

СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНОЛА В ДИСТИЛЛЯТАХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Л.Н. Крикунова, Е.В. Дубинина

*При использовании различных видов растительного сырья для получения дистиллятов и спиртных напитков на их основе наиболее остро стоит проблема снижения содержания метанола, который образуется в результате разрушения пектиновых веществ и сам является высокотоксичным. Цель исследований состояла в разработке эффективных способов снижения концентрации метанола в таких дистиллятах. В качестве объектов исследования были использованы плоды вишни сорта Владимирская, свежие плоды шелковицы белой (*Morus alba* L.), клубни топинамбура сорта Скороспелка осеннего сбора урожая. В сброженном сырье и дистиллятах определяли объемную долю этилового спирта стандартизированным ареометрическим методом. Массовую концентрацию метанола в объектах исследования определяли методом газовой хроматографии на приборе «Кристалл 5000.1» («Хроматек», Россия). Установлено, что подкисление сусла из топинамбура приводит к снижению концентрации метанола в сброженном сусле 1,2-4 раза в зависимости от степени понижения pH среды. Показано, что использование при мацерации сырья ферментного препарата, воздействующего только на растворимый пектин вишни, не приводит к повышению концентрации метанола в сброженной вишневой мезге. Установлено преимущество использования специально подобранных рас дрожжей для каждого вида сырья в отношении снижения концентрации метанола в сброженном сусле или мезге. Установлено, что на стадии дистилляции наиболее эффективным способом снижения концентрации метанола в продукте является изменение режимных параметров работы дистилляционной установки.*

Ключевые слова: дистилляты из растительного сырья, концентрация метанола, подготовка сырья, активная кислотность, ферментативная мацерация, сбраживание, раса дрожжей, фракционированная дистилляция.

Органолептические характеристики спиртных напитков, произведенных на основе дистиллятов из растительного сырья, в значительной степени определяются составом и содержанием летучих компонентов (альдегидов, высших и ароматических спиртов, эфиров и т.д.), а безопасность продукции в большей степени определяется концентрацией в ней токсичных веществ, в том числе метанола. Известно, что метанол по своей токсичности превосходит этанол в 80 раз, а таких высших спиртов, как изопентанол и изобутанол – в 20 раз [1]. В соответствии с Техническим регламентом ЕС концентрация метанола в спиртных напитках строго нормируется и устанавливается в зависимости от вида используемого сырья [2]. К примеру, для спиртных напитков из вина и бренди этот показатель составляет 200 грамм на гектолитр безводного спирта, а для спиртных напитков из фруктов (фруктовых бренди) - 1000 грамм на гектолитр безводного спирта. Для отдельных видов напитков, полученных из фруктового сырья (груша Вильямс, белая и красная смородина, черная смородина, плоды рябины, бузина, айва), предельная концентрация метанола составляет 1350

грамм на гектолитр безводного спирта. В Российской Федерации в соответствии с действующей нормативной документацией концентрация метанола в дистиллятах из растительного сырья не может превышать 2,0 грамм на литр (в пересчете на безводный спирт – около 5,0 грамм) [3].

Концентрация метанола в дистиллированных спиртных напитках зависит в первую очередь от содержания и характеристик пектиновых веществ в используемом сырье. Известно, что пектиновые вещества в растительном сырье в основном содержатся в виде нерастворимого пектина (протопектина) и растворимого пектина. Источником образования метанола при переработке растительного сырья служит растворимый пектин. Вместе с тем, в процессе подготовки сырья к дистилляции на стадиях мацерации и брожения в результате ферментативного гидролиза протопектин может переходить в растворимое состояние. Кроме того, концентрация метанола в спиртных напитках из растительного сырья напрямую зависит от степени

СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНОЛА В ДИСТИЛЛЯТАХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

этерификации пектина [4 - 6]. На стадии дистилляции сброженного суслу или мезги также происходит образование метанола за счет термического разрушения протопектина [7].

Разные виды растительного сырья, используемого для производства дистиллированных спиртных напитков, существенно различаются как по общему содержанию пектиновых веществ, так и по их характеристикам, что следует учитывать при разработке оптимального технологического режима производства на всех стадиях процесса, включая первичную переработку сырья, брожение и дистилляцию.

Целью настоящей работы являлась разработка способов снижения концентрации метанола в дистиллятах из растительного сырья.

В качестве объектов исследования были использованы образцы растительного сырья: плоды вишни сорта Владимирская, свежие плоды шелковицы белой (*Morus alba* L.), клубни топинамбура сорта Скороспелка осеннего сбора урожая. Данные виды сырья были выбраны в связи с их существенными различиями по общему содержанию пектиновых веществ, по соотношению растворимого пектина и протопектина, по титруемой кислотности, от которой зависит активность гидролитических ферментов [8 - 10].

Объемную долю этилового спирта в подготовленном сырье и дистилляте определяли стандартизированным методом анализа [11]. Массовую концентрацию метанола определяли методом газовой хроматографии на приборе «Кристалл 5000.1» («Хроматек», Россия) с пламенно-ионизационным детектором по ГОСТ 33834-2016 [12].

По имеющимся данным плоды вишни содержат в среднем 1,0 % пектиновых веществ с преобладанием в них растворимого пектина. Степень этерификации пектина вишни составляет в среднем 40 %. Данный вид сырья характеризуется высокой кислотностью с pH 2,5-3,0 [13, 14].

В отличие от вишни плоды шелковицы имеют более низкую кислотность (pH 4,0-4,5) и содержат примерно в два раза меньше пектиновых веществ, среди которых в процентном отношении превалирует протопектин. Пектин шелковицы, также как и пектин вишни, относится к низкоэтерифицированному [9].

Клубни топинамбура, в отличие от двух перечисленных видов растительного сырья, содержат 1,5-2,0 % (в пересчете на сухой вес 6,0-8,0 %) пектиновых веществ, среди которых преобладает нерастворимый протопектин. Пектин данного вида сырья характеризуется высокой степенью метоксилирования (до 80

%) [10]. Отличительной особенностью клубней топинамбура по сравнению с фруктовым сырьем является очень низкая активная кислотность (величина pH сока составляет 6,0-6,5), что приводит к процессам ферментативного гидролиза пектина с образованием метанола под действием пектинэстеразы сырья при его переработке [15].

Способы снижения концентрации метанола в дистиллятах из растительного сырья можно сгруппировать по этапам переработки на следующие:

- при подготовке сырья к сбраживанию предусмотреть только низкотемпературный способ, так как применение тепловой мацерации приводит к переходу протопектина в растворимый пектин, что повышает его доступность к ферментативному гидролизу;

- проводить подкисление сырья с пониженной кислотностью с целью снижения активности пектинэстеразы;

- при использовании микробных ферментных препаратов, предназначенных для увеличения сокоотдачи сырья, отдавать предпочтение комплексам, имеющим оптимальный состав входящих в них ферментов;

- на стадии сбраживания подготовленного сырья использовать расы дрожжей, обеспечивающие высокий выход этанола при минимальном накоплении метанола;

- на стадии дистилляции регулировать продолжительность процесса и величину коэффициентов ректификации летучих примесей за счет изменения интенсивности нагрева куба и степени дефлегмации установки; оптимизировать объемы отбираемых фракций для отделения в той или иной степени нежелательных летучих компонентов; изменять схемы дистилляции, например, проведением двукратной дистилляции без использования укрепляющей колонны с промежуточным получением спирта-сырца крепостью 28 – 30% об. и последующей его фракционированной дистилляцией.

При получении дистиллятов в виноделии, в отличие от спиртовой отрасли, не используют способы тепловой обработки сырья, приводящие к получению готового продукта с нехарактерными (уваренными) тонами, поэтому данный способ в настоящей работе не рассматривался.

Эффективность способа, основанного на подкислении среды в работе рассмотрена на примере переработки сушеного топинамбура и шелковицы (как свежей, так и сушеной). Установлено (Таблица 1), что подкисление суслу из топинамбура до pH 4,5-5,0 приводит к повышению крепости сброженного суслу

СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНОЛА В ДИСТИЛЛЯТАХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Таблица 1 – Влияние активной кислотности на крепость и концентрацию метанола в сброженном сусле из топинамбура

Показатель	Активная кислотность сусла (рН)				
	6,0	4,9	4,5	4,1	3,2
Объемная доля этилового спирта, %	5,7	5,9	5,8	5,6	5,3
Массовая концентрация метанола, г/дм ³ б.с.	2,59	2,14	1,81	1,46	0,66

Более существенное подкисление среды (рН 3,2) угнетает развитие спиртовых дрожжей и, как следствие, характеризуется снижением крепости сброженного сусла по сравнению с контролем. При этом выявлено значительное уменьшение концентрации метанола (в 1,2-4,0 раза) с понижением рН в ряду 4,9-3,2. Данный факт связан со снижением активности действия пектолитических ферментов сырья, а при рН 3,2 - с частичной их инактивацией.

На примере переработки вишни при производстве дистиллята исследовано влияние состава комплексных ферментных препаратов, используемых для мацерации мезги, на эффективность процесса сбраживания и накопление метанола. Были испытаны три ферментных препарата зарубежного производства, часто используемые на предприятиях винодельческой отрасли.

«Vegazym HC» представляет собой комплекс на основе геммицеллюлазы и обладает

высокой целлюлозолитической активностью, что приводит к расщеплению полисахаридов до легкосбраживаемых моносахаров «Trenolin Opti» – высокоактивный ферментный препарат со сбалансированным сочетанием активности пектингидролазы, пектингалактуроназы и пектинэстеразы, а также проявляющий целлюлолитическую и геммицеллюлазную активности.

«Fructozym P» представляет собой пектиновый комплекс, воздействующий только на растворимый пектин.

Установлено (Таблица 2), что использование ферментных препаратов на стадии мацерации вишневой мезги приводит к повышению крепости сброженной мезги на 0,3 – 0,5 % об. по сравнению с контрольным образцом (без использования ферментных препаратов). При этом концентрация метанола в сброженной мезге зависит от использованного ферментного препарата.

Таблица 2 – Влияние различных ферментных препаратов на крепость сброженной вишневой мезги и концентрацию метанола

Наименование образца	рН	Объемная доля этилового спирта, % об.	Массовая концентрация метанола, г/дм ³ б.с.
Образец 1 (контроль)	3,3	6,8	2,79
Образец 2 («Vegazym HC»)	3,3	7,1	3,11
Образец 3 («Trenolin Opti»)	3,2	7,3	3,53
Образец 4 («Fructozym P»)	3,3	7,3	2,71

Так, в образцах 2 и 3, полученных с использованием комплексных ферментных препаратов, в состав которых входили ферменты цитолитического и пектолитического действия, содержание метанола увеличивалось по сравнению с контролем в среднем на 15-25 %. Использование препарата «Fructozym P», действующего только на растворимый пектин, приводило к повышению

существенно отличающихся по биохимическому составу и рН среды.

концентрации спирта и практически не повлияло на концентрацию метанола. Вероятнее всего данный факт связан с низкой активностью пектинэстеразы в высококислотной среде и низкой степенью метоксилирования пектина вишни.

Влияние расы дрожжей на накопление метанола в процессе сбраживания сырья изучено на примере вишни и топинамбура,

При сбраживании вишневой мезги использованы винные дрожжи отечественных

рас Вишневая 33 и К-17, использованных в виде чистой культуры, и препараты активных сухих дрожжей зарубежного производства CD и WET 136. Полученные результаты (Таблица 3) показали, что расы дрожжей влияют не только на эффективность сбраживания сырья,

но и на образование метанола. Выявлена лучшая раса для сбраживания вишневой мезги - WET 136, позволяющая получить сброженную мезгу, при равной крепости с контрольным образцом (раса Вишневая 33), с меньшей концентрацией метанола в среднем на 28 %.

Таблица 3 – Влияние расы дрожжей на крепость сброженной вишневой мезги и концентрацию метанола

Показатель	Используемая раса дрожжей			
	Вишневая 33	К-17	CD	WET 136
Объемная доля этилового спирта, %	6,7	5,6	5,8	6,7
Массовая концентрация метанола, г/дм ³ б.с.	3,95	4,96	4,67	2,84

Процесс брожения в сусле из топинамбура осуществляли с использованием сухих спиртовых (Fermiol), винных (WET 136) и пивоваренных (Safbrew WB-06) дрожжей. Также

как и в случае переработки вишни установлено влияние используемой расы дрожжей на качественные показатели сброженного сусла из топинамбура (Таблица 4).

Таблица 4 - Влияние расы дрожжей на крепость сброженного сусла из топинамбура и концентрацию метанола

Показатель	Используемая раса дрожжей		
	Fermiol	WET 136	Safbrew WB-06
Объемная доля этилового спирта, %	8,2	8,0	7,7
Массовая концентрация метанола, г/дм ³ б.с.	2,92	3,49	3,75

Для переработки данного инулинсодержащего вида сырья с позиции крепости сброженного сусла и содержания в нем метанола установлено преимущество применения расы спиртовых дрожжей Fermiol.

Вид перерабатываемого сырья и особенности технологического процесса также оказывали определенное влияние на процесс накопления метанола. Так, при использовании расы винных дрожжей WET 136 для сбраживания сусла из топинамбура концентрация метанола возрастала на 20 % по сравнению с образцами сброженной вишневой мезги.

На стадии дистилляции регулирование содержания метанола в продукте (на примере получения шелковичного дистиллята) осуществляли несколькими способами, в том числе путем увеличения объема отбираемой головной фракции. Представленные данные (Таблица 5) свидетельствуют, что увеличение объема головной фракции приводит не только к снижению концентрации метанола, но и к обеднению дистиллята ценными летучими компонентами.

Таблица 5 – Влияние объема головной фракции на качество шелковичного дистиллята

Наименование показателя	Объем головной фракции, % от объема загрузки в куб						
	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Объемная доля этилового спирта, %	78,8	76,5	76,2	73,0	71,9	70,5	67,5
Массовая концентрация метанола, г/дм ³	2,18	1,92	1,78	1,67	1,58	1,44	1,40

Более эффективным способом явилось изменение укрепляющего эффекта дистилляционной установки. Результаты исследований показали, что уменьшение площади охлаждения дефлегматора на 50 % позволило снизить укрепляющий эффект установки от

первоначального на 20 %, что привело к заметному изменению динамики перехода летучих компонентов в дистиллят, в том числе метанола (Рисунок 1).

СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНОЛА В ДИСТИЛЛЯТАХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

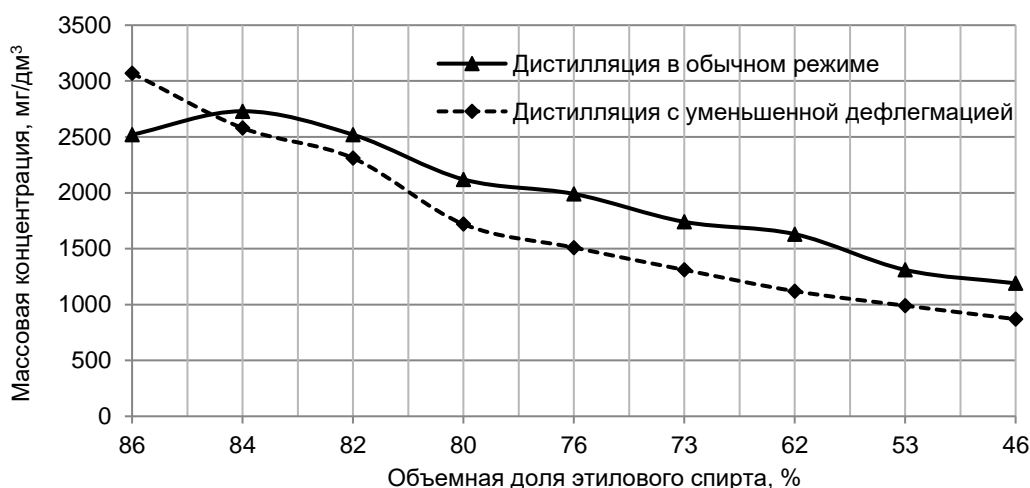


Рисунок 1 - Влияние режима работы установки на динамику изменения концентрации метанола в шелковичном дистилляте в процессе однократной дистилляции

Характер изменения концентрации метанола в процессе дистилляции на установке со сниженной степенью дефлегмации свидетельствует о большем его переходе в высокоспиртуозные фракции (головная фракция), что дало возможность снизить его концентрацию в шелковичном дистилляте на 16 %.

В целом по результатам исследований предложены эффективные способы снижения концентрации метанола в дистиллятах из растительного сырья, основанные на регулировании активной кислотности (рН) подготовленного сырья, применении на стадии мацерации сырья комплексных ферментных препаратов с оптимальным составом входящих в них ферментов, использованием для сбраживания специально подобранных для каждого вида сырья рас дрожжей, регулировании режимных параметров дистилляции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология спирта / В.Л. Яровенко, В.А. Маринченко, В.А. Смирнов и др.; Под ред. проф. В.Л. Яровенко. – М.: Колос, «Колос-Пресс», 2002. – 464 с.
2. Техническое регулирование производства и оборота винодельческой продукции и спиртных напитков. Регламент Европейского союза [под ред. Л.А. Оганесянца, А.Л. Панасюка]. – М.: Промышленно-консалтинговая группа «Развитие» по заказу ГУ ВНИИ пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности. – 2009. – 200 с.
3. ГОСТ 32160-2013 Дистиллят фруктовый (плодовый). Технические условия. – Введен 2014-07-01. – М.: Стандартинформ, 2014. – 4 с.
4. Оганесянц Л.А., Лорян Г.В. Изучение летучих компонентов шелковичных дистиллятов / Л.А. Оганесянц, Г.В. Лорян // Виноделие и виноградарство. – 2015. – № 2. – С. 17 – 20.

5. Оганесянц Л.А. Оценка технологических свойств рябины обыкновенной в качестве сырья для плодовой водки / Л.А. Оганесянц, В.А. Песчанская, Е.В. Дубинина, В.А. Трофимченко // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2016. – №9. – С. 19-22.
6. Крикунова Л.Н., Дубинина Е.В. Разработка технологии спиртного напитка на основе вишневого дистиллята / Л.Н. Крикунова, Е.В. Дубинина // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2017. – №4. – С. 25-28.
7. Ли Э., Пигготт Дж. Спиртные напитки: Особенности брожения и производства / Э. Ли, Дж. Пигготт (ред.); перевод с англ. под общ. ред. А.Л. Панасюка. – СПб.: Профессия, 2006. – 552 с.
8. Кварацхелия В.Н., Родионова Л.Я. Динамика изменения пектиновых веществ плодово-ягодных культур в процессе хранения в замороженном состоянии / В.Н. Кварацхелия, Л.Я. Родионова // Молодой ученый. – 2015. - №5.1. – С. 83-86.
9. Ereish, S., Orhan, E. Chemical composition of white (*Morus alba*), red (*Morus rubra*) and black (*Morus nigra*) mulberry fruits. / S. Ereish, E. Orhan // Food Chemistry. – 2007. – №103. – P. 1380-1384.
10. Крикунова Л.Н., Гернет М.В., Чететкин Д.В. Пектиновые вещества топинамбура: содержание, распределение по аналитическим частям, свойства / Л.Н. Крикунова, М.В. Гернет, Д.В. Чететкин // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2006. – №5. – С. 50-54.
11. ГОСТ 32095-2013 Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения объемной доли этилового спирта. – Введен 2014-07-01. – М.: Стандартинформ, 2014. – 5 с.
12. ГОСТ 33834-2016 Продукция винодельческая и сырье для ее производства. Газохроматографический метод определения массовой концентрации летучих компонентов. – Введен 2018-01-01. – М.: Стандартинформ, 2016. – 11 с.
13. Арутюнова Г.Ю., Родионова Л.Я. Функциональные пищевые изделия на основе косточковых плодов / Г.Ю. Арутюнова, Л.Я. Родионова // Пищевая технология. – 2008. - №1. – С. 39-41.

14. Левгерова Н.С., Джигадло Е.Н. Химико-технологическая характеристика плодов современного сортимента вишни (Обзор) / Н.С. Левгерова, Е.Н. Джигадло // Вестник ВОГиС. – 2009. – Т. 13. – №4. – С. 794-810.

15. Чечеткин Д.В., Карпиленко Г.П., Крикунова Л.Н. Пектинэстераза топинамбура: активность, свойства / Д.В. Чечеткин, Г.П. Карпиленко, Л.Н. Крикунова // Производство спирта и ликеро-водочных изделий. – 2006. - №3. – С. 18-19.

Крикунова Людмила Николаевна, д.т.н., профессор, ведущий научный сотрудник отдела технологии крепких напитков

ВНИИБуВП – филиала ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, e-mail: cognac320@mail.ru, Тел.: 8(499)255-20-21

Дубинина Елена Васильевна, к.т.н., ведущий научный сотрудник отдела технологии крепких напитков ВНИИБуВП – филиала ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, e-mail: elena-vd@yandex.ru, Тел.: 8(499) 246-66-12