

Ա. Մ. ԺԱՆՍՊՈԼԱԴՅԱՆ և Ը. Ա. ՍԵՏՐՈՅԱՆ

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КОНЬЯЧНЫХ СПИРТОВ ПРИ ВЫДЕРЖКЕ.

В технологии коньячного производства пока единственным способом получения коньяка высокого качества остается выдержка коньячного спирта в дубовых бочках. Свежеперегнаный коньячный спирт приобретает характерный для коньяка букет и вкус лишь в процессе его многолетней выдержки.

Сущность процесса старения коньячного спирта не выяснена. Химические процессы, протекающие при старении коньяка, мало изучены. Известно, что при выдержке коньячных спиртов в бочках происходит извлечение из древесины таннидов. По Манской (1), коньячный спирт извлекает из дуба фенолы, которые окисляются в перекиси за счет кислорода. Перекиси используются ферментами или неорганическими катализаторами для дальнейшего окисления спирта.

Немалую роль играет в образовании коньяка лигнин древесины. Лигнин имеет ароматический характер, содержит конифериловый спирт. Из последнего, при окислении, легко может быть получен ванилин, встречающийся в старых коньяках в значительных количествах.

Химические процессы, протекающие в коньячном спирте при выдержке, связаны не только с древесиной дуба. Разнообразные соединения, содержащиеся в молодом коньячном спирте—спирты, альдегиды, эфиры и кислоты, при длительной выдержке претерпевают ряд изменений вследствие окисления их, взаимодействия между собой и взаимодействия с экстрактом из дуба.

Из множества продуктов реакций, вероятно, имеется группа соединений, которые предопределяют образование коньяка.

Сисакян Н. М. и Егоров И. А. (2), обработав хроматографическим методом коньячные спирты, установили наличие соединений, спектр поглощения которых совпадает со спектром поглощения старых коньяков.

Для того, чтобы ближе подойти к раскрытию сущности старения коньячных спиртов, необходимо проследить за образованием отдельных групп соединений из года в год. О химическом составе коньячных спиртов имеются работы Простосердова и Попова (3), Юкина (4) и др.

Располагая возможностью получения коньячных спиртов различных лет выдержки из треста Арарат, мы задались целью провести более полный анализ этих спиртов. Для исследования были взяты коньячные спирты 1902, 1914, 1917, 1936, 1937, 1939, 1941, 1948 и 1949 г. г. Они были подвергнуты химическому анализу и были определены их физико-химические показатели.

Физико-химические показатели

В процессе старения коньячных спиртов с изменением химического состава меняются также и физико-химические показатели. Из этих показателей нами были определены: удельный вес, поверхностное натяжение, показатель преломления, вязкость. Полученные данные приведены в табл. 1.

Удельный вес—определялся пикнометром при температуре 20° Ц. Из табл. 1 следует, что удельный вес коньячного спирта увеличивается за период от 1949 по 1902 г. г. от 0,8993 до 0,9287. Это объясняется, с одной стороны, уменьшением крепости спирта, с другой стороны—увеличением концентрации экстрактивных веществ.

Вязкость—или внутреннее трение жидкости, характеризует свойство, проявляющееся в сопротивлении, которое оказывает жидкость перемещению ее частиц под влиянием действующей на нее силы.

Вязкость может иметь весьма существенное значение, как

указывает Мержаниан (5), при решении целого ряда практических вопросов и некоторых теоретических проблем виноделия. Вязкость коньячных спиртов зависит от их спиртуозности, экстрактивности и температуры жидкости.

Чем выше спиртуозность коньячного спирта, тем меньше вязкость и, наоборот, с повышением экстрактивности увеличи-

Физико-химические показатели коньячных спиртов

Таблица 1

Год закладки	Вязкость в сантипуазах при 20°С	Кинематическая вязкость	Показатель преломления	Удельная рефракция	Удельный вес D ₂₀ ²⁰	pH	Поверхностное натяжение
1902	2,075	2,23	1,3955	0,2417	0,9287	3,41	31,2
1914	2,020	2,19	1,3655	0,2431	0,9205	3,51	30,6
1917	2,078	2,25	1,3660	0,2446	0,9195	3,41	30,0
1936	1,908	2,10	1,3670	0,2495	0,9031	3,45	28,9
1937	1,913	2,10	1,3650	0,2473	0,9073	3,45	29,7
1939	1,909	2,13	1,3650	0,2477	0,9063	3,45	29,6
1941	1,914	2,11	1,3660	0,2469	0,9071	3,48	29,7
1945	1,846	2,04	1,3675	0,2489	0,9014	3,94	29,4
1948	1,865	2,07	1,3674	0,2491	0,8993	3,84	23,2

вается вязкость. Из приведенных данных (табл. 1) видно, что старые коньячные спирты, содержащие меньше спирта и больше экстрактивных веществ, имеют наибольшую вязкость. Изменение спиртуозности и экстрактивности коньячных спиртов в конечном счете сказывается на изменении удельного веса. Следовательно, более характерным показателем должна быть кинематическая вязкость, представляющая собой отношение вязкости к удельному весу:
$$H = \frac{\eta}{d}$$

По мере выдержки коньячного спирта увеличивается также кинематическая вязкость. Вязкость определялась нами вискозиметром Оствальда, при 20° С. Данные приведены в сантипуазах. Повышение температуры уменьшает вязкость в значительной степени. Таким образом, в летние месяцы коньячный спирт становится более текучим, легко просачивающимся через

поры клепки бочек, в которых выдерживается коньячный спирт.

Поверхностное натяжение — было определено сталагмометром Траубе. Данные приведены в дина/см. Величина поверхностного натяжения зависит от температуры и состава коньячного спирта. Поверхностное натяжение молодого коньячного спирта крепостью 66 об.% составляет 29,2 дина/см. при 20° Ц. Для чистой воды $\gamma_0 = 72,93$ дина/см., для этилового спирта $\gamma_{20} = 22,3$ дина/см. Водный раствор спирта крепостью 66 об.% имеет $\gamma_2^0 = 26,0$ дина/см. Таким образом γ коньячного спирта той же крепости выше γ водоспиртового раствора на 3,2 дина/см. Очевидно соединения, входящие в состав коньячного спирта, кроме этилового спирта и воды, обладают поверхностной активностью. Коньячный спирт 1902 года имеет крепость 56,08 об.% и поверхностное натяжение 31,2 дина/см. Водноспиртовой раствор той же крепости имеет поверхностное натяжение 29,9 дина/см. Таким образом, повышение в этом случае составляет 1,3 дина/см.

При выдержке коньячного спирта наблюдается увеличение поверхностного натяжения вместе с уменьшением крепости.

Химический состав

При исследовании коньячного спирта следует учесть, что в старых коньяках мы встречаемся с двумя группами веществ. Вещества, образующиеся лишь при выдержке спирта в бочках, и вещества летучие, находящиеся в свежеперегнанном коньячном спирте. Последние также изменяются в процессе выдержки (в количественном отношении). Они вступают в реакцию или улетучиваются вместе со спиртом и водой через поры бочек.

Данные химического анализа сведены в табл. 2, а также показаны в виде графика (см. рис. 1), который наглядно показывает изменение химического состава коньячных спиртов при выдержке.

Спирт — определялся перегонкой с последующим устано-

6609-57 8150

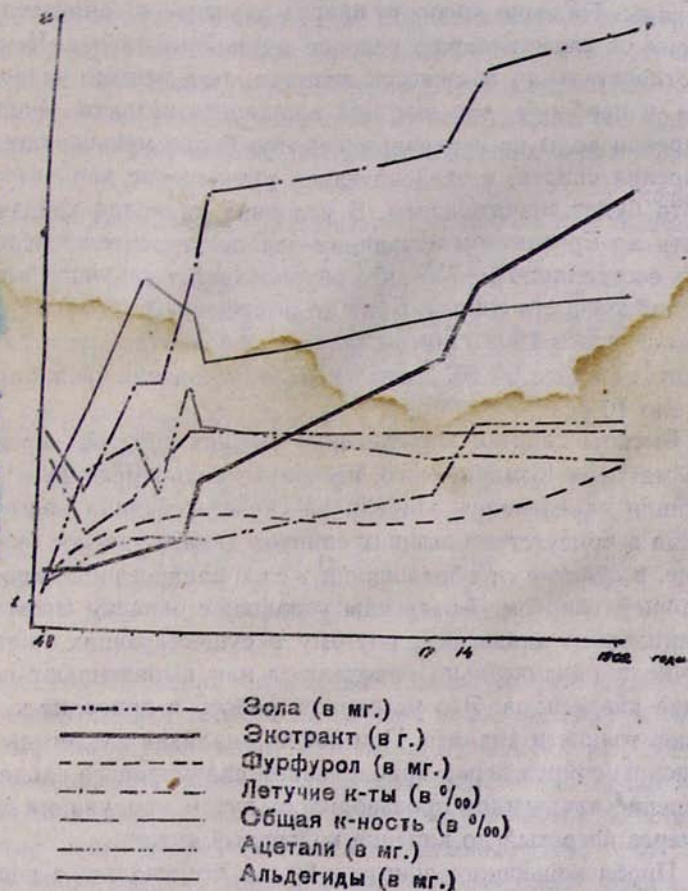


Рис. 1. Изменение химического состава коньячных спиртов при выдержке



лением удельного веса дистиллята в пикнометре. Крепость спирта при выдержке уменьшается вследствие того, что интенсивность испарения его больше, чем интенсивность испарения воды. Падение крепости спирта зависит в значительной степени от климатических условий данной местности. Чем выше относительная влажность воздуха, тем меньше испарение воды, и наоборот, при высокой влажности воздуха скорость испарения воды из коньячных спиртов будет меньше скорости испарения спирта, и следовательно уменьшение концентрации спирта будет значительным. В условиях хранения коньячного спирта на Ереванском коньячном заводе относительная влажность составляет 70—75%, что обуславливает не очень быстрое падение крепости спирта. Судя по полученным данным, если принять, что в 1902 г. были заложены коньячные спирты крепостью не менее 66 об. %, то за 47 лет снижение крепости составило 10 об. %.

Высшие спирты. Определение высших спиртов проводилось методом Комаровского, несколько видоизмененным нами. Принцип определения основан на свойстве салицилового альдегида в присутствии высших спиртов давать красное окрашивание, в отличие от образования желто-канареечной окраски с этиловым спиртом. Альдегиды усиливают окраску спирта от салицилового альдегида; поэтому в существующих методах обычно предварительно определяют или выравнивают содержание альдегидов. Это усложняет работу и приводит к снижению точности анализа. При наших анализах альдегиды удалялись из спирта перед прибавлением салицилового альдегида. Удаление альдегидов производилось путем продувания воздуха через нагретый до кипения коньячный спирт.

Проба коньячного спирта в 50 мл. помещалась в перегонную колбу емкостью 200 мл., прибавлялось 17 мл. воды и отгонялось 50 мл. дистиллята. Отгон помещался в прибор Ракитина для определения альдегидов и кипятился 5 минут, при пропускании воздуха через нагретую жидкость. Этим путем альдегиды полностью удалялись. В остатке определялись высшие спирты по методу Комаровского.

При анализе применяется этиловый спирт, свободный от альдегидов и высших спиртов. Очистка спирта от этих примесей нами производилась нагреванием и отгоном спирта над СаО, затем вторичной перегонкой над металлическим натрием, через дефлегматор Голодца. Полученный таким образом спирт совершенно очищался от высших спиртов и альдегидов.

Полученные данные (см. табл. 2) показывают, что при выдержке коньячных спиртов содержание высших спиртов увели-

Таблица 2

Изменение химического состава коньячных спиртов при выдержке

Год за- кладки	Спирт в об. %	Высшие спирты в об. %	Экстракт в г/л	Ацеталь в мг/л	Альдегиды в мг/л	Летучие кислоты на укс. кис. в г/л	Титруемая кислот- ность на ук- сую кислоту в г/л	Фурфурол в мг/100 мл. безводного спирта	Зола в г/л
1902	56,17	0,25	18,65	74,88	140,87	0,84	2,51	0,73	0,188
1914	59,18	—	14,50	74,88	133,39	0,83	2,34	0,49	0,174
1917	59,50	0,26	11,30	72,81	130,28	0,82	2,11	0,47	0,112
1936	65,16	0,22	6,30	83,19	110,13	0,79	1,83	0,59	0,074
1937	63,47	0,20	3,70	99,57	127,19	0,79	1,48	0,46	—
1939	63,97	0,18	3,30	56,14	108,58	0,58	1,68	0,43	0,072
1941	63,47	0,17	3,15	76,95	143,48	0,53	1,05	1,43	0,070
1945	65,55	0,14	2,50	62,39	87,64	0,37	0,57	0,33	0,054
1948	66,24	0,13	2,40	12,48	55,07	0,68	0,80	0,17	0,034

чивается; за 46-летний период выдержки—в 1,6 раза. Это увеличение следует отнести не за счет новообразования высших спиртов, а увеличения концентрации вследствие естественного испарения легко летучих компонентов при хранении. Несомненно, высшие спирты также улетучиваются вместе с этиловым спиртом, но значительно медленнее его, так как испаряемость высших спиртов ниже испаряемости этилового спирта.

Экстракт. Весьма наглядно непрерывное накопление экстракта. В одногодичном коньячном спирте экстракт составляет 2,7 г/л., в старых спиртах—11,3—19,6 г/л. Кривая повышения экстрактивности указывает на прямую зависимость ее от возраста.

Альдегиды и ацетали. Альдегиды содержатся в свежеперегнанных коньячных спиртах и образуются при выдержке вследствие протекающих окислительных процессов. Количество альдегидов и ацеталей в старых коньячных спиртах 1902, 1914 и 1917 годов почти остается без изменений, вероятно вследствие наступления равновесия между их образованием и превращениями или потерей. Соотношение количества альдегидов к ацеталам постепенно изменяется. Если в молодых спиртах оно составляет 3:1, то уже в старых отношение альдегидов к ацеталам равно 2:1. Иначе говоря, превращение альдегидов в ацетали идет быстрее, чем образование альдегидов.

Кислоты. Кислотность молодого коньячного спирта определяется наличием в них летучих кислот, главным образом уксусной кислоты. Летучие кислоты в коньячный спирт переходят из вина и при выдержке мало изменяются. Однако, в значительной степени увеличивается титруемая кислотность. Количество титруемых кислот в старых спиртах превосходит количество летучих кислот почти в три раза. Это повышение следует отнести за счет извлечения из клепки дубильных кислот. Концентрация ионов водорода также соответственно меняется от pH 3,84 до pH 3,41.

О составе кислот можно сделать лишь некоторые предположения. Ланге (1) установил наличие в дубе протокатеховой кислоты. Берингер нашел дигалловую кислоту, Бестегорн (6) выделил из дуба эллаговую кислоту. Последняя находится в дубе в виде глюкозида.

Фурфурол. Фурфуrolа в перегоняемом вине очень мало или совсем нет. По данным Мнджояна (7) он образуется в процессе перегонки за счет пентоз вина. Фурфурол образуется также при выдержке спирта. Источником образования фурфуrolа служит древесина дуба.

Зольность. Зольность коньячного спирта находится в прямой зависимости от выдержки спирта. В молодом коньячном спирте из зольных элементов можно найти медь, которая переходит в спирт от медных приемников. По данным лабораторий коньяка Института Виноделия и Виноградарства ко-

личество меди в молодых коньячных спиртах коньячного комбината Арарат составляет 3—5 мг/л.

Увеличение зольности при выдержке обусловлено экстракцией из древесного дуба и повышением концентрации от испарения спирта и воды.

В табл. 3 приведены результаты определения тех соединений, образование которых обусловлено выдержкой спирта в дубовой бочке. К этим соединениям относятся зольные элементы, таниды и ванилин. Для удобства обсуждения экстракт и титруемая кислотность, были приведены с предыдущей группой соединений.

Дубильные вещества или таниды коньяка могут быть разделены на таниды гидролизуемые или полифенолы и негидролизуемые.

Общие таниды определялись нами по Левенталю, полифенолы по Курсанову (8). Негидролизуемые таниды вычислены. Из рис. 2 и табл. 3 следует, что количество общих танидов неизменно увеличивается, но в старых коньяках это увеличение протекает более медленно. Количество полифенолов вначале также увеличивается, а в старых коньяках имеет тенденцию к снижению. Кривая негидролизуемых танидов аналогична кривой общих танидов.

Ванилин. Ванилин мы определяли по Валюженич (9). Количество ванилина с выдержкой спирта увеличивается. В молодом коньячном спирте ванилина нет, в старых спиртах его содержание составляет 203,8 мг/л.

Ванилин является одним из соединений, определяющих дегустационную характеристику коньяка. Чем старше коньячный спирт, тем сильнее выражен в нем ванильный тон. Следовательно количество ванилина может служить критерием для оценки натуральных коньячных спиртов и коньяков.

Лашхи (11) в качестве критерия предлагает принять ацетали. Но ацетали не имеют никаких преимуществ, например, перед экстрактом и зольностью, определение которых гораздо проще. Ацетали не имеют преимуществ и перед эфиром.

Химические исследования коньячных спиртов позволяют

* Определение дубильных веществ ванилина проводил А. Самвелян.

выдвинуть некоторые общие положения. Если сопоставить кривые накопления общих таннидов, полифенолов, ацеталей и альдегидов, то можно прийти к выводу, что при выдержке коньячных спиртов наступает время, когда дальнейшее их хра-

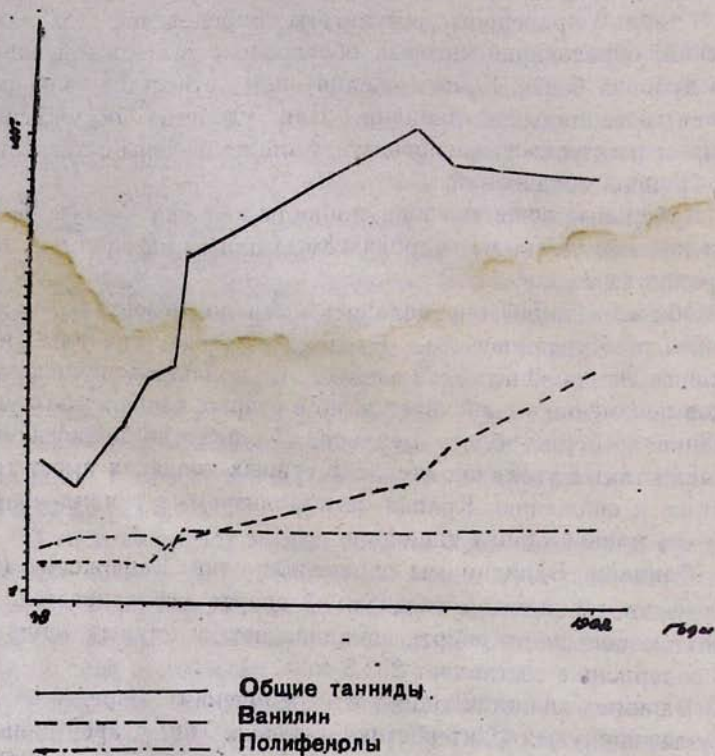


Рис. 2. Изменение таннидов и ванилина при выдержке.

нение не приводит к улучшению. Такими спиртами из исследованных образцов можно считать спирты 1917, 1914 и 1902 годов. По органолептическим данным, эти спирты также уже вполне созрели и дальнейшее их хранение в деревянных бочках приводит к излишним потерям. Правда, количество ва-

нилина увеличивается, но считая его как критерий качества, тем не менее следует учитывать и изменения остальных компонентов.

Экстрактивность коньячного спирта определяется в первую очередь дубильными веществами. Если сравнить кривые накопления экстракта и дубильных веществ, можно заметить некоторое несоответствие. Экстрактивность увеличивается и

Таблица 3
Содержание танинов и ванилина
в коньячном спирте.

Год закладки	Общие танины в мг/л	Палифенолы в мг/л	Ванилин в мг/л
1902	360,91	65,7	203,8
1914	374,96	63,6	137,9
1917	403,09	62,18	104,0
1935	294,63	60,7	52,54
1937	203,52	46,27	50,4
1939	189,5	54,6	30,64
1941	149,49	54,6	34,4
1945	96,25	54,8	31,28
1948	120,33	45,96	30,8

начинает значительно превосходить темп накопления общих танинов. Это несоответствие можно приписать тому, что в коньячном спирте при длительной выдержке образуются соединения, не окисляющиеся на холоду. Такими соединениями могут быть флобафены, придающие темную окраску коньячным спиртам, не участвующие в окислительных процессах.

В ы в о д ы

Коньячные спирты при выдержке изменяются по своему химическому составу и по физико-химическим показателям. По мере старения увеличивается удельный вес и вязкость коньячного спирта, падает крепость.

Непрерывно растет количество дубильных кислот, альдегидов и ацеталей.

Соотношение альдегидов к ацеталам в молодых спиртах равно 3:1, а в старых—2:1.

Накопление дубильных веществ в старых коньяках незаметно, несмотря на увеличение экстрактивности. Вероятно, имеет место более интенсивная конденсация гидролизующихся таннидов.

Количество ванилина в коньячных спиртах непрерывно растет. Ванилин может служить критерием для определения возраста коньячных спиртов.

Коньячные спирты 1902, 1914 и 1917 г. г. по своему химическому составу должны быть признаны созревшими. Дальнейшая их выдержка в бочках к улучшению не приводит.

1. Մ. ԶԱԼՓՈՂԱԴՅԱՆ ԵՎ Մ. Լ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

ԿՈՆՅԱԿԻ ՍՊԻՐՏԻ ՀԱՅՄԱՆ ԸՆԹԱՅՔՈՒՄ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԲԱՂԱ-
ԴՐՈՒԹՅԱՆ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կոնյակի սպիրտը հնացման ընթացքում ենթարկվում է զգալի փոփոխությունների, որի շնորհիվ ձևավորվում է դուրեկան արոմատ և հոտ ունեցող կոնյակ խմիչքը:

Այդ փոփոխություններն արդյունք են կոնյակի սպիրտի և կազնի փայտի փոխազդեցության և օքսիդացման պրոցեսների ընթացքի:

Կոնյակի սպիրտի հնացման պրոցեսների հետ ափսի մոտ ծանոթանալու նպատակով կատարված է Նրեանի կոնյակի դործարանում պահվող տարբեր տարիների սպիրտների քիմիական և ֆիզիկո-քիմիական անալիզը:

Հնացման ընթացքում ֆիզիկո-քիմիական ցուցանիշները զգալի չափով փոխում են տեսակարար կշիռը և մածուցիկությունը (տես աղյուսակ 1, նկար 1):

Այդ հետևանք է մի կողմից կոնյակի սպիրտի կոնցենտրացիայի ընկնելուն, մյուս կողմից՝ նրա էքստրակտիվության բարձրացման:

Մակերեսային լարվածությունը քիչ է փոփոխվում և $66\frac{3}{4}$ սպիրտի համար հավասար է 26,0 դին/սմ:

Կոնյակի սպիրտի քիմիական բաղադրությունը (տես. աղյուսակներ 2, 3, նկար 2) զգալի փոփոխությունների է ենթարկվում:

Սպիրտի քանակը հնացման ընթացքում պակասում է, էքստրակտը և նյութերի քանակը ավելանում՝ մեկ տարեկան սպիրտի մեջ 2,7 գ/լ-ից հասնում է 18,6 գ/լ 1902 թ. կոնյակի սպիրտի մեջ:

Ալգեհիդների և ալդեհիդների պարունակությունն ավելի բարձր է հին կոնյակների մեջ:

Ալգեհիդների և ալդեհիդների հարաբերությունը երիտասարդ կոնյակի սպիրտներում հավասար է 1:3, իսկ հին սպիրտներում՝ 1:2:

Թթուների քանակն ավելանում է հնացման ընթացքում: Կոնյակի սպիրտում ավելի շատ կուտակվում են դարադային թթուները:

Հնացման ընթացքում ավելանում են ֆուրֆուրոլը և մսխիլը:

Հնացման ընթացքում, սկզբում կոնյակի սպիրտի դարադային նյութերը կուտակվում են ուժեղ տեմպով, այնուհետև նրանց կուտակումը դադարում է:

Պոլիֆենոլների քանակը հին կոնյակի սպիրտների մեջ նույնպես չի աճում:

Վանիլինն անընդհատ կուտակվում է կոնյակի սպիրտներում: Երիտասարդ սպիրտի մեջ վանիլին չկա, իսկ 1902 թ. սպիրտում նրա քանակը հավասար է 208,8 մգ/լ:

Դիտեկով 1902, 1914 և 1917 թվերի կոնյակի սպիրտների կազմը, կարելի է համոզվել, որ այդ սպիրտներն արդեն հասունացած են և նրանց հետագա հնացումը տակառներում չի բարձրացնի կոնյակի սպիրտի որակը:

ЛИТЕРАТУРА

1. Манская С. М. и Емельянова М. П.—Биохимия виноделия, сб. 1, 22 (1946).
2. Сисакян Н. М. и Егоров И. А.—Биохимия виноделия, сб. 2 (1948).
3. Простосердов Н. М. и Попов Г. М.—Виноделие и виноградарство СССР, 1940, № 5, стр. 32.
4. Юкин М. Т.—Труды Н. И. Плодоовощного и Экохимического Ин-та, вып. 2 (1931).
5. Мержаниан А. А.—Труды Краснодарского Ин-та Пищевой промышленности, вып. 6, 121 (1949).
6. Мнджоян Е. А.—См. настоящий сборник.
7. Курсанов —Биохимия 6, вып. 3 (1941).
8. Валяженич Е. Н. и Попова М. Ф.—Биохимия виноделия, сб. 1, 33 (1947).
9. Лашки —Виноделие и Виноградарство СССР, 1940, № 11—12, стр. 28.