиллятов для производства крепких алкогольных напитков. Изучен процесс дистилляции облепиховых виноматериалов, экспериментально методом газовой хроматографии определено распределение летучих компонентов при повторной перегонке облепихового спирта-сырца. Установлены оптимальные условия для получения качественных облепиховых дистиллятов, предусматривающие использование двукратной перегонки. Проведены сравнительные анализы облепиховых дистиллятов с использованием трех сортов облепихи, селекционированных в НИИ садоводства Сибири им. М.А. Лисавенко СО РАСХН (г. Барнаул, Алтайского края). Установлены основные маркерные соединения, позволяющие объективно оценивать качество облепиховых дистиллятов и крепкоалкогольных напитков, по-

лученных на их основе. Определены основные ароматические компоненты, присутствующие в облепиховых дистиллятах. Доказано, что при отборе средней фракции дистиллята с объемной долей этилового спирта 68,5–74,5 % в нем содержатся основные ароматические компоненты, отвечающие за формирование характерного фруктового аромата облепихи, что важно для формирования сенсорных свойств крепких напитков на основе облепихи, произрастающей на территории Алтайского края. Представленные в данной работе результаты являются основополагающими для разработки пилотных и полупромышленных установок для масштабирования процесса дистилляции при получении новых типов крепких алкогольных напитков с использованием промышленных насаждений облепихи Алтайского края в качестве сырьевого источника. Полученные данные о содержании в облепиховых дистиллятах ионов (продуктов дегра-

дации каротиноидов) в дальнейшем могут быть использованы для разработки методик идентификации и оценки подлинности дистиллятов и крепкоалкогольных напитков, полученных на основе облепихи.

Ключевые слова: облепиха, дистилляты, двукратная фракционная перегонка.

The results of the research of the process of distillation of fruit wine material of a sea buckthorn when receiving distillates for production of strong alcoholic beverages were presented. The process of distillation of sea buckthorn wine materials was studied; the method of gas chromatography experimentally determined the distribution of flying components at repeated distillation of sea buckthorn raw alcohol. The optimum conditions for receiving qualitative sea buckthorn distillates providing the use of double distillation were established. Comparative analyses of sea buckthorn distillates with using three varieties of a sea buckthorn selected in Scientific Research Institute of Gardening of Siberia named after M.A. Lisavenko RAAS were carried out (Barnaul, Altai Region). The main marker connections allowing estimating objectively the quality of the sea buckthorn distillates and strong alcoholic drinks received on their basis were established. The main aromatic components present at sea buckthorn distillates were defined. It was proved that at the selection of average fraction of distillate with a volume fraction of ethyl alcohol of 68.5–74.5 % it contains the main aromatic components responsible for the formation of characteristic fruit aroma of a sea buckthorn that was important for the formation of touch properties of a hard liquor on the basis of the sea buckthorn growing on the territory of Altai Region. The results presented in the study are fundamental for the development pilot and semi-plants for scaling the process of distillation when receiving new types of hard alcoholic beverages with using industrial plantings of a sea buckthorn of Altai Region as a raw source. The obtained data on the content in sea buckthorn distillates of ionon (products of degradation of carotenoids) can be used further for the development of techniques of identification and the assessment the authenticity of the distillates and strong drinks received on the basis of a sea buckthorn.

Keywords: sea buckthorn, distillates, double fractional distillation.

Введение. Перегонка фруктовых вин с целью получения дистиллятов для производства крепких алкогольных напитков – это сложный технологический процесс разделения многокомпонентной смеси, состоящей из азеотропа спирт–вода, а также ряда легко- и труднолетучих примесей, и основанный на явлениях фазовых превращений и массообмена. Основная цель перегонки при получении пищевых дистиллятов заключается в концентрировании этилового спирта с одновременным насыщением продуктов ароматическими компонентами сырья, которые и формируют специфические органолептические характеристики готового крепко-алкогольного напитка [1]. В связи с чем при получении дистиллятов для производства таких напитков, как коньяк, кальвадос, бренди и фруктовые водки, применение ректификации является невозможным, поскольку за счет противоточного массо- и теплообмена между обогащенным летучими компонентами, в основном этиловым спиртом, паром и жидкостью, получается практически чистый раствор этанола в воде, без характерных тонов исходного сырья [2, 3].

Цель исследования: изучение процесса перегонки облепиховых виноматериалов при получении винных дистиллятов для производства крепких напитков типа бренди или фруктовых водок.

Методы и результаты исследования. В задачи эксперимента входило исследование распределения летучих компонентов в процессе дистилляции облепиховых виноматериалов с предварительным получением спирта-сырца и его последующей фракционной перегонкой.

Традиционно при получении винных дистиллятов вначале получают спирт-сырец (крепостью 25–27 %об.), при дальнейшей повторной перегонке получают дистиллят крепостью 62–72 %об. [4]. Несмотря на наличие непрерывных установок для получения фруктовых дистиллятов, более приемлемым считается использование периодических способов перегонки, поскольку в таком случае возможно получение более ароматных дистиллятов. Это связано с тем, что при использовании непрерывных способов дистилляции отбор основной фракции спирта осуществляется из определенной зоны колонны, в которой не происходит динамических изменений в составе погона [5]. Распределение летучих

компонентов в различных фракциях отбираемого дистиллята зависит от многих факторов, в том числе от их растворимости в водно-спиртовых растворах, взаимной растворимости этих компонентов друг в друге, а также от значений коэффициентов испарения примесей этилового спирта. Именно за счет этого и происходит распределение летучих примесей при перегонке виноматериалов.

Таким образом, исследование условий перегонки облепиховых виноматериалов позволит установить закономерности распределения летучих компонентов, характеризующих сенсорные особенности восприятия облепихового дистиллята.

В настоящем исследовании использовали схему двукратной дистилляции с предварительным получением спирта-сырца на аппарате периодического действия, изготовленном из стекла и имеющем перегонный куб вместимостью 4 дм³. Конструктивно пилотная установка исполнена в варианте вертикального колонного аппарата с охлаждением водно-спиртовых паров спиральным холодильником. Охлажденная водно-спиртовая смесь с холодильника поступает на приемную чашу, откуда происходит отбор дистиллята с заданной скоростью, а излишки водно-спиртовой жидкости снова возвращаются в куб и подвергаются повторной перегонке. Дополнительно установка имеет возможность использования дефлегматора или насадочной ректификационной колонны, однако по вышеназванным причинам эти опции не были задействованы при организации эксперимента.

Перегонке подвергали освобожденные от масла и осветленные бентонитом облепиховые виноматериалы, полученные из ягод облепихи сортов Иня, Алтайская, Чуйская, а также сортосмеси (дистилляты 1–4 соответственно), используемой при промышленном выделении облепихового масла на ЗАО «Алтайвитамины». Поскольку известно [6–9], что дрожжи напрямую влияют на состав летучих веществ перегоняемых виноматериалов, сбраживание проводили с использованием винных дрожжей Lalvin QA23 (Canada, Lallemand Inc.)

Процесс сбраживания проводили при температуре 24–27 °С. Компонентный состав облепихового спирта определяли методом газовой хроматографии с использованием хроматографа «Хромос GX1000», капиллярной колонки HP-FFAP длиной 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм. Температура испарителя и детектора составляла 220 °С, подъем температуры от 60 до 200 °С происходил со скоростью 10 °С/мин.

Дистилляцию проводили следующим образом: перегонный куб заполняли виноматериалом на 75 % от полной вместимости, в связи с обильным образованием пены в начале перегонки. Отбор спирта-сырца проводили до крепости дистиллята не менее 25 %об., поскольку дальнейшие энергозатраты на выделение остаточного спирта из перегоняемой жидкости достаточно высоки, а качество спирта-сырца снижается за счет перехода в дистиллят трудно кипящих компонентов сырья. В таблице 1 представлены некоторые характеристики полученных образцов спирта-сырца.

Таблица 1

Характеристика спирта-сырца перегоняемых виноматериалов (p = 0,95)

Показатель	Значение для образца спирта-сырца				Значение по ГОСТ 31493-2012
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	
1	2	3	4	5	6
Объемная доля этилового спирта, %	26,1	28,7	25,6	27,8	Не менее 86,0
Объемная доля метанола, %	0,019	0,012	0,008	0,015	Не более 0,02
Массовая концентрация высших спиртов, мг/100 см ³ (б.с.)	745,7	689,4	866,3	795,5	160,0–600,0

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6
Массовая концентрация альдегидов, в пересчете на уксусный, мг/100 см ³ (б.с.)	46,5	38,7	48,6	42,7	3,0–50,0
Массовая концентрация средних эфиров, в пересчете на уксусно-этиловый, мг/100 см ³ (б.с.)	364,5	294,3	267,6	315,2	30,0–270,0
Массовая концентрация летучих кислот, в пересчете на уксусную, мг/100 см ³ (б.с.)	187,6	206,8	245,8	214,2	Не более 250,0
Массовая концентрация фурфурола, мг/100 см ³ (б.с.)	2,18	3,08	3,14	2,84	Не более 3,0

Примечание: б.с. – в пересчете на безводный спирт.

Можно видеть, что все образцы спирта-сырца имеют высокое содержание высших спиртов и средних эфиров, что можно объяснить длительностью перегонки, поскольку полученный спирт-сырец имеет низкую крепость, что и обуславливает более сильный переход труднолетучих компонентов при длительной перегонке.

Уравнение материального баланса процесса однократной перегонки облепихового виноматериала (как многокомпонентной системы) по общему числу молей потоков сырья, дистиллята и кубового остатка в общем виде подчиняется уравнению

$$L = D + R, \quad (1)$$

где L , D и R – числа кмоль исходного виноматериала, паровой фазы и кубового остатка после перегонки.

При этом материальный баланс по произвольному i -му компоненту системы будет определяться уравнением

$$Lx_{Li} = Dy_i + Rx_i, \quad (2)$$

где x_{Li} , y_i и x_i – мольные доли i -го компонента в сырье, отгоне и кубовом остатке соответственно.

Исключив из уравнения (2) R подстановкой в него уравнения (1) и обозначив отношение D/L как e (мольная степень отгона), будем иметь уравнение

$$e = \frac{x_{Li} - x_i}{y_i - x_i} = \frac{x_{Li} - x_i}{x_i(k_i - 1)}, \quad (3)$$

где k_i – коэффициент активности i -го компонента перегоняемой смеси.

Решая уравнение (3), относительно концентрации компонента в кубовом остатке можно получить

$$x_i = \frac{x_{Li}}{1 + e(k_i - 1)}. \quad (4)$$

Таким образом, зная состав и количество перегоняемого виноматериала, возможным является нахождение количества, состава кубового остатка и отгона при условии однократной перегонки.

Полученные образцы спирта сырца подвергали дальнейшей фракционной перегонке. Отбор головной, средней и хвостовой фракции проводили на основании определения крепости и сенсорных характеристик с учетом практических рекомендаций, представленных в работе [10]. Так, серией предварительных экспериментов было установлено, что оптимальными при повторной перегонке является отбор головной фракции в количестве 2,5 %, основной фракции – 25 %, хвостовой – 10 % от объема исходного перегоняемого сырья. Это позволило получить головные и средние фракции плодового спирта распределением значений крепости, представленным на рисунке 1.

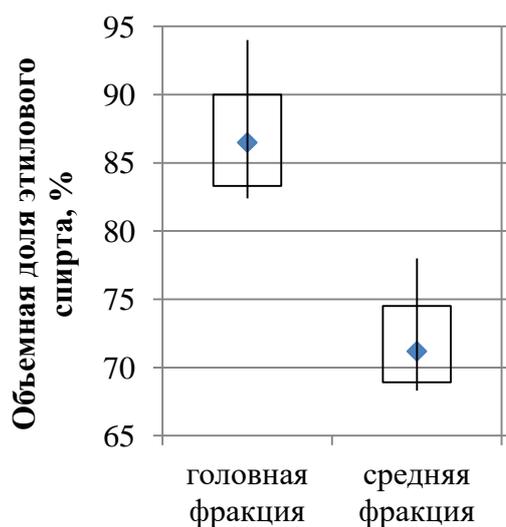


Рис. 1. Диаграмма распределения крепости головных и средних фракций облепихового спирта

Так, усредненная крепость для головной фракции составила 86,5 %об., для средней – 71,2 %об. Хвостовые фракции также отбирались, их крепость варьировалась в диапазоне от 12,5 до 14,2% об.

Компонентный состав летучих примесей фракций облепиховых дистиллятов, полученных из сортовых облепиховых виноматериалов методом двукратной фракционной перегонки, представлен в таблице 2.

Таблица 2

Состав фракций облепихового спирта в дистиллятах из сортовых облепиховых виноматериалов

Компонент	Содержание, мг/дм ³								
	Сорт Иня			Сорт Чуйская			Сорт Алтайская		
	Головная фракция	Средняя фракция	Хвостовая фракция	Головная фракция	Средняя фракция	Хвостовая фракция	Головная фракция	Средняя фракция	Хвостовая фракция
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Этиловый эфир	108,34	32,07	3,11	144,11	68,49	2,89	124,58	30,14	2,34
Ацетальдегид	12,87	1,81	-	26,41	1,63	-	13,84	1,41	-
Ацетон	9,76	3,61	-	15,06	3,08	-	9,54	2,75	-
Метилацетат	10,11	4,39	2,87	13,74	3,95	2,64	9,65	2,26	-
Этилацетат	164,49	48,17	7,89	158,19	80,18	7,95	160,21	47,25	7,82
Метанол, %об.	0,017	0,018	0,103	0,019	0,012	0,097	0,018	0,017	0,059
2-Бутанон	1,71	2,02	1,03	2,18	2,21	0,94	1,65	1,94	-
2-Пропанол	2,12	2,44	0,98	2,74	2,76	0,68	1,94	1,76	-
Изобутилацетат	2,93	26,17	-	3,29	34,48	-	2,74	24,16	-
2-Бутанол	43,14	3,07	47,63	47,92	5,78	54,18	36,18	-	45,14
1-Пропанол	1,89	1,07	-	2,14	2,11	0,84	1,76	1,95	-
Этилбутират	8,19	-	0,73	15,25	-	-	7,98	-	0,81

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Кротональдегид	51,14	27,08	11,93	52,43	41,25	20,16	44,16	20,13	11,45
Изобутанол	1,16	-	0,93	1,24	-	0,97	1,14	0,18	0,91
1-Бутанол	39,73	23,11	12,01	38,17	48,18	18,56	24,85	32,19	15,42
Изоамилол	-	0,14	2,17	9,76	0,29	-	4,74	0,12	2,24
1-Пентанол	-	0,23	0,98	-	0,93	0,94	-	0,18	-
1-Гексанол	-	0,11	1,04	-	0,76	1,12	-	-	1,09
Бензальдегид	-	0,37	15,81	0,11	1,07	7,85	0,24	0,41	7,95
Фенилэтиловый спирт	13,11	0,74	11,81	9,74	1,72	10,45	8,36	0,82	10,85

Примечание: символом «-» помечены необнаруженные соединения.

При хроматографическом анализе полученных облепиховых дистиллятов был обнаружен набор пиков, предположительно соответствующий веществам, напрямую отвечающим за формирование характерного облепихового аромата дистиллятов. Дальнейшие исследования были направлены на идентификацию данной

группы компонентов. Было установлено, что в составе средней фракции облепихового спирта присутствуют α - и β -ионы (рис. 2, табл. 3), представляющие собой продукты деградации каротиноидов и имеющие приятные цветочно-фруктовые ароматы, особенно в сильно разбавленных растворах.

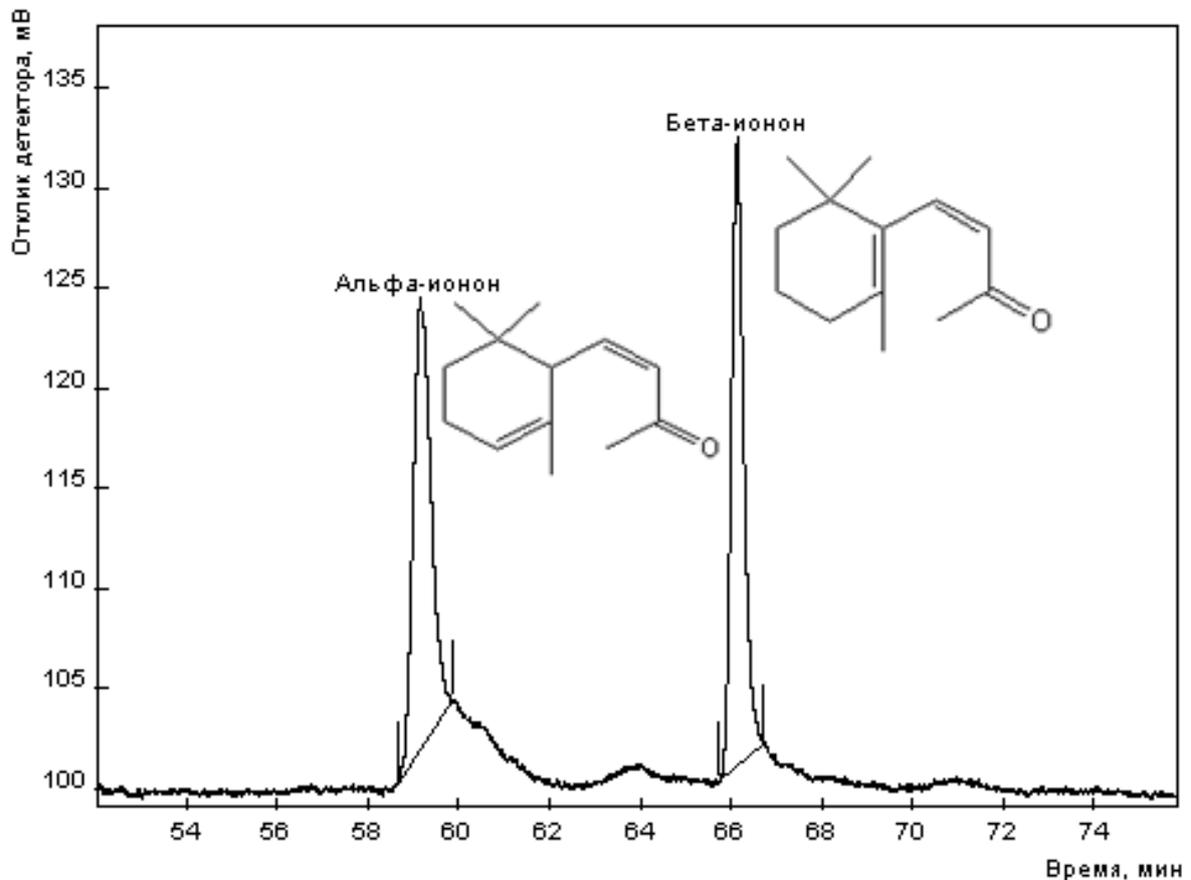


Рис. 2. Фрагмент хроматограммы средней фракции облепихового дистиллята

Результаты определения содержания α - и β -ионов в облепиховых дистиллятах ($p = 0,95$)

Компонент	Содержание, мг/дм ³		
	Сорт Иня	Сорт Чуйская	Сорт Алтайская
α -Ионон	14,08	9,18	7,91
β -Ионон	13,21	14,02	13,45

Выводы. Таким образом, представленные исследования могут быть использованы в разработке пилотных и полупромышленных установок при масштабировании процесса дистилляции облепиховых виноматериалов при получении новых типов крепких алкогольных напитков.

Исследования состава летучих примесей облепиховых дистиллятов на примере трех сортов облепихи (Иня, Алтайская и Чуйская) позволили установить содержание в дистиллятах облепихи α - и β -ионов – продуктов деградации каротиноидов, обладающих приятными фруктово-цветочными ароматами, что может быть использовано в дальнейшем при разработке методов идентификации продукции, приготовленной с использованием ягод облепихи.

Литература

1. Гусакова Г.С., Евстафьев С.Н. Компонентный состав плодовых спиртов из уссурийской груши // Вестн. ИргТУ. – 2010. – № 6 (46). – С. 188–191.
2. Макаров С.Ю. Основы технологии виски. – М.: ПРОБЕЛ-2000, 2011. – 196 с.
3. Awad P. et al. Evolution of Volatile Compounds during the Distillation of Cognac Spirit // Journal Of Agricultural And Food Chemistry. – 2017. – Vol. 65. – № 35. – pp. 7736–7748.
4. Spaho N. et al. Effects of distillation cut on the distribution of higher alcohols and esters in brandy produced from three plum varieties // Journal Of The Institute Of Brewing. – 2013. – Vol. 119. – № 1-2. – pp. 48–56.
5. Оганесянц Л.А., Рейтблат Б.Б., Песчанская В.А. и др. Научные аспекты производства крепких спиртных напитков из плодового сырья // Виноделие и виноградарство. – 2012. – № 1. – С. 18–19.
6. Крикунова Л.Н., Дубинина Е.В., Алиева Г.А. Влияние расы дрожжей на процесс сбраживания вишневой мезги для производства

дистиллята // Техника и технология пищевых производств. – 2016. – № 1 (40). – С. 24–31.

7. Песчанская В.А., Дубинина Е.В., Трофимченко В.А. Влияние расы дрожжей на качественные показатели сброженной фруктовой (плодовой) мезги, предназначенной для дистилляции // Актуальные вопросы индустрии напитков. – 2017. – № 1. – С. 87–90.
8. Lopes de Lerma N. et al. Influence of two yeast strains in free, bioimmobilized or immobilized with alginate forms on the aromatic profile of long aged sparkling wines // Food Chemistry. – 2018. – Vol. 250. – pp. 22–29.
9. Chen K. et al. Use of non-Saccharomyces yeasts and oenological tannin in red winemaking: Influence on colour, aroma and sensorial properties of young wines // Food Microbiology. – 2018. – Vol. 69. – pp. 51–63.
10. Агеева Н.М., Гузучкина Т.И., Якуба Ю.Ф. и др. Оценка качества винных дистиллятов, применяемых в виноделии // Виноград и вино России. – 1999. – № 4. – С. 20–22.

Literatura

1. Gusakova G.S., Evstafev S.N. Komponentnyj sostav plodovyh spiritov iz ussurijskoj grushi // Vestn. IrGTU. – 2010. – № 6 (46). – S. 188–191.
2. Makarov S.Ju. Osnovy tehnologii viski. – М.: PROBЕL-2000, 2011. – 196 s.
3. Awad P. et al. Evolution of Volatile Compounds during the Distillation of Cognac Spirit // Journal Of Agricultural And Food Chemistry. – 2017. – Vol. 65. – № 35. – pp. 7736–7748.
4. Spaho N. et al. Effects of distillation cut on the distribution of higher alcohols and esters in brandy produced from three plum varieties // Journal Of The Institute Of Brewing. – 2013. – Vol. 119. – № 1-2. – pp. 48–56.
5. Oganesyanc L.A., Rejtblat B.B., Peschanskaja V.A. i dr. Nauchnye aspekty proizvodstva krepkih

- spirtnyh napitkov iz plodovogo syr'ja // Vinodelie i vinogradarstvo. – 2012. – № 1. – S. 18–19.
6. *Krikunova L.N., Dubinina E.V., Alieva G.A.* Vlijanie rasy drozhzhej na process sbrazhivaniya vishnevoj mezgi dlja proizvodstva distilljata // *Tehnika i tehnologija pishhevyyh proizvodstv.* – 2016. – № 1 (40). – S. 24–31.
 7. *Peschanskaja V.A., Dubinina E.V., Trofimchenko V.A.* Vlijanie rasy drozhzhej na kachestvennye pokazateli sbrozhennoj fruktovoj (plodovoj) mezgi, prednaznachennoj dlja distilljatsii // *Aktual'nye voprosy industrii napitkov.* – 2017. – № 1. – S. 87–90.
 8. *Lopes de Lerma N. et al.* Influence of two yeast strains in free, bioimmobilized or immobilized with alginate forms on the aromatic profile of long aged sparkling wines // *Food Chemistry.* – 2018. – Vol. 250. – pp. 22–29.
 9. *Chen K. et al.* Use of non-Saccharomyces yeasts and oenological tannin in red winemaking: Influence on colour, aroma and sensorial properties of young wines // *Food Microbiology.* – 2018. – Vol. 69. – pp. 51–63.
 10. *Ageeva N.M., Guguchkina T.I., Jakuba Ju.F. i dr.* Ocenka kachestva vinnyh distilljatov, primenjaemyh v vinodelii // *Vinograd i vino Rossii.* – 1999. – № 4. – S. 20–22.

