

JUODŪJŲ SERBENTŲ, AVIEČIŲ, ARONIJŲ, OBUOLIŲ IR RABARBARŲ VYNO DISTILIATŲ ŠALUTINIŲ FERMENTACIJOS PRODUKTŲ, TURINČIŲ ĮTAKOS GĖRIMŲ SAUGAI IR KOKYBEI, TYRIMAI

Aušra Šimonėlienė

Kauno kolegija

Anotacija. Vaisiai ir uogos – nuo seno naudojama puiki žaliava įvairių gaiviųjų gėrimų, sulčių, vyno gamyboje. Pasaulyje vis dažniau analizuojamas vaisių bei uogų potencialas, galimas jų panaudojimas distiliatų, spiritinių gėrimų gamyboje. Vaisių spirito apibrėžimas ir reikalavimai pateikti Reglamente (EB) Nr. 110/2008). Spiritai – tai alkoholiniai gėrimai, kurių žaliava yra naudojami vaisiai ar kitos cukraus turinčios augalų dalys. Jie gaminami alkoholinės fermentacijos būdu, o vėliau distilijuojami. Vaisių uogų distiliatas yra ne tik vandens ir etanolio mišinys. Jis sudarytas iš daugelio aromatinių komponentų, susidarantių fermentacijos proceso metu ir nulemiančio gėrimo juslines savybes: skonį bei aromatą. Atlikto tyrimo tikslas – išanalizuoti šalutinių medžiagų kiekį distiliatuose susidarantių vyno fermentacijos metu naudojant skirtingą augalinę žaliavą. Svarbu paminėti, kad alkoholinės fermentacijos procesas ne vien tik anaerobinis procesas, kurio metu mielės anaerobinės fermentacijos metu išsiskiriant šilumai skaido cukrus iki etanolio ir CO₂. Fermentacijos metu susidaro daug šalutinių produktų, kurie nulemia vyno, o vėliau ir distiliatų sudėtį bei juslinius rodiklius. Tyrimui buvo naudoti Lietuvoje plačiai auginami juodieji serbentai, aronijos, rabarbarai, obuoliai ir avietės. Nustatyta, kad metanolio koncentracija visuose mėginiuose buvo mažesnė už ES teisės aktų nustatytą ribą. Taip pat nustatyta, kad priemaišų, t. y. aukštesniųjų alkoholių, aldehidų ir esterių kiekis distiliatuose skiriasi priklausomai nuo fermentacijai naudotų žaliavų. Didžiausias esterių kiekis išreikštas etilacetatu, g/ hl a.a. nustatytas obuolių ir aronijos distiliate (atitinkamai 69,53±14,60; 63,73±13,38); mažiausiais kiekiais – juodųjų serbentų vyno distiliate. Daugiausia aldehidų išreikštų acetaldehidu, g/hl a.a. aptikta rabarbarų vyno distiliate 1017,59±3,24, mažiausias kiekis nustatytas juodųjų serbentų vyno distiliate 50,37±9,57. Aukštesniųjų alkoholių išreikšiamų 2-metilpropanoliu, g/hl a.a. daugiausia buvo aptikta aronijos uogų vyno distiliate 117,82±9,43, o mažiausias juodųjų serbentų vyno distiliate 32,44±2,59. Kaip parodė tyrimas, identiškomis sąlygomis fermentuotos skirtingos žaliavos (skirtingų vaisių bei uogų) distiliatų sudėtis skyrėsi. Straipsnyje pateikiami atlikto tyrimo rezultatai ir analizuojamas gautų rezultatų priežastinis ryšys.

Reikšminiai žodžiai: distiliatas, spiritas, vaisių uogų vynas, lakieji junginiai, metanolis, esteriai, aldehidai, aukštesnieji alkoholiai.

Įvadas

Vaisių uogų distiliatas yra ne tik vandens ir etanolio mišinys. Jis sudarytas iš daugelio aromatinių komponentų, susidarantių fermentacijos proceso metu.

Vaisių spiritiniai gėrimai priklauso spiritinių gėrimų grupei, kuri yra labai populiari visame pasaulyje, ypač Rytų ir Vidurio Europos šalyse. Jie laikomi tradiciniu alkoholiniu gėrimu ir savotišku gastronominiu paveldu (Pham, 2021).

Pastaruoju metu vartotojai ieško vis įdomesnių įmantresnių skonių. Ši tendencija vis plačiau apima visas maisto pramonės sritis, įskaitant gėrimus. Įvairūs spiritai išplito ir tapo nepakeičiama dalimi daugumos gastronominių kultūrų visame pasaulyje (Stoica, 2020). Pietryčių Europos šalyse vaisių brendžių, ypač slyvų ir vynuogių brendžių bei kriaušių ir obuolių brendžių, gamyba ir vartojimas turi senas tradicijas (Mrvčić ir kt., 2021). Anot šio tyrimo autorių, juslinio vertinimo rezultatai rodo aukštą vaisių spiritinių gėrimų iš šios Europos dalies juslinę kokybę (Mrvčić ir kt., 2021).

Vis tik palyginamosios skirtingos vaisių ir uogų žaliavos, įskaitant daržoves bei žoleles, vyno distiliatų analizės duomenų mokslinėje literatūroje stinga, jų beveik nėra.

Tyrimo tikslas – išanalizuoti šalutinių medžiagų kiekį distiliatuose, susidarantių vyno fermentacijos metu naudojant skirtingą augalinę žaliavą.

Tyrimo objektas – juodųjų serbentų, aviečių, aronijų, obuolių ir rabarbarų vyno distiliatai.

Uždaviniai:

1. atlikti išsamią informacinių šaltinių analizę apie šalutinius junginius susidarantių alkoholinės fermentacijos metu;
2. išanalizuoti ir palyginti metanolio kiekį susidarantių fermentacijos metu, fermentacijai panaudojant skirtingas augalines žaliavas;
3. išanalizuoti ir palyginti aukštesniųjų alkoholių kiekį susidarantių fermentacijos metu, fermentacijai panaudojant skirtingus vaisius bei uogas;
4. išanalizuoti ir palyginti esterių ir alkoholių kiekius susidarantių fermentacijos metu, fermentacijai panaudojant juoduosius serbentus, aronijas, rabarbarus, avietes ir obuolius.

Tyrimo metodai: informacinių šaltinių apžvalga; empiriniai fermentacijos proceso ir vaisių uogų distiliatų tyrimai.

Informacinių šaltinių apžvalga

Vaisiai ir uogos puiki žaliava, todėl vis dažniau analizuojamas uogų potencialas, galimas jų panaudojimas distiliatų gamyboje (López ir kt., 2017).

Dujų chromatografijos būdu ištirtos Serbijoje išaugintų skirtingų juodųjų serbentų (*Malling Juel*, *Ometa*, *Ben Sarek*) ir dviejų raudonųjų serbentų veislių (*Random* ir *Versailles*) vaisių spirito cheminės savybės (Vulić ir kt., 2012).

Pasaulyje atliekamų tyrimų rezultatai rodo, kad net ir šilauogės gali būti sėkmingai naudojamos gaminant saugų vartotojams, geros juslinės kokybės spiritą. Ispanijoje, vietovėse kurios nėra tinkamos vynuogių auginimui, ūkininkai ėmėsi gaminti serbentų brendį ir jį tyrinėti. Visi tirti serbentų brendžių mėginiai atitiko ES reikalavimus dėl metanolio ir kitų komponentų, tokių kaip acetaldehidai, etilo acetatas ir didelis alkoholio kiekis (Reglamentas (EB) Nr. 110/2008). Serbentų distiliatai buvo lyginami su kitais komerciniais spiritiniais gėrimais, įskaitant slyvų ir vynuogių brendžius (González ir kt., 2016).

Spiritai – tai alkoholiniai gėrimai, kurių žaliava yra naudojami vaisiai ar kitos cukraus turinčios augalų dalys. Jie gaminami alkoholinės fermentacijos būdu, o vėliau distiliuojami (Spaho ir kt., 2017). Vidurio Europos šalyse, taip pat Azijoje ir daugelyje Amerikos šalių stipriųjų alkoholinių gėrimų amatinė nedidelės apimties gamyba turi senas tradicijas, o dažniausiai pirmenybė teikiama to regiono medžiagoms, kuriose yra cukraus. Pavyzdžiui, Vidurio Europos šalyse daugiausia naudojami vaisiai, tokie kaip vyšnios, obuoliai ir slyvos, o kituose regionuose daugiausia dėmesio skiriama grūdams (Rytų Europa) arba cukranendrių žaliavoms (Centrinė ir Pietų Amerika). Iš visų natūralių fermentacijai naudojamų medžiagų vaisiai galutiniame produkte siejami su didžiausia metanolio koncentracija, nes juose yra pektino. Paprastai *Prunus* genties kaulavaisiai (vyšnios, slyvos) ir *Malus* bei *Pyrus* genčių sėklavaisiai (obuoliai, kriaušės) siejami su didžiausiu metanolio kiekiu (Spaho ir kt., 2017).

Metanolis yra natūralus ingredientas, daugiausia randamas vaisių spiritiniuose gėrimuose, tokiuose kaip obuolių, kriaušių, slyvų ar vyšnių spiritas. Junginys susidaro fermentacijos metu ir po jos saugojimo metu vykstant natūraliai esančių pektinų fermentinei hidrolizei. Metanolis yra toksiškas, kai viršija tam tikrus slenksčius, todėl daugumoje jurisdikcijų nustatytos teisinės šios medžiagos leistinos koncentracijos ribos, todėl metanolio kiekį

reikia mažinti ir jo lygį būtina kontroliuoti. Daugeliu atvejų didžiausias leistinas metanolio kiekis vaisių spirite yra 1000 g/hl absoliutaus alkoholio (g/hl a.a.) (Reglamentas (EB) Nr. 110/2008). Išimtis yra taikoma slyvų (*Prunus domestica L.*), mirabelių (*Prunus domestica L. var. syriaca (Borkh.) Janch. ex Mansf.*), naminių slyvų (*Prunus domestica L.*), obuolių (*Malus domestica Borkh.*), kriaušių (*Pyrus communis L.*), išskyrus kriaušes „Williams“ (*Pyrus communis L. cv „Williams“*), aviečių (*Rubus idaeus L.*), gervuogių (*Rubus fruticosus auct. aggr.*), abrikosų (*Prunus armeniaca L.*), persikų (*Prunus persica (L.) Batsch*) spiritams, kuriuose metanolio leistinas kiekis yra 1200 g/hl a.a. Išimtis yra, kai leistinas metanolio kiekis yra 1350 g/hl a.a., taip pat yra taikomas spiritui gautam iš šių vaisių ar uogų: kriaušių „Williams“ (*Pyrus communis L. cv „Williams“*), raudonųjų serbentų (*Ribes rubrum L.*), juodųjų serbentų (*Ribes nigrum L.*), šermukšnių (*Sorbus aucuparia L.*), šėivamedžio uogų (*Sambucus nigra L.*), svarainių (*Cydonia oblonga Mill.*), kadagio uogų (*Juniperus communis L.* ir (arba) *Juniperus oxicedrus L.*).

Daugumoje alkoholinių gėrimų, tokių kaip alus ir vynas, natūraliai susidarancio metanolio kiekis yra gana mažas. Juose metanolio koncentracijos nėra reikšmingos, todėl pagal galiojančius teisės aktus metanolio kiekis vyne ir aluje nėra kontroliuojamas.

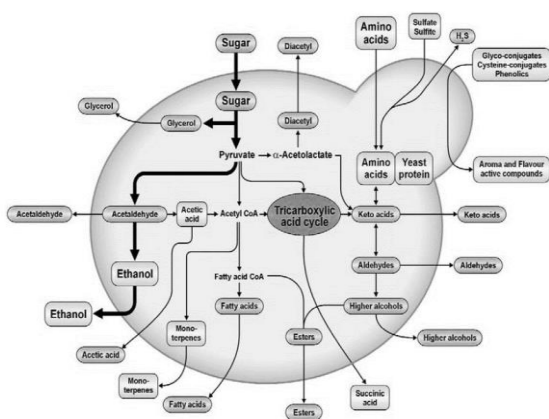
Metanolis nėra alkoholio fermentacijos šalutinis produktas. Tai sudedamoji dalis, atsirandanti dėl fermentinio pektino, esančio vaisiuose, skilimo. Pektolitiniais fermentais apdorojant pektiną atskyla metoksi grupės ir susidaro pektatas ir metanolis (Spaho ir kt., 2017). Ši reakcija vyksta ypač stipriai, kai vaisiai sunoksta ir suminkštėja. Yra ir kita nuomonė, kad tai yra šalutinis fermentacijos produktas, nes daugelis mielių padermių gali gaminti pektinazę, kuri deesterina pektiną. *S. cerevisiae* padermės, turinčios didelį Pektin Metil-esterazės aktyvumą, fermentacijos metu gali gaminti metanolį (Ohimain, 2016). Metanolio susidarymas pirmiausia priklauso nuo pektino kiekio, žaliavos komponento ir Pektin Metil-esterazės aktyvumo, atsirandancio fermentacijos proceso metu.

Vykdam distiliaciją, kuomet gaminami spiritiniai gėrimai, metanolio kiekis tampa reikšmingu rodikliu, susijusiu su produkto sauga, todėl pagrindinis dėmesys metanolio mažinimo priemonėms skiriamas būtent tokio tipo gėrimams.

Vis tik reikia paminėti, kad distiliatų kokybę nulemia ir daug kitų lakiųjų medžiagų, kurios distiliacijos proceso metu pereina į produktą.

Svarbu paminėti, kad alkoholinės fermentacijos procesas – ne vien tik anaerobinis procesas, kurio metu mielės anaerobinės fermentacijos metu išsiskiriant šilumai skaido cukrus iki etanolio ir CO₂. Fermentacijos metu susidaro daug šalutinių

produktų, kurie nulemia vyno, o vėliau ir distiliatų sudėtį bei juslinius rodiklius.



1 pav. Aromatinių junginių susidarymo ir sintezės keliai, vykstant cukraus, amino rūgščių ir sieros metabolizmui, veikiant mielėms (Lambrechts, 2000)

Kaip rodo mokslininkų Kelanne ir kt. (2022) atlikti tyrimai, mielių poveikis lakiesiems junginiams ir juslinėms vyno charakteristikoms yra labai svarbus ir reikšmingas. Juodųjų serbentų vynas buvo analizuojamas HS-SPME-GC-MS, GC-O ir bendrine aprašomąja analize. Iš juodųjų serbentų sulčių ir fermentuotų gėrimų buvo nustatyti devyniasdešimt aštuoni lakieji junginiai. Priklausomai nuo naudojamų mielių, buvo pastebėtas reikšmingas esterių (131 proc.), aukštesniųjų alkoholių (391 proc.) ir riebalų rūgščių (nėra sulčių mėginyje) kiekio padidėjimas, palyginti su pradinėmis sultimis.

Priimta laikyti, kad šalutiniai fermentacijos produktai yra metanolis, esteriai ir aldehydai bei aukštesnieji alkoholiai, dar kitaip vadinami fuzeliais. Jie ir yra analizuojami šio tyrimo metu. Reikia paminėti, kad alkoholinės fermentacijos metu mielių metabolizmo metu pasigamina ir daugiau įvairių medžiagų, tokių kaip organinės rūgštys, sieros vandenilis ir kt.

Aukštesnieji alkoholiai yra šalutinių produktų grupė, kurią mielės metabolizuoja iš aminorūgščių alkoholinės fermentacijos metu (Winterova ir kt., 2008). Aukštesniems alkoholiams priskiriami alifatiniai ir aromatiniai alkoholiai. Abeji atlieka svarbų vaidmenį vyno ir spiritinių gėrimų kokybei. Alifatiniai alkoholiai susideda iš izoamilo alkoholio, izobutanolio, propanolio ir aktyvaus amilo alkoholio, o aromatinuose alkoholiuose yra tirozolio ir 2-fenilo etilo alkoholio. Aukštesnieji alkoholiai gali teigiamai ir neigiamai paveikti vyno ir spiritinių gėrimų aromata ir skonį. Esant daugiau nei 3500 mg/l a.a., jie gali suteikti stiprų, aštrų kvapą ir skonį, o esant optimaliam kiekiui, jie gali prisidėti prie lakiųjų spiritinių gėrimų profilio, turinčio vaisių, malonaus kvapo ir esminių savybių (Spaho ir kt., 2017).

Skirtingų mielių padermių taikymas leidžia žymiai pakoreguoti aukštesniųjų alkoholių profilį ir kiekį vyne bei distiliatuose (Huang ir kt., 2022). Taip pat pridėtinės azotinės medžiagos (dažniausiai naudojamas diamonio fosfatas) fermentacijos metu gali sumažinti susidarančių aukštesniųjų alkoholių kiekį. (Vashakidze ir kt., 2020).

Aminorūgščių, aukštesniųjų alkoholių pirmtakų kiekis taip pat turi įtakos aukštesniųjų alkoholių susidarymui, kurių susidaro daugiau, kai didėja atitinkamas aminorūgščių kiekis.

Be to, etanolio kiekis, pH, fermentacijos temperatūra, vaisiaus sudėtis, vaisių veislė ir kt. turi įtakos aukštesniųjų alkoholių sudėčiai ir kiekiui galutiniuose produktuose (Pham, 2021).

Iš 1 paveikslė pateikiamos schemos matyti, kad alkoholinės fermentacijos metu susidaro ir įvairūs esteriai.

Esteriai yra viena didžiausių ir svarbiausių aromatinių junginių grupių, pasižyminčių dažniausiai maloniomis skonio savybėmis, tokiomis kaip vaisių (izofenilacetatas – kriaušių kvapas, etilheksanoatas – obuolių kvapas, izobutilacetatas – bananų kvapas) ir gėlių aromatais (2-feniletilacetatas, etildekanoatas, etilbutanoatas) (Pham, 2021). Esteris dažnai turi žemą skonio aptikimo slenkstį. Mažas etilo acetato kiekis paveikia kai kurių alkoholinių gėrimų aštrų kvapą, o esant dideliame kiekiui, jis suteikia vynu ir distiliatams vadinamąjį „acto skonį“. Apskritai, esterių sudėtis ir kiekis vyne ir spiritiniuose gėrimuose priklauso nuo žaliavos rūšies, naudojamo mielių štamo, misos pH ir kt.

Pagrindiniai spirituose randami karbonilo junginiai yra įvairūs lakieji aldehydai. Iš esmės, lakieji aldehydai prisideda prie būdingo skonio, ypač acetaldehido indėlio į žalių lapų, vaisių kvapą ir alkoholio oksidaciją (Spaho ir kt. 2017). Paprastai laikui bėgant acetaldehidų kiekis didėja dėl etanolio oksidacijos, mielių aktyvumo ir aeracijos.

Tyrimų metodai ir sąlygos

Eksperimentui naudotos žaliavos: juodieji serbentai, aronijos, rabarbarai, obuoliai, avietės, t. y. uogos, vaisiai ir daržovės, kurie šiuo metu Lietuvoje plačiausiai naudojami vaisių-uogų vynu gamybai. Pagal Lietuvos Respublikoje galiojančią vaisių uogų gamybos reglamentą, daržovės, naudojamos vyno gamybai (pvz., rabarbarai, agurkai, salierai, morkos, burokai, pastarnokai ir pan.), ir augaliniai produktai (pvz., pienės, dilgėlės ir pan.) laikomi vaisiais, todėl tolimesniame tyrimo aptarime, kalbant apie vaisius ir uogas, naudotas eksperimento metu, taip pat bus turima omenyje ir rabarbarai, t. y. rabarbarų stiebai.

Pradiniame etape žaliava buvo smulkinama ir apdorojama vokiečių kompanijos Erbslöh pektolitiniu fermentu Distizym FM-TOP. Tai

specialus fermentas, skirtas skaidyti distiliavimui skirtą vaisių bei uogų misą. Šis fermentas skirtas vaisiams bei uogoms, kurie turi tvirtą vaisių minkštimą. Distizym® FM TOP pektinazės pasižymi stipriu maceruojančiu poveikiu, turinčiu ypatingai skystinantį poveikį vaisiams. Preparatė Distizym® FM TOP esantys fermentai suardo vaisių ląstelių audinį ir pektino medžiagas, todėl šio fermento panaudojimas stipriai sumažina smulkintos masės klampumą ir ją suskystina. Fermentinio apdorojimo trukmė 6 val. (20 °C temperatūroje). Dėl intensyvaus mentalo skaidymo išsiskiria vertingi komponentai ir padidina sulčių, o vėliau – ir vyno bei distiliato aromatą. Traiškytas uogas ir vaisius apdorojus fermentais buvo spaudžiamos sultys. Rūgštis subalansuota taip, kad bendras titruojamų rūgščių kiekis būtų 8 -10 g/l. Tuomet, pridėdant cukraus, buvo iki 22,5 Brix suvienodinta visų mėginių cukraus koncentracija. Kiekvienos žaliavos buvo fermentuojama po tris analogiškus mėginius. Straipsnyje pateikiami trijų atsikartojančių bandymų aritmetiniai vidurkiai.

Paruošta misa fermentuota anaerobinėmis sąlygomis, naudojant sausas mieles *Saccharomyces bayanus* Freddo F3 Erbslöh, prieš tai jas aktyvavus. Fermentacija buvo vykdoma 15 °C temperatūroje, kol pilnai buvo sufermentuotas cukrus, esantis misoje. Fermentacijos procesui optimizuoti buvo naudojamas Erbslöh kompanijos preparatas VitamonCombi, kurį sudaro diamonio fosfato ir B gr. vitaminų mišinys. B grupės vitaminai fermentacijos metu taikomi kaip prevencija H₂S susidarymui. Stingant maistinių medžiagų, ypač B gr. vitaminų, mielės fermentacijos metu gali prigaminti perteklinį kiekį H₂S, kuris pasireiškia supuvusio kiaušinio kvapu vyne. Fermentacijai naudoti 5 l stikliniai buteliai, juos uždarančiais kamščiais, į kuriuos įstatytas oro vožtuvas su vandens barjeru angliarūgštei pasišalinti ir anaerobinėms sąlygoms sudaryti.

1 lentelė. Metanolio ir aukštesniųjų alkoholių kiekis skirtingos žaliavos distiliatuose

Alkoholis	Juodieji serbentai	Aronijos	Rabarbarai	Obuoliai	Avietės
Metanolis, g/hl a.a	235,48±37,68	327,54±52,41	329,29±52,69	131,43±21,03	329,05±52,65
1-butanolis, g/hl a.a	5,03±0,75	22,12±3,32	21,56±3,23	7,02±1,05	41,48±6,22
1-propanolis, g/hl a.a	28,30±2,26	16,25±1,30	52,07±4,17	21,97±1,76	53,96±4,32
2-butanolis, g/hl a.a	<0,16	<0,16	<0,16	<0,16	<0,16
2-metilbutanolis, g/hl a.a	7,42±0,89	34,76±4,17	27,18±3,26	32,90±3,95	38,58±4,63
2-metilpropanolis, g/hl a.a	32,44±2,59	117,82±9,43	40,45±3,24	51,05±4,08	94,27±7,54
3-metilbutanolis, g/hl a.a	69,56±10,43	317,10±9,43	130,05±19,51	251,58±37,74	189,34±28,40
Aukštesnieji alkoholiai išreiškiami 2-metilpropanoliu, g/hl a.a	32,44±2,59	117,82±9,43	40,45±3,24	51,05±4,08	94,27±7,54

„<“ – reiškia, kad analizės koncentracija mėginyje yra mažesnė nei galima nustatyti ir kiekybiškai įvertinti duotuoju analizės metodu.

± išplėstinė matavimų neapibrėžtis, apskaičiuota iš standartinės neapibrėžties, naudojant aprėpties daugiklį k=2, kuris esant normaliajam skirstymui duoda apie 95 proc. pasiklovimo lygmenį.

Sufermentuota misa buvo distiliuojama. Distiliavimo aparatas, sudarytas iš 1 dm³ talpos apvaliadugnės kolbos su šlifo kaklu, 20 cm aukščio rektifikavimo kolonos ar kitos apsaugančios nuo nuostolių priemonės, kaitinimo įtaiso, kurį naudojant mėginiai nepridega, kondensatoriaus su siauru galu, beveik siekiančiu kolbos dugną, tačiau jo neliečiančio. Sufermentuoti mėginiai distiliuojami, atskiriant vieną procentą pirminio distiliato.

Metanolio, esterių, aldehidų ir aukštesniųjų alkoholių kiekis nustatytas dujiniu chromatografu taikant Komisijos reglamente (EB) Nr.2870/2000 III skyriuje, aprašomą III.2 metodą.

Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas

Dujiniu chromatografu buvo nustatyta, kiek metanolio ir aukštesniųjų alkoholių yra juodųjų serbentų, aronijų, rabarbarų, obuolių, aviečių vyno distiliatuose. Tyrimo duomenys pateikiami 1–3 lentelėse.

Kaip matyti iš 1 lentelėje pateiktų tyrimų rezultatų, metanolio kiekis mėginiuose svyravo 131,43–329,54 g/hl a.a ribose. Didžiausia metanolio koncentracija buvo nustatyta mėginiuose iš rabarbarų ir aviečių. Aukštesniųjų alkoholių, išreikštų 2-metilpropanoliu, didžiausias kiekis nustatytas aronijų distiliate. Pagal reglamento (Reglamentas (EB) Nr. 110/2008) reikalavimus metanolio kiekis vaisių spirite turi neviršyti 1 000 gramų hektolitre absoliutaus alkoholio, išskyrus obuolius, juoduosius serbentus avietes ir kitas uogas, kurių spirituose leistina metanolio koncentracija yra 1 200 gramų hektolitre. Didžiausia aukštesniųjų alkoholių koncentracija išreikšta 2-metilpropanoliu buvo nustatyta aronijų distiliate ir siekė 117,82 g/hl a.a.

Galima daryti prielaidą, kad šis rezultatas galėjo būti gautas dėl to, kad aronijų vaisiai priskiriami prie vaisių, kuriuose vidutiniškai gausu pektinų.

Literatūros šaltiniuose teigiama, kad jų kiekis šviežiuose vaisiuose svyruoja nuo 0,30 iki 0,75 proc. (Trenka, 2020). Tuo tarpu, kai avietėse priklausomai nuo veislės pektino kiekis gali svyruoti nuo 0,10 iki 0,4 proc., tačiau pasitaiko ir išimčių, kur pektino kiekis taip pat gali siekti iki 0,8 proc. Įvairūs mokslininkai pateikia skirtingus tyrimų rezultatus (Riaz ir kt., 1996; Lv ir kt., 2020).

Norint kontroliuoti metanolio kiekį vaisių uogų vyne, svarbu suprasti pektino struktūrą ir pektinazės aktyvumą. Pektinazių veiklos slopinimas arba brandinimo laikotarpio sutrumpinimas, būtų veiksmingos priemonės mažinant susidarančio metanolio kiekį vaisių uogų vyne (Han ir kt., 2022).

Atlikti moksliniai tyrimai, kurių rezultatai parodė, kad norint sumažinti metanolio kiekį fermentuojamose sultyse, galima naudoti bentonitą kaip pektino adsorbentą arba reguliuoti sulčių pH ir

tokiu būdu slopinti metilo esterazės (PME) fermento, natūraliai esančio sultyse, veiklą (Han ir kt., 2022).

Iš 2 lentelėje pateiktų turimų rezultatų matyti, kad didžiausia aldehydų koncentracija nustatyta rabarbarų vyno distiliate, o mažiausias kiekis – juodųjų serbentų vyno distiliate. Vertinant šiuos tyrimų rezultatus galima daryti prielaidą, kad tam galėjo įtakos turėti oksidaciniai procesai vyne. Mažiausias aldehydų kiekis juodųjų serbentų distiliatuose gali būti paaiškinamas dideliu vitamino C kiekiu juodųjų serbentų uogose. Yra žinoma, kad vitaminas C smarkiai prisideda prie vyno stabilizacijos ir apsaugos nuo oksidacijos. Vynininkystėje netgi naudojamos vyno stabilizavimo priemonės, kurių sudėtyje yra kalio metabisulfitas ir askorbo rūgštis (vitaminas C).

2 lentelė. Aldehydų kiekis skirtingos žaliavos distiliatuose

Aldehydai	Juodieji serbentai	Aronijos	Rabarbarai	Obuoliai	Avietės
Acetaldehidai, g/hl a.a	45,93±8,73	419,68±79,74	992,29±188,54	150,83±28,66	705,76±134,10
Acetalis, g/hl a.a	4,44±0,67	32,63±4,89	25,56±3,79	42,83±6,43	21,26±3,19
Aldehydai išreikšti acetaldehidu, g/hl a.a	50,37±9,57	452,31±85,94	1017,59±3,24	193,66±36,80	727,02±138,13

„<“ – reiškia, kad analizės koncentracija mėginyje yra mažesnė nei galima nustatyti ir kiekybiškai įvertinti duotuoju analizės metodu.

± išplėstinė matavimų neapibrėžtis, apskaičiuota iš standartinės neapibrėžties, naudojant aprėpties daugiklį k=2, kuris esant normaliajam skirstymui duoda apie 95 proc. pasiklovimo lygmenį.

Etilo acetatas yra labiausiai paplitęs vyno esteris, kuris yra labiausiai paplitusios lakiosios organinės rūgštys – acto rūgštys ir fermentacijos metu susidarančio etilo alkoholio produktas (López ir kt., 2017). Etilo acetato aromatas ryškiausias jaunesniuose vynuose ir prisideda prie bendro vyno „vaisiškumo“ suvokimo. Šiam esterui yra būdingas kriaušių aromatas. Daugumos žmonių suvokimo slenkstis yra apie 120 mg/l. Per didelis etilo acetato kiekis laikomas vyno trūkumu. Paprastai etilacetato koncentracija svyruoja nuo maždaug 30-60 mg/l įprastuose vynuose ir iki 150–200 mg/l nekokybiškuose vynuose. Esteriai vyne susidaro jam bręstant ir palaipsniui oksiduojantis. Kaip matyti iš 3 lentelėje pateiktų tyrimų rezultatų, didžiausias esterių kiekis nustatytas obuolių bei aronijų distiliatuose, tuo tarpu, kai rabarbarų ir juodųjų serbentų vyno distiliatuose esterių kiekis nustatytas gerokai mažesnis. Yra žinoma, kad juoduosiuose serbentuose vyrauja citrinos, o rabarbaruose oksalo rūgštys, kai kituose vaisiuose bei uogose vyrauja obuolių ir vyno rūgštys. Galimai citrinų ir oksalo rūgštys stabdo oksidacinius procesus vynuose, dėl ko ir minėtų esterių kiekiai rabarbarų ir juodųjų serbentų distiliatuose nustatyti

mažesni. Nustatytas esterių kiekis aviečių vyno distiliate siekė 51,94±10,91 g/hl a.a. išreikšto etilacetatu, t. y. gerokai daugiau nei juodųjų serbentų vyno distiliate, bet mažiau nei obuolių ir aronijos. Kadangi mėginių fermentacijos sąlygos buvo identiškos, galima daryti išvadą, kad esterių kiekių skirtumas galėjo būti paveiktas pačios žaliavos sudėties skirtumais: t. y. skirtingo antioksidantų kiekio ir skirtingų fermentų kiekiu bei atsparumo oksidaciniams procesams.

3 lentelė. Esterių kiekis skirtingos žaliavos distiliatuose

Esteriai	Juodieji serbentai	Aronijos	Rabarbarai	Obuoliai	Avietės
Esteriai išreikšti etilacetatu, g/hl a.a	12,94±2,72	63,73±13,38	30,51±6,41	69,53±14,60	51,94±10,91
Etilacetatas, g/hl a.a	12,94±2,72	63,73±13,38	30,51±6,41	69,53±14,60	51,94±10,91
Metilacetatas, g/hl a.a	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26

„<“ – reiškia, kad analizės koncentracija mėginyje yra mažesnė nei galima nustatyti ir kiekybiškai įvertinti duotuoju analizės metodu.

± išplėstinė matavimų neapibrėžtis, apskaičiuota iš standartinės neapibrėžties, naudojant aprėpties daugiklį $k=2$, kuris esant normaliajam skirstymui duoda apie 95 % pasiklovimo lygmenį.

Išvados

- Atlikta informacinių šaltinių analizė parodė, kad alkoholinės fermentacijos metu pasigamina etilo alkoholis, išsiskiria CO₂, išsiskiria šiluma, bet tuo pačiu metu mielių vykdomų fermentinių reakcijų pasekoje pasigamina visa eilė šalutinių fermentacijos produktų, tokių kaip metanolis, įvairūs aukštesnieji alkoholiai (fuzeliai), esteriai, aldehidai ir kitos medžiagos, tiesiogiai darančios įtaką produkto saugai ir kokybei.
- Metanolio koncentracija visuose mėginiuose buvo mažesnė už ES teisės aktų nustatytą ribinę koncentraciją.
- Nustatyta, kad kitų šalutinių fermentacijos produktų, t. y. aukštesniųjų alkoholių, esterių ir

aldehidų kiekis labai skyrėsi priklausomai nuo fermentacijai naudotų žaliavų.

- Didžiausias esterių kiekis išreikštas etilacetatu, g/hl a.a. nustatytas obuolių ir aronijos distiliate (atitinkamai 69,53±14,60; 63,73±13,38). mažiausiais kiekis juodųjų serbentų vyno distiliate.
- Daugiausia aldehidų išreikštų acetaldehidu, g/hl a.a aptikta rabarbarų vyno distiliate 1017,59±3,24, mažiausias kiekis nustatytas juodųjų serbentų vyno distiliate 50,37±9,57.
- Aukštesniųjų alkoholių išreiškiamų 2-metilpropanoliu, g/hl a.a daugiausia buvo aptikta aronijos uogų vyno distiliate 117,82±9,43, o mažiausia – juodųjų serbentų vyno distiliate 32,44±2,59.

Literatūra

- Belackova, V., Janikova, B., Vacek, J., Fidesova, H., & Miovsky, M. (2017). “It can’t Happen to Me” Alcohol Drinkers on the 2012 Outbreak of Methanol Poisonings and the Subsequent Prohibition in the Czech Republic. *Nordic Studies on Alcohol and Drugs*, 34(5), 385–399.
- Botelho, G., Anjos, O., Estevinho, L. M., & Caldeira, I. (2020). Methanol in Grape Derived, Fruit and Honey Spirits: A Critical Review on Source, Quality Control, and Legal Limits. *Processes*, 8(12), 1609.
- García-Llobodanin, L., Ferrando, M., Güell, C., & López, F. (2008). Pear Distillates: Influence of the Raw Material Used on Final Quality. *European Food Research and Technology*, 228, 75–82.
- González, E. A., Fernández, I. O., Castro, L. P., & Guerra, N. P. (2016). Production and Characterization of a Novel Distilled Alcoholic Beverage Produced from Blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.). *Fruits*, 71(4), 215–220.
- Han, Y., & Du, J. (2022). Relationship of the Methanol Production, Pectin and Pectinase Activity during Apple Wine Fermentation and Aging. *Food Research International*, 159, 111645.
- Han, Y., Wang, Y., Li, J., Du, J., & Su, Z. (2022). Evaluating the Effect of Bentonite, Malic Acid on Pectin Methyl Esterase, Methanol in Fermented Apple Juice. *Journal of Food Composition and Analysis*, 109, 104468.
- Huang, M., Liu, X., Li, X., Sheng, X., Li, T., Tang, W., ... & Wang, Y. (2022). Effect of *Hanseniaspora Uvarum*–*Saccharomyces Cerevisiae* Mixed Fermentation on Aroma Characteristics of Rosa Roxburghii Tratt, Blueberry, and Plum Wines. *Molecules*, 27(22), 8097.
- Kelanne, N. M., Siegmund, B., Metz, T., Yang, B., & Laaksonen, O. (2022). Comparison of Volatile Compounds and Sensory Profiles of Alcoholic Black Currant (*Ribes nigrum*) Beverages Produced with *Saccharomyces Torulaspora*, and *Metschnikowia* Yeasts. *Food Chemistry*, 370, 131049.
- López, F., Rodríguez-Bencomo, J. J., Orriols, I., & Pérez-Correa, J. R. (2017). Fruit Brandies. In *Science and Technology of Fruit Wine Production* (pp. 531–556). Academic Press.
- Mrvčić, J., Trontel, A., Hanousek Čiča, K., Vahčić, N., Nikićević, N., Spaho, N., ... & Stanzer, D. (2021). Chemical and Sensorial Characteristics of Traditional Fruit Spirits from Southeast Europe. *Glasnik zaštite bilja*, 44(6), 80–89.

11. Lambrechts, M. G., & Pretorius, I. S. (2000). Yeast and its Importance to Wine Aroma—a Review. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 21(1), 97–129.
12. Lietuvos Respublikos žemės ūkio ministro 2001 m. gegužės 25 d. įsakymas Nr. 171 „Dėl vaisių ir (ar) uogų vyno, vaisių ir (ar) uogų gėrimų ir kokteilių apibūdinimo, gamybos ir prekinio pateikimo techninio reglamento patvirtinimo“. Suvestinė redakcija nuo 2020-12-01.
13. Lv, J., Han, X., Bai, L., Xu, D., Ding, S., Ge, Y., ... & Li, J. (2020). Effects of Calcium Chloride Treatment on Softening in Red Raspberry Fruit during Low-temperature Storage. *Journal of Food Biochemistry*, 44(10), e13419.
14. López, F., Rodríguez-Bencomo, J. J., Orriols, I., & Pérez-Correa, J. R. (2017). Fruit Brandies. In *Science and Technology of Fruit Wine Production* (pp. 531–556). Academic Press.
15. Ohimain, E. I. (2016). Methanol Contamination in Traditionally Fermented Alcoholic Beverages: the Microbial Dimension. *Springerplus*, 5(1), 1607.
16. Spaho, N. (2017). Distillation Techniques in the Fruit Spirits Production. *Distillation-Innovative Applications and Modeling*, 129–152.
17. Pham, M. T. (2022). *Production and Quality Analysis of Some Spirits from Fruits* (Doctoral dissertation, Magyar Agrár-és Élettudományi Egyetem).
18. Riaz, M. N., & Bushway, A. A. (1996). Compositional Analysis of Four Red Raspberry Cultivars Grown in Maine. *Journal of Food Quality*, 19(6), 457–465.
19. Spaho, N. (2017). Distillation Techniques in the Fruit Spirits Production. *Distillation-Innovative Applications and Modeling*, 129–152.
20. Stoica, F., Muntean, C., Giugea, N., Mărăcineanu, L., & Ionete, R. (2020). Volatile Compounds in Different Fractions of Fruits Distillate Obtained by Traditional Distillation. *Scientific Bulletin. Series F. Biotechnologies*, 24(2), 17–24.
21. Trenka, M., Nawirska-Olszańska, A., & Oziembłowski, M. (2020). Analysis of Selected Properties of Fruits of Black Chokeberry (*Aronia melanocarpa* L.) from Organic and Conventional Cultivation. *Applied Sciences*, 10(24), 9096.
22. Vashakidze, P., & Bezhuashvili, M. (2020). Higher Alcohols of Wine-transformation Regulation of Intermediate Products in Alcoholic Fermentation. *International Journal of Agriculture Innovations and Research*, 8(5), 455–461.
23. Vulić, T., Nikićević, N., Stanković, L., Veličković, M., Todosijević, M., Popović, B., ... & Tešević, V. V. (2012). Chemical and Sensorial Characteristics of Fruit Spirits Produced from Different Black Currant (*Ribes nigrum* L.) and Red Currant (*Ribes rubrum* L.) cultivars. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 31(2), 217–227.

RESEARCH ON BY-PRODUCTS OF FERMENTATION OF BLACK CURRANT, RASPBERRY, ARONIA, APPLE, AND RHUBARB WINE DISTILLATES THAT IMPACT THE SAFETY AND QUALITY OF BEVERAGES

Summary

Fruit and berries have long been excellent raw materials for a wide range of soft drinks, juices, and wines. The potential of fruit and berries for use in the production of distillates and spirits is increasingly being explored worldwide. The definition and requirements for fruit spirits are laid down in Regulation (EC) No. 110/2008. Spirits are alcoholic beverages based on fruit or other sugar-containing parts of plants. They are produced by alcoholic fermentation followed by distillation. Fruit berry distillate is not only a mixture of water and ethanol. It is made up of many aromatic components which are produced during fermentation and contribute to the sensory characteristics of the drink, i.e., taste and aroma. The research aims to analyse the content of by-products in the distillates produced during the fermentation of wine by using different plant materials. It is important to mention that alcoholic fermentation is not exclusively an anaerobic process in which yeast breaks down sugars to ethanol and CO₂ through anaerobic fermentation with heat release. Fermentation is the process that produces a whole series of by-products which determine the composition and sensory characteristics of the wine and, subsequently, the distillates. The plants used for the study were blackcurrants, chokeberries, rhubarb, apples, and raspberries, which are widely grown in Lithuania. All samples were found to have methanol concentrations below the EU legal limit. The content of other impurities, i.e., higher alcohols, aldehydes, and esters, in the distillates was found to vary depending on the raw materials used for fermentation. The highest ester content expressed as ethyl acetate in g/ hl a.a. was found in apple and chokeberry distillate (69.53±14.60; 63.73±13.38, respectively), while the lowest content was found in blackcurrant wine distillate. The highest amount of aldehydes expressed as acetaldehyde in g/ hl a.a. was found in the rhubarb wine distillate 1017.59±3.24, and the lowest amount was found in the blackcurrant wine distillate 50.37±9.57. Higher alcohols expressed as 2-methyl propanol, g/ hl a.a. were found highest in the chokeberry wine distillate at 117.82±9.43 and the lowest in the blackcurrant wine distillate at 32.44±2.59. As shown by the study, the composition of the distillates of different raw materials (different fruit and berries) fermented under identical conditions differed. The paper presents the study results and analyses the causality of the results obtained.

Keywords: distillate, spirits, berry wine, volatile compounds, methanol, esters, aldehydes, higher alcohols.

Informacija apie autorę

dr. Aušra Šimonėlienė. Kauno kolegijos Technologijų fakulteto Maisto ir agrotechnologijų katedros docentė. Mokslinių tyrimų kryptys: maisto mokslas ir technologijos.
El. pašto adresas: ausra.simoneliene@go.kauko.lt