

Летучие азотистые вещества и их содержание

в спирте и водке

Канд. техн. наук **В. Ф. Суходол, И. Д. Павчелюк, А. М. Куц**

КТИПП

Канд. техн. наук **П. Я. Б а ч у р и н**

Московский ликерно-водочный завод

Качество водок зависит от состава сырья и способов очистки водно-спиртовых растворов. Содержание и влияние сложных эфиров, кислот, высших спиртов и альдегидов на органолептические показатели спирта и водок достаточно хорошо изучены [7]. К малоизученным примесям этилового спирта относятся летучие вещества, содержащие азот и серу, обладающие низким порогом ощущения и существенно влияющие на формирование органолептических достоинств спирта и водок.

Присутствие летучих азотистых веществ (ЛАВ) в спирте обусловлено наличием их в исходном сырье [2, 4, 7, 8, 9], а также образованием в процессе брожения и при перегонке бражки [5, 6]. Содержание ЛАВ в бражке возрастает с увеличением степени дефектности исходного сырья. Определенная часть ЛАВ, и прежде всего аммиак, вносится в производственный цикл с технологической водой и открытым паром, используемым при ректификации [2]. В процессе ректификации спирта ЛАВ эффективно удаляется и их содержание в ректифицированном спирте составляет всего 5—6% количества введенного в аппарат [2, 8].

По мнению Н. Г. Положенцевой [6], Г. Л. Висневской [2, 5] и С. К. Суджене [8], ЛАВ являются специфическими примесями мелассного спирта и содержатся в нем в количестве 0,5—0,4 мг/л. При переработке крахмалистого сырья их содержание значительно ниже —0,01—0,2 мг/л.

ЛАВ спирта представлены в основном алифатическими аминами и аммиаком. К этой группе соединений относятся также оксимы (этаноламин и др.) и аминокальдегиды. В спирте, выработанном из крахмалистого сырья, идентифицированы [6, 8] этиламин, пропиламин и бутилами-н, а в мелассном

спирте — метиламин, этиламин, триэтиламин, пропиламин, диэтиламин, дипропиламин и бутиламин. Присутствие ЛАВ в спирте придает ему специфический сладковато-гнилостный вкус и затхлый запах [5]. Однако, в литературе практически отсутствуют сведения о количественном содержании и качественном составе ЛАВ водок.

Целью работы явилось определение содержания ЛАВ в сырых и ректифицированных спиртах и водке Водка Московского ликерно-водочного завода, а также влияния отдельных ЛАВ на органолептические показатели водки.

Исследовали сырые и ректифицированные спирты различных спиртовых заводов, а также водку Московского ликерно-водочного завода.

Суммарное содержание ЛАВ в пересчете на аммиак определяли колориметрическим методом с применением реактива Несслера, (приготовленного по прописи Фолина) [5].

Предварительно было определено влияние различных вспомогательных веществ, используемых для приготовления водок, а также примесей спирта в концентрациях, характерных для водочного -производства, на реакцию Несслера (табл. 1).

Из данных таблицы 1 следует, что на реакцию Несслера существенно влияет только наличие сахара в растворе. Поэтому все пробы, содержащие сахар, предварительно перегоняли при атмосферном давлении. При этом для связывания аминов в приемную колбу помещали 20 мл 1 н-сульфатной кислоты. Специальными опытами установлено, что потерь аминов при перегонке не происходит.

Таблица 1

Наименование добавок или примесей	Концентрация, % мас.	Содержание ЛАВ, мг/л	Примечание
Водно-спиртовой раствор 40 об. %	—	1,88	Контроль
Перманганат калия	0,1	1,90	
Лимонная кислота	0,1	1,86	
Уксусная кислота	0,1	1,86	
Сода	0,1	1,86	
Сахар	0,1	Не определено	
Сивушное масло	0,1	1,88	Образовалась муть, окраска коричневая
Уксусный альдегид	0,1	1,89	

Далее 100 мл анализируемого раствора смешивали с 10 мл 1 н-сульфатной кислоты, и выпаривали на водяной бане до тех пор, пока оставшийся раствор не приобретет бурую окраску. Остаток после выпаривания бидистиллятом переводили в мерную колбу на 100 мл, в которую также добавляли 20 мл 1 м-гидроксида натрия и 2 мл 50%-ного раствора тартрата калия-натрия. После доведения объема колбы до метки, перемешивая, 10 мл полученного раствора смешивали с 1 мл реактива Несслера и оставляли в цилиндре с притертой пробкой. По истечении 30-минутной выдержки раствор колориметрировали при длине волны 432 нм и толщине грани кюветы 20 мм. В глухом опыте брали 100 мл бидистиллята, а ход анализа оставался прежним. Градуировочную кривую строили по растворам сульфата аммония с точно известной концентрацией.

Для качественного определения состава ЛАВ использовали метод газожидкостной хроматографии [2, 6, 8] с применением хроматографа модели Цвет 4-67 с пламенноионизационным детектором. Схема подготовки проб и их анализ на газовом хроматографе приведена на рис. 1. Разделяли амины в изотермическом режиме при чувствительности хроматографа 20×10^9 при параметрах: объем пробы — 7 мкл, расход газа-носителя (азота) — 40 мл/мин, расход водорода — 40 мл/мин, расход воздуха — 400 мл/мин, температура термостата — 65°C , температура испарителя — 135°C , скорость движения

диаграммной ленты —240 мм/ч. Так как амины вводили в хроматограф в виде солей, растворенных в додекане, для их разложения перед основной рабочей колонкой был подключен дополнительный реактор, заполненный хроматоном NAW с 5%-ным раствором КОН. Это позволило разлагать непосредственно в реакторе соли аминов до свободных оснований, которые затем направляли в рабочую колонку для разделения.

Идентифицировали амины сравнением продолжительности удерживания чистых и неизвестных соединений в одинаковых условиях анализа.

Таблица 2

Наименование завода-поставщика	Сырье	Крепость, об. %	ДАР	
			мл/л	мл/л безводного спирта
Беликовичи, завод имени 40 лет Октября, БССР	зерно и картофель	88,90	0,46	0,51
Пречистенский, РСФСР	зерно	90,60	0,78	0,86
Ивацковский, БССР	зерно	88,60	0,83	0,91
Круптовский, РСФСР	зерно	89,20	0,80	0,88
Ховринский, РСФСР	зерно и картофель	89,30	0,66	0,73
Бурцевский, РСФСР	зерно	90,70	0,64	0,72
Корыстовский, РСФСР	зерно	89,20	0,93	1,03
Вердевский, РСФСР	зерно	88,60	0,74	0,82
Кривчевский, БССР	зерно и картофель	90,30	1,44	1,50
Первомайский, РСФСР	зерно и картофель	88,85	0,78	0,86
Отцевский, БССР	зерно	90,70	0,53	0,58

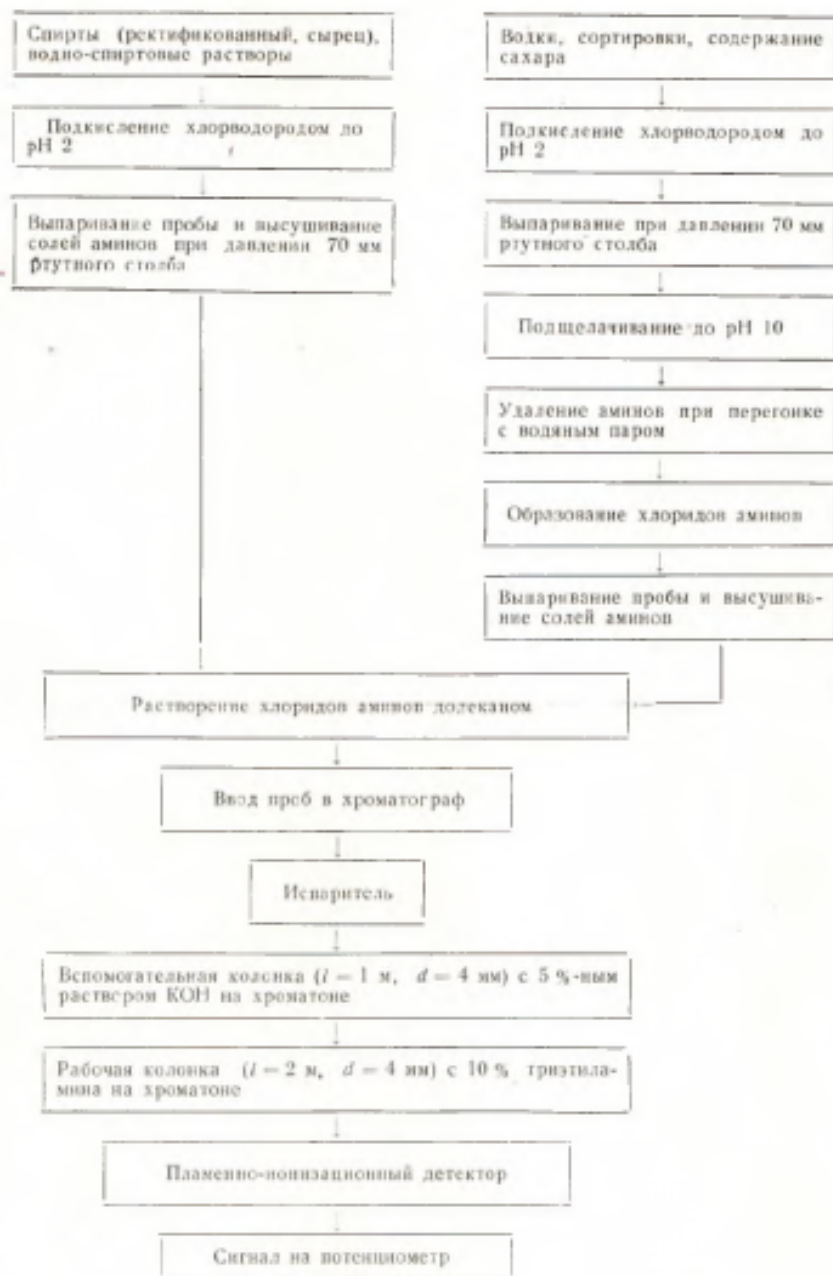


Рис. 1. Схема подготовки проб и их анализ на газовом хроматографе.

В табл. 2 приведен состав сырых спиртов 11 спиртовых заводов РСФСР и БССР, поступающих на Московский ликерно-водочный завод для последующей ректификации. По своим физико-химическим показателям все спирты соответствовали требованиям ГОСТ 131-67. По содержанию ЛАВ эти спирты можно отнести к спирту-сырцу с низким содержанием ЛАВ, так как обычно их количество в сырых спиртах достигает 2—12 мг/л [2, 4]. Можно

предположить, что снижению ЛАВ в сырых спиртах способствовало внедрение вакуум-охлаждения при осахаривании разваренной массы.

Изменение состава ректификованного спирта, выработанного на различных спиртовых заводах в сравнении с сырцам видно из табл. 3. ЛАВ удалялись в процессе ректификации на Московском ликерно-водочном заводе весьма эффективно. По сравнению с сырцом количество ЛАВ уменьшилось в ректификате в 18 раз и в ректификате высшей очистки их содержалось всего 0,05 мг/л.

Содержание ЛАВ обусловило различные дегустационные оценки спиртов. Этот вывод согласуется с литературными данными [5], а также с дегустационной оценкой спиртов Киевского спиртообъединения, выработанных в I кв. 1975 г. (табл. 3). Все спирты соответствовали требованиям ГОСТ 5962-67, однако существенно отличались по содержанию ЛАВ. Как отмечалось и в ранее проведенных исследованиях [4, 8], по содержанию ЛАВ спирты, выработанные из мелассы, значительно превосходили спирты, полученные из крахмалистого сырья. Исключение составил спирт Каменского спиртового завода, что определило его более высокую дегустационную оценку по сравнению с другими мелассными спиртами.

В то же время известно, что основным источником ЛАВ в водочном производстве является вода, в которой их содержание в 33 раза больше по сравнению с ректификованным спиртом.

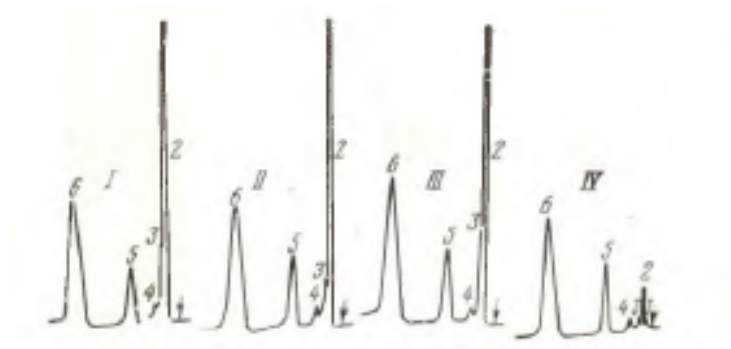


Рис. 2. Хроматограммы спирта-сырца (I), спирта-ректификата (II), сортировки (III) и водки Водка Московского ликерно-водочного завода:

1 — триметиламин; 2 — триэтиламин; 3 — диметиламин; 4 — диэтиламин; 5 — пропиламин; 6 — бутиламин.

ЛАВ спирта и водки Водка представлены (рис. 2) триметиламином, триэтиламином, диметиламином, диэтиламином, пропиламином и бутиламином. Сопоставление хроматограмм ректифицированного спирта и сортировки показало, что они существенно не отличаются друг от друга. Из этого следует, что, по-видимому, основным компонентом ЛАВ воды является аммиак, который хроматографически с пламенно-ионизационным детектором не определяется.

Таблица 3

Завод-изготовитель	Сырье	Вид спирта	Показатели качества спирта										
			крепость, об. %	проба на чистоту	окисляемость, мпш	мг/л безводного спирта					металл, об. %	фуфурол	легучающиеся в осадке, балл
						альдегиды	кислоты	эфир	снуршное масло	ЛАВ			
Московский ликерно-водочный	зерно	сырец	89,3	не определялась		<300	не определялась	300	<5000	0,88	0,13	не определялась	
	картофель	ректификат высшей очистки	96,4	выдерживает	20	3	6	22,8	3	0,05	0,05	нет	9,50
Стадницкий Коростышевский	зерно	То же	96,5	То же	24	4	8,8	18,5	3	0,35	0,05	То же	9,38
	зерно	..	96,7	..	22	3	5,2	4,6	3	0,03	0,05	..	9,58
Липинский Червоносский Межеричский	зерно	..	96,4	..	20	4	6,2	16,8	3	0,25	0,05	..	9,35
	зерно	экстра	96,7	..	20	2	3,11	18,3	3	0,04	0,05	..	9,52
Трилесский Тхоровский Андрушевский Каменский Мало-Висковский	зерно	ректификат высшей очистки	96,5	..	23	4	7,2	19,2	4	0,07	0,05	..	9,50
	меласса	То же	96,5	..	21	3	6,3	18,0	3	0,57	0,05	..	9,22
	меласса	..	96,5	..	19	4	9,3	22,8	4	0,86	0,05	..	9,00
	меласса	..	96,4	..	16	3	7,8	22,0	2	0,60	0,05	..	9,20
	меласса	..	96,4	..	20	3	4,2	18,3	3	0,04	0,05	..	9,40
меласса	..	96,3	..	17	4	5,6	22,3	4	0,52	0,05	..	9,25	

Таблица 4

Наименование пробы	Введено автоокисляемого соединения		Оценка в баллах				Примечание
	об. %	мг/л	цвет	запах	вкус	общая оценка	
Водно-спиртовой раствор крепостью 40 об. % (контроль)	—	—	2,00	3,85	3,35	9,20	Вкус и запах, свойственные водке из зерно-картофельного спирта, вкус слегка жгучий.
То же + триэтиламин	0,00001	0,67	2,00	3,53	3,00	8,53	Появилась горечь и вяжущее ощущение, послевкусие усилилось. Запах почти не изменился.
	0,0001	0,70	2,00	3,25	2,75	8,00	Горечь и вяжущее послевкусие усилилось. Запах, характерный для мелассного спирта, характерная сладость.
	0,001	7,00	2,00	2,35	2,50	6,85	Запах резкий; вкус горьковатый, вяжущий со сладостью напоминает мелассный спирт самого низкого качества.
	0,01	70,00	2,00	2,00	1,40	5,40	Тухлый и резкий запах с примесью запаха прогорклого масла, гнили; вкус мыльный, сильное послевкусие, горечь и сладость.
	0,00001	0,07	2,00	3,48	3,21	8,69	Едва уловимая горечь, вкус жгучий, запах резкий.
Водно-спиртовой раствор крепостью 40 об. % + пропиламин	0,0001	0,70	2,00	3,01	3,15	8,16	Появилась горечь, вяжущее послевкусие; в запахе появился запах гнили.
	0,001	7,00	2,00	2,60	2,42	7,02	Горечь и вяжущее послевкусие, едва уловимая сладость, запах резкий с гнилью.
	0,01	70,00	2,00	2,00	2,04	6,04	Резкая вяжущая горечь, появилось ощущение сладости, запах резкий характерный для гнили.
	0,00001	0,07	2,00	3,62	2,95	8,57	Появилось неприятное послевкусие, резкость во вкусе.
Водно-спиртовой раствор крепостью 40 об. % + бутиламин	0,0001	0,70	2,00	3,20	2,67	7,87	Во вкусе горечь и сладость. Запах неприятный, напоминает мелассный спирт плохого качества.
	0,001	7,00	2,00	2,44	2,30	6,74	Запах резкий, выраженное послевкусие, горечь и сладкий вкус.
	0,01	70,00	2,00	2,60	1,80	5,80	Запах тухлый и резкий, во вкусе горечь, сладость и послевкусие, уловимый мыльный привкус.
	0,00003	0,21	2,0	3,27	2,92	8,19	Во вкусе вяжущая горечь, запах резкий неприятный.
Водно-спиртовой раствор крепостью 40 об. % + триэтиламин + пропиламин + бутиламин	0,0003	2,10	2,00	2,80	2,40	7,20	Вяжущая долго непроходящая горечь, запах резкий. Появилась сладость, напоминает плохой мелассный спирт.
	0,003	21,00	2,00	1,70	1,88	5,58	Вяжущий резкий вкус, выражена сладость и гниль, привкус мыльный, запах гнили.
	0,03	210,00	2,00	1,00	0,95	3,95	Резкая горечь, Послевкусие, сладость с привкусом мыла. Запах стал более резким с запахом гнили.
Водно-спиртовой раствор крепостью 40 об. % + дибутиламин	0,002	14,00	2,00	2,92	2,21	7,13	Запах тухлый, резкая долго непроходящая горечь.
Водно-спиртовой раствор крепостью 40 об. % + аммиак	0,0001	0,7	2,00	3,50	3,10	8,60	Небольшая горечь и резкость, едва уловимая сладость.
	0,001	7,00	2,00	2,85	2,53	7,38	Горечь и резкость усилились, затхлость, послевкусие характерное для аммиака.

Для определения влияния отдельных ЛАВ на органолептические показатели водок были проведены опытные дегустации водно-спиртовых растворов крепостью 40 об. % с добавлением аммиака, моно-, ди- и триаминов. Дозировка аминов и аммиака колебалась в широких пределах от 0,07 до 70 мг/л, что позволило выявить существенное влияние этих веществ на формирование органолептических достоинств спирта и водок. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Установлено, что наибольшее влияние на органолептическую оценку водки оказывает триэтиламин, который даже в количестве 0,07 мг/л

способствует проявлению в контроле горечи, вяжущего ощущения и привкуса мелассного спирта. Увеличение содержания триэтиламина до 7 мг/л снизило балловую оценку с 9,2 до 6,85 ед. за счет появления в образце резкого запаха, горьковатого, вяжущего вкуса и постороннего привкуса.

Несколько меньшее влияние на формирование органолептических достоинств оказывали моноамины: пропил- и бутиламин. Однако, как видно из табл. 4, и эти амины в количестве 0,07 мг/л существенно ухудшали запах и вкус испытуемого образца. Добавка этих аминов в количестве 0,7—1,0 мг/л обуславливала горечь и вяжущий привкус испытуемого образца. В нем появлялась затхлость и улавливался оттенок гнили.

Именно эти амины наиболее часто встречаются в спиртах, выработанных из крахмалистого сырья. Увеличение содержания моноаминов до 7 (мг/л снижает балловую оценку на 2 ед. и делает практически непригодным такой спирт и водно-спиртовую смесь для ликерно-водочной промышленности.

Смесь моно- и триаминов в количестве 0,21 мг/л вызвала появление резкого неприятного запаха и вяжущей горечи во вкусе.

Дибутиламин (14 мг/л) явился причиной затхлого запаха и долго непроходящей горечи.

Наименьшее влияние на органолептические показатели спирта и водок оказывал аммиак, но и он в количестве 0,7 мг/л заметно снижал балловую оценку спирта и водки. При увеличении содержания аммиака в контроле до 7 мг/л в испытуемом образце появилась интенсивная горечь и резкость, а также характерный мыльный привкус и затхлость.

Исследовались также различные спирты с содержанием ЛАВ от 0 до 1 мг/л. Установлено, что в спиртах, предназначенных для выпуска продукции высшей категории типа Пшеничной, Сибирской, Посольской, не должно содержаться ЛАВ или их количество не должно превышать 0,01—0,02 мг/л. Очень важно, чтобы в таких спиртах не было триметиламина и триэтиламина, наиболее ухудшающих качество спирта и водок. Только в этом случае можно обеспечить органолептическую оценку спирта и водок 9,5 баллов и выше.

Содержание ЛАВ в спирте в количестве 1 мг/л обуславливало низкие дегустационные показатели спирта (балловая оценка 8,7÷8,5 и ниже) и плохое его качество.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что существует корреляционная зависимость между содержанием ЛАВ и дегустационной оценкой спирта. По влиянию на органолептические показатели водки исследованные ЛАВ располагаются в такой последовательности: триамины > диамины > моноамины > аммиак.

При низких дегустационных показателях спиртов целесообразно определять в них общее содержание ЛАВ методом Несслера.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бачурин П. Я., Смирнов В. А. Технология ликерно-водочного производства. — М.: Пищевая промышленность, 1975.
2. Висневская Г. Л., Сокольская Е. В., Егоров А. С. Балансы азотистых соединений при ректификации спирта, выработанного из мелассы. — Труды Укр-НИИСП, 1973, вып. 15.
3. Газохроматографический анализ качественного состава аминов в летучих компонентах пшеничного хлеба/ [А. С. Зюзько, Н. Г. Еникеева, И. Л. Журавлева, Р. В. Головня]. — Известия вузов СССР. Пищевая технология. 1973, № 3.
4. Кретович В. Л. Обмен азота в растениях.— М.: Наука, 1972.
5. Определение летучих азотистых оснований в этиловом спирте/ [В. Г. Висневская, А. С. Егоров, Е. В. Сокольская, Ю. А. Винярская]. — Труды УкрНИИСП, 1967, вып. 11.
6. Положенцева Н. Г. Исследование процесса ректификации при получении спирта из мелассы. Автореф. канд. дисс. — Киев, КТИПП, 1969.
7. Славущкая Н. И. Исследование и совершенствование способа обработки водно-этанольных растворов активным углем. Автореф. канд. дис. М.: ВЗИПП, 1974.

8. Суджене С. К. Исследование летучих азотистых примесей спирта-сырца и продуктов ректификации. Автореф. канд. дисс. — Каунас, Каунасский политехнический институт, 1970.
9. Hrdlicka J. Janicek G. Volative amines isolated from beet molasses. — Sbornik Vysoke skoly Chemicko — technologicke v Prage. Potraviny, 1966, E9.