

BOGUSŁAW CZUPRYŃSKI  
KATARZYNA KOTARSKA

Samodzielna Pracownia Gorzelnicza w Bydgoszczy, Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego, Warszawa

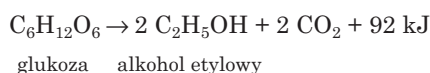
# Zanieczyszczenia chemiczne spirytusów surowych związkami karbonylowymi

## Wprowadzenie

Fermentacja alkoholowa jest to beztlenowa przemiana cukrów prostych (glukoza, fruktoza, mannoza) na etanol. Przemiany te katalizowane są przez kompleks enzymów (zymaza), występujących najobficiej w drożdżach. Celem pracy jest odpowiedź na pytanie: jaki wpływ ma każdy z enzymów występujący w tym kompleksie na przemiany cukrów na alkohol i efekty uboczne.

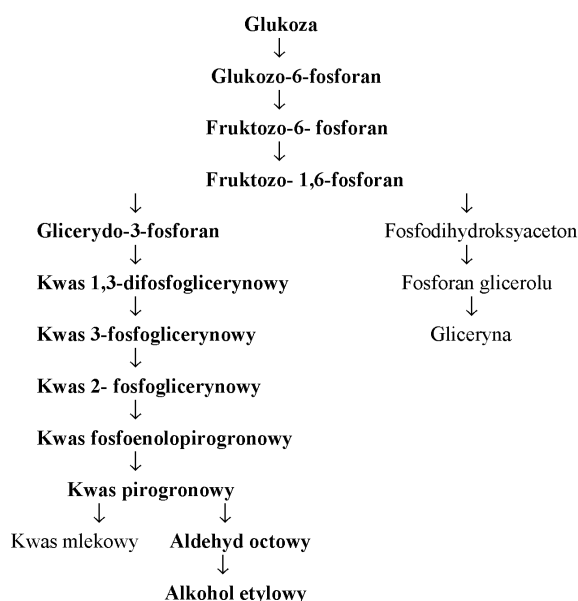
## Etapy procesu fermentacji

*Gay-Lussac* w XIX wieku zinterpretował przemianę cukru prostego (glukozy) na alkohol następującym równaniem:



Chemizm fermentacji jest jednak bardziej złożony od przedstawionej przez *Gay-Lussaca* reakcji. Proces ten przebiega w 14 etapach, katalizowanych przez prawie tyle samo enzymów [1]. Bardzo upraszczając proces ten można przedstawić za pomocą schematu na rys. 1.

Na proces fermentacji i zawartość zanieczyszczeń w spirytusie ma wpływ wiele czynników: rodzaj surowca, pH, temperatura fermentacji, rasa i wielkość wysiewu drożdży, zakażenie przez drobnoustroje, obecność w zacierze metali ciężkich i inne [2]. Z rys. 1 wynika, że kilka etapów przemiany cukru na alkohol etylowy przebiega tak samo jak przemiana na kwas mlekowy lub glicerynę.



Rys. 1. Etapy procesu fermentacji alkoholowej

## Produkty niepożądane

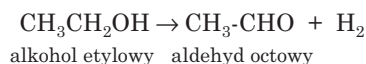
Nieumiejętność sterowania procesem fermentacji może powodować przetworzenie części cukrów na produkty niepożądane przy produkcji etanolu. Cukier pochodzący najczęściej z enzymatycznej hydrolizy skrobi zawsze przekształcony zostaje w aldehyd octowy. Aldehyd ten pod wpływem katalitycznego działania dehydrogenazy alkoholowej redukuje się do etanolu.

Jeśli reakcja ta nie przebiegnie stechiometrycznie w spirytusie surowym znajdzie się podwyższona ilość aldehydów. Może to wystąpić gdy fermentacja zostanie przerwana a potencjał oksydo-redukcyjny środowiska będzie sprzyjał bardziej procesom utleniania niż redukcji [2].

Alkohol surowy może być zanieczyszczony produktami ubocznymi fermentacji, do których zaliczamy m.in. związki karbonylowe (aldehydy, ketony), fuzle, półacetale, acetale, metanol, kwasy organiczne, estry i inne.

Związki karbonylowe występując w spirytusach surowych nadają im nieprzyjemny zapach i smak. W skład związków karbonylowych wchodzi co najmniej siedemnaście różnych związków (formaldehyd, aldehyd octowy, akroleina, aldehyd propionowy, masłowy, walerianowy, aceton i inne). Oznacza się je łącznie, a wyniki przelicza się na zawartość aldehydu octowego. Obecność aldehydu octowego stwierdza się przez cały okres fermentacji, ponieważ otrzymywanie alkoholu etylowego poprzedzone jest powstaniem aldehydu octowego (Rys. 1). Potwierdzają to badania kinetyki powstawania zanieczyszczeń w gorzelnii rolniczej w Niewieście przez SPG w Bydgoszczy [3].

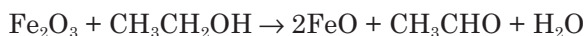
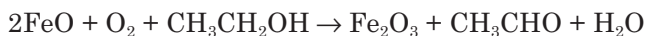
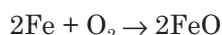
Aldehydy, to zbiorcza nazwa grupy związków chemicznych zawierających w cząsteczce grupę aldehydową  $-\text{COH}$  [4]. Aldehydy mogą powstawać w wyniku utlenienia alkoholi wg następującego schematu:



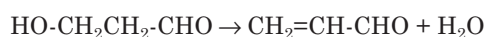
Również alkohole wyższe, czyli zawierające w cząsteczce więcej niż dwa atomy węgla, podlegają utlenieniu. Efektem tego procesu są między innymi następujące aldehydy: propionowy, akrylowy (akroleina), krotonowy, izomasłowy, walerianowy, izowalerianowy i inne oraz bardziej złożony aldehyd furylowy (furfural). Furfural w surowych spirytusach występuje w bardzo małych ilościach w miligramach lub ułamkach miligramów na litr.

W praktyce gorzelniczej aldehydy mogą powstać w czasie wzmożonego kontaktu alkoholu z tlenem lub tlenkami metali. Gotowy spirytus surowy powinien być magazynowany w czystych, bez śladów korozji (tlenki żelaza), stalowych zbiornikach. Stwierdzono, że w spirytusie przechowywanym

w zbiornikach zardzewiałych zawartość niektórych aldehydów wzrasta nawet 6-krotnie. Zjawisko to nasila się w miarę wzrostu temperatury w zbiorniku magazynowym [5]. Tlenki żelaza utleniają spirytus surowy wg następujących reakcji:



Na zawartość aldehydów w spirytusie surowym wpływ ma także obecność w zacierach pewnych grup bakterii. Obecność bakterii w zacierze zależy od metody produkcji spirytusu. Bardziej w stosunku do zacierów przygotowanych metodą *Henze*go (parowanie), na zakażenia bakteriami narażone są zacierzy sporządzone metodą BUS (bezciśnieniowa). W tej technologii pozbywamy się czynnika zabijającego bakterie, czyli wysokiej temperatury (152°C), która panuje w parniku. Zakażenie zacierów fermentujących bakteriami przetrwalnikującymi oraz bakteriami heterofermentatywnymi kwasu mlekowego przyczynia się do powstania aldehydu nienasyconego – akroleiny [6]. Akroleina powstaje w wyniku odczepienia cząsteczki wody od aldehydu 3-hydroksypropionowego, podczas destylacji zacieru odfermentowanego w reakcji:



aldehyd 3-hydroksypropionowy      akroleina

Akroleina ma właściwości kancerogenne i jest trudna do usunięcia ze spirytusu surowego rutynową metodą destylacji. Pozbycie się jej wymaga stosowania specjalnych zabiegów w trakcie rektyfikacji.

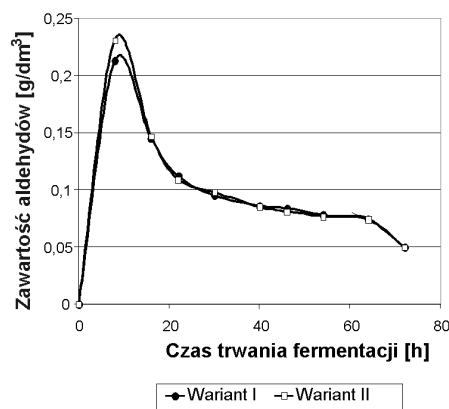
### Opis badań

Zacierzy słodkie (gęstość 16,1–17,6°Blg, pH od 4,4 do 5,5) w gorzelnicy rolniczej Niewieścina sporządzono metodą ciśnieniową z ziemniaków (zawartość skrobi od 14 do 15%). Do upłynnienia i scukrzenia skrobi użyto enzymów holenderskich: *Maxamyl* (bakteryjna alfa-amylaza) i *Amigase* (amylglikozydaza). Fermentację prowadzono systemem trzydobowym, przy udziale drożdży D-2 (suszone), w cylindrycznych kadziach stalowych, wyposażonych w mieszadła z motoreduktorami, w dwóch wariantach różniących się temperaturą początkową fermentacji (31 i 28°C). W pierwszym wariantcie na końcu fermentacji temperatura wynosiła 35°C, koncentracja etanolu 7,98% obj., gęstość pozorna 1,2°Blg i pH 4,5. Natomiast w drugim wariantcie temperatura końcowa wynosiła 34°C, koncentracja 7,57% obj., przy gęstości pozornej zacieru 1,3°Blg i pH 4,5. Fermentacja przebiegała bez zakłóceń. Zacier fermentujący badano w odstępach 6–8-godzinnych aż do zakończenia fermentacji (72 h). Destylację zacieru doświadczalnego prowadzono na specjalnie skonstruowanym szklanym zestawie, ze szklaną kolumną wyposażoną w 26 półek przelewowych typu kapslowego. Destylację prowadzono w takich samych warunkach dla zapewnienia porównywalności wyników, tj. w zakresie od 85 do 89°C. Moc destylatów wynosiła średnio 91%. Do analizy próbek spirytusu wykorzystano chromatograf gazowy GC 6890 HP, wyposażony w detektor FID.

### Dyskusja wyników

W wyniku przeprowadzonych badań w 8. godzinie fermentacji odnotowano największą zawartość związków karbonylo-

wych. Wynosiła ona odpowiednio: 0,213 g/dm<sup>3</sup> – pierwszy wariant i 0,231 g/dm<sup>3</sup> – drugi wariant. Wyniki te znacznie przekroczyły dopuszczalną wartość 0,1 g/dm<sup>3</sup> podaną w Polskiej Normie. W ciągu dalszych 14 godzin trwania fermentacji dynamika tego procesu malała, co znalazło swoje odbicie w uzyskaniu niższych wartości związków karbonylowych (Rys. 2). Obserwowane zmiany świadczą o tym, że w początkowym okresie fermentacji przy intensywnej produkcji etanolu tylko część aldehydu octowego jest redukowana do alkoholu etylowego. Dopiero gdy maleje dynamika fermentacji, równowaga reakcji metabolicznych komórek drożdży zostaje przesunięta w kierunku dalszej redukcji aldehydu octowego. Znajduje to potwierdzenie w zawartości aldehydów w zacierze w 22 godzinie fermentacji. Była ona o połowę niższa od początkowej i wynosiła odpowiednio od 0,112 do 0,109 g/dm<sup>3</sup>, a więc zbliżyła się do granicy dopuszczanej przez Polską Normę. W ciągu następnych godzin fermentacji następował sukcesywny spadek zawartości aldehydów. Na końcu fermentacji (po 72. godzinie) stwierdzono spadek zawartości aldehydów do wartości 0,05 g/dm<sup>3</sup> w obu wariantach fermentacji.



Rys. 2. Zmiany zawartości aldehydów w trakcie trzydobowej fermentacji zacierów ziemniaczanych

### Podsumowanie

Na obecność zanieczyszczeń w spirytusie ma wpływ dobór właściwych drożdży, ponieważ są one źródłem enzymów odpowiedzialnych za przemianę cukrów w alkohol. Typowe drożdże gorzelnicze (*Saccharomyces cerevisiae*), pochodzące z wyspecjalizowanych placówek naukowych, w normalnych warunkach wytwarzają tylko niewielkie ilości aldehydów [5].

W artykule przedstawiono tylko najważniejsze przyczyny powstawania związków karbonylowych w spirytusie surowym. Na ich obecność wpływ mają także metale ciężkie, kwasowość zacierów fermentujących, wielkość wysiewu drożdży i inne.

### LITERATURA

1. J. Paluch: Podstawy mikrobiologii przemysłowej, Warszawa, WNT, 1991.
2. B. Łączyński: Przem. Ferm. i Owoc.-Warz., nr 8, 15, (1995).
3. B. Czupryński, G. Kłosowski, W. Gwiżdżała-Różycka: Przem. Ferm. i Owoc.-Warz., nr 10, 13, (1995).
4. R.T. Morrisom, R.N. Boyd: Chemia organiczna, Warszawa, PWN, 1998.
5. B. Czupryński, G. Kłosowski, K. Kotarska: Przem. Ferm. i Owoc.-Warz., nr 4, 14, (1991).
6. C. Butzke, K. Misselhorn: Die Branntweinwirtschaft, 132, 354-356, (1992).