

А. Д. ЛАШКИ, Т. В. ЦЕЦХЛАДЗЕ,
Р. Я. КИПИАНИ

Грузинский научно-исследователь-
ский институт садоводства, вино-
градарства и виноделия

ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИЕ И БИОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОНЬЯЧНЫХ СПИРТОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ГАММА-ЛУЧАМИ

В Советском Союзе и за рубежом внимание многих исследователей было обращено на изучение оптимальных условий определения букета коньячного спирта. При этом старались сократить период выдержки коньячного спирта без снижения его качества.

Зарегистрировано несколько сотен патентов как в СССР, так и за рубежом, предлагавших новые технологические схемы, чертежи и методы для ускорения созревания коньячного спирта.

Одна группа авторов причиной созревания спирта считала накопление в нем альдегидов, эфиров и кислот. Поэтому пыталась искусственно ускорить процесс накопления этих веществ, для чего применялась перекись водорода, озон, кислород воздуха, изменение температуры, частое перемешивание спиртов и т. д. В качестве катализатора применялись железомедь, свинец, уголь и др. (1—5).

Другая группа исследователей для ускорения созревания спирта применяла освещение, токи высокой частоты, ультразвук и т. д.; и в процессе хранения спирта наблюдала за химическими и органолептическими изменениями (6).

Несмотря на многочисленные эксперименты, до сих пор не найден способ сокращения периода старения коньячных спиртов с одновременным улучшением качества, и ни одно из

вышеперечисленных предложений не нашло применения в производстве.

Причиной этого положения следует считать то, что химизм старения коньячных спиртов мало изучен, при разработке новых методов старения не полностью учитывается совокупность факторов, действующих на образование букета.

За последнее десятилетие в работах советских ученых Н. М. Сисакина, И. А. Егорова, В. И. Нилова, Г. Г. Агабальянца, Л. М. Джанполадяна и их учеников были изучены многие узловые вопросы химизма созревания коньячного спирта. Этими исследованиями советские ученые опередили всю зарубежную работу в этой области, в результате чего встал вопрос о новом подходе к проблеме ускорения созревания коньячных спиртов.

Работы Джанполадяна (7), Нилова (8) и Агабальянца (9) об ускорении созревания коньячного спирта с этой точки зрения безусловно представляют новый этап в деле развития коньячного производства в СССР.

Настоящее сообщение представляет первую попытку использования атомной энергии в коньячном производстве для выявления некоторых биохимических изменений в процессе созревания коньячного спирта.

Принимая во внимание сходство между окисляющим действием гамма-излучения и процессом окисления, протекающим при созревании коньячного спирта, некоторыми авторами предложен способ ускорения старения алкогольных напитков под действием гамма-излучения (10—11).

Нами были изучены биохимические и органолептические изменения при облучении вин гамма-излучением (12).

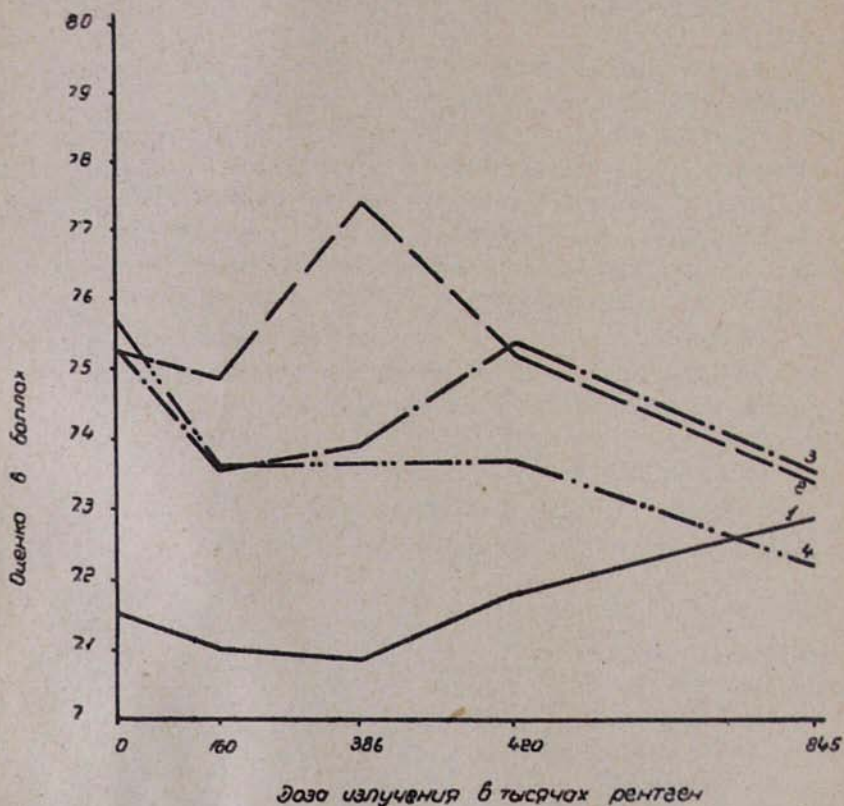
Мы не имели данных об органолептических и биохимических изменениях коньячных спиртов под действием гамма-излучения. Для пополнения этого пробела мы поставили целью обработку коньячных спиртов гамма-излучением, установление оптимальных доз излучения и изучение органолептических и биохимических изменений коньячных спиртов под действием излучений.

Экспериментальная часть

Объектом исследования был взят свежеперегнанный коньячный спирт, а также одно-, трех- и пятилетние спирты. Их поместили в поллитровые бутылки, оставили по 10 мл свободного пространства в горлышках, заполнив его углекислым газом, закрыли корковыми пробками и залили сургучом.

Образцы поместили вокруг препарата Co^{60} . Активность кобальта равнялась 55 г-экв радия, мощность дозы на расстоянии 7 см от источника была $140 \frac{\text{Р}}{\text{мин}}$. Доза измерялась методом химического дозиметрирования, основанном на окис.

Результаты дегазации



1 Новый спирт

3 Трехлетний спирт

2 Однолетний спирт

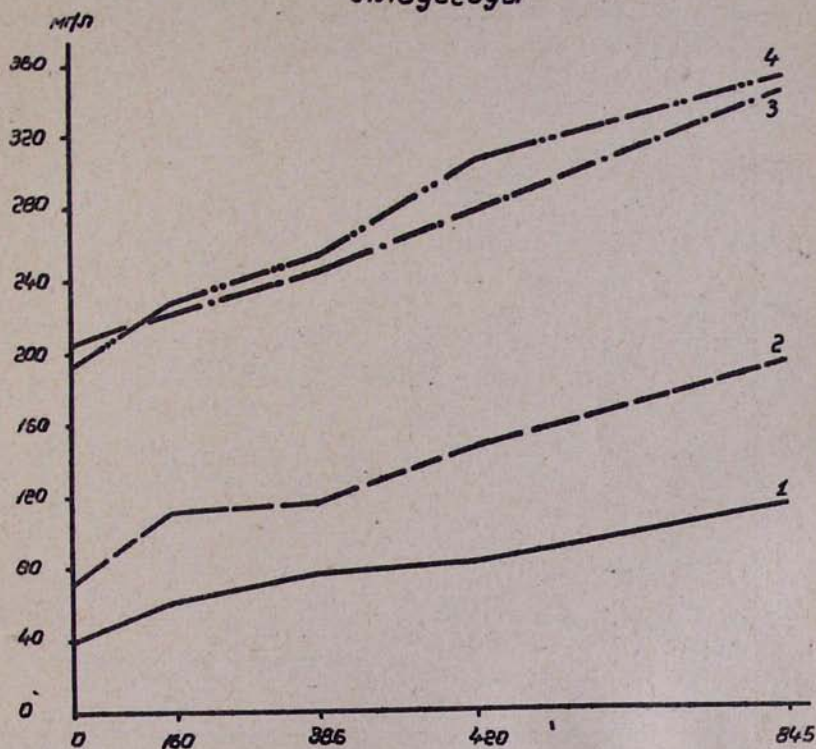
4 Пятилетний спирт.

лении ферросульфата в 0,8 н растворе серной кислоты. Определение ферри-ионов производилось коллометрированием роданида.

Облученные образцы были представлены на закрытую дегустацию. Результаты приводятся на первом рисунке (рис. 1).

Из рисунка видно: 1) оптимальной дозой обработки следует считать 400—500 тыс. рентген, 2) вкусовые свойства молодых спиртов при облучении сравнительно улучшаются. 3) старые спирты улучшения не показывают.

Альдегиды



Доза облучения в тысячах рентген

1. Новый спирт.

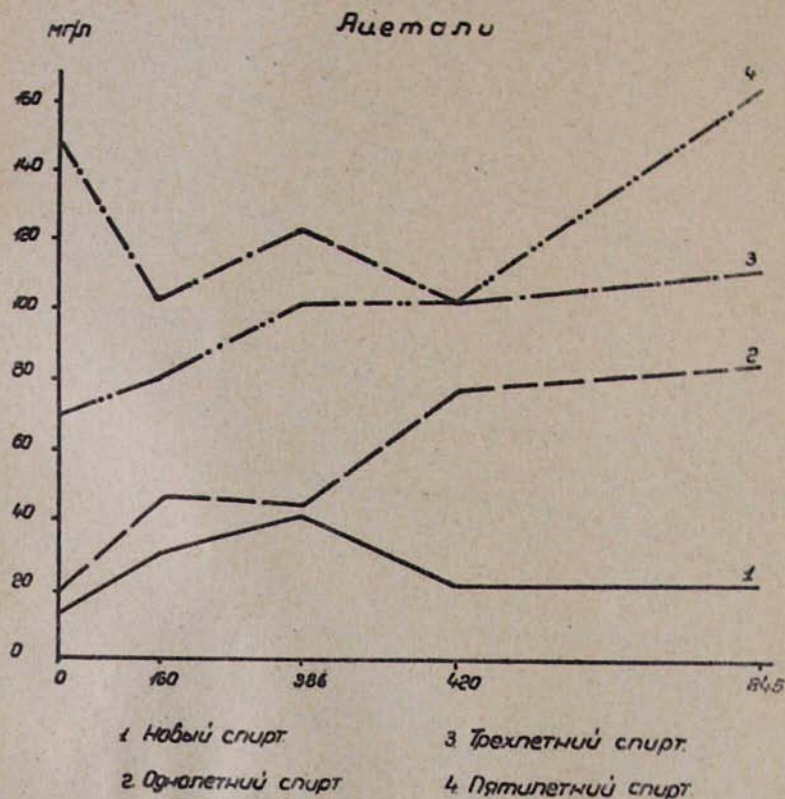
3. Трехлетний спирт

2. Однолетний спирт

4. Пятилетний спирт.

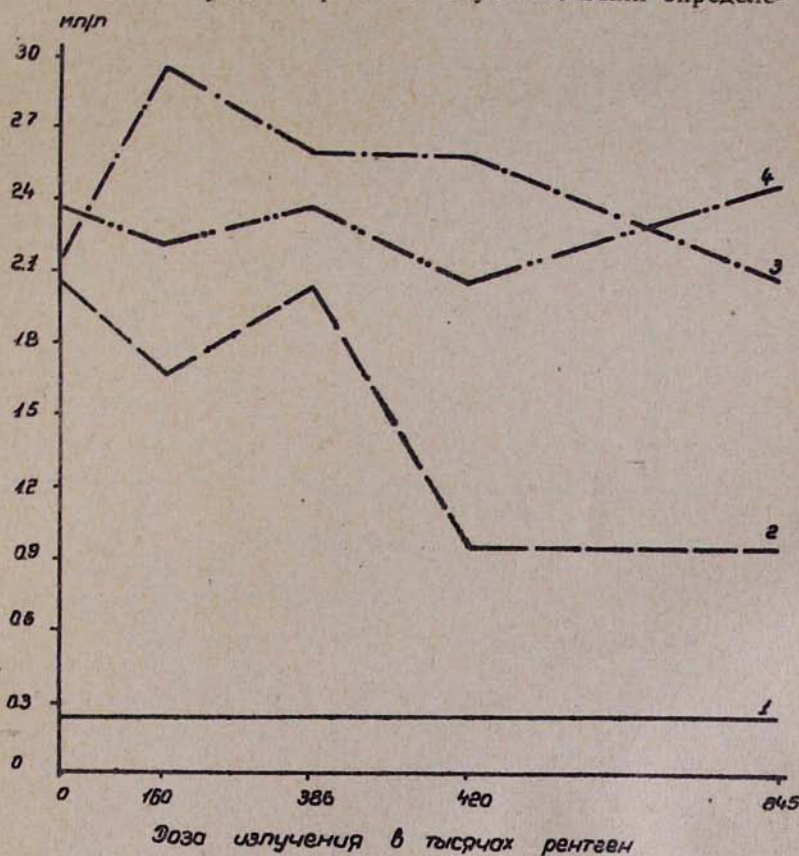
С целью изучения биохимических изменений, вызванных гамма-излучением мы определили титруемую кислотность, альдегиды, ацетали, нейтральные эфиры, танин и число пирогаллола (13).

Результаты анализов показали, что при облучении гамма-лучами до 1 млн. рентген в коньячном спирте незначительно повышается кислотность, почти не изменяется количество эфиров или же чуть повышается их содержание; общее количество танина остается тем же самым, а число пирогаллола в танине повышается. Резко увеличивается количество альдегидов и соответственно повышается содержание ацеталей, причем повышение содержания альдегида более резко замечается в спиртах, имеющих танин (рис. 2, 3).



Эти данные говорят о том, что в процессе гамма-облучения преобладают окислительные реакции. Окисление должно протекать либо за счет кислорода, растворенного в опытных образцах, либо за счет радиолиза воды. В первом случае должно было уменьшиться количество свободного, растворенного кислорода в герметически закрытых сосудах.

Для выяснения этого вопроса провели вторую серию опытов аналогично с предыдущими и наблюдали за изменением количества кислорода в процессе облучения. Были определе-



1 Новый спирт

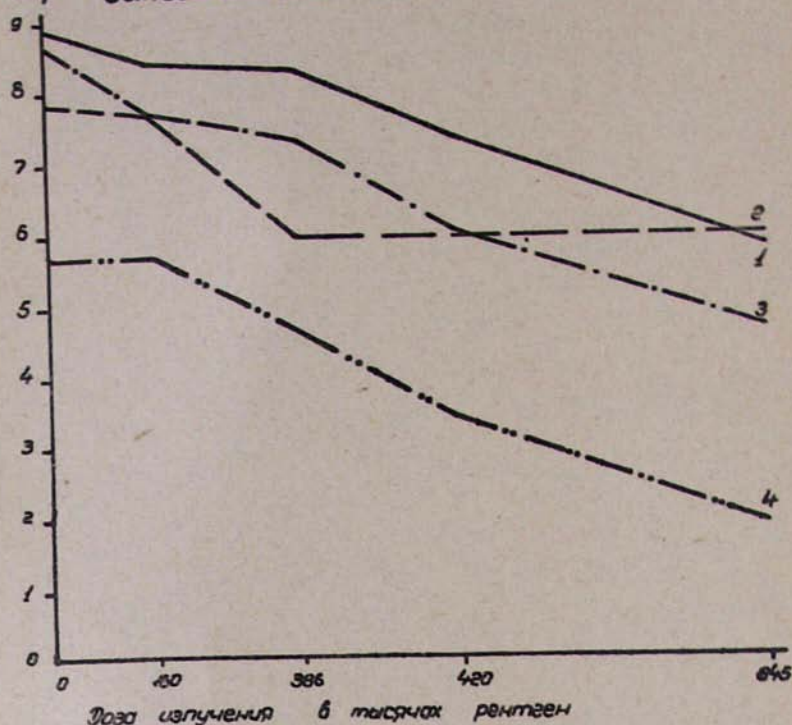
2 Однолетний спирт

3 Трехлетний спирт

4 Пятилетний спирт

ны оставшийся кислород и перекиси. Результаты приведены на 4 и 5 рисунках.

мл/л Оставшийся растворенный кислород



1 Новый спирт

3 Трехлетний спирт

2 Однолетний спирт

4 Пятилетний спирт

Из рисунка 4 видно, что в облученных образцах с повышением дозы гамма-излучения понижается количество кислорода. Во вновь перегнанном коньячном спирте количество перекисей не изменилось, в старом же коньячном спирте количество перекиси сначала повышается, а затем понижается, что должно быть вызвано окислением менее окислительного танина.

В старых коньячных спиртах, где преобладает более окисленный танин, количество перекисей не повышается.

Во всех облученных образцах падает окислительно-восстановительный потенциал, что должно быть вызвано уменьшением количества свободного кислорода.

Титруемая кислотность во всех облученных образцах повышается незначительно, а рН почти не изменяется.

Суммируя полученные данные, приходим к выводу, что при облучении коньячных спиртов гамма-лучами в них преобладают реакции окисления. Причем, по-видимому, на окисление расходуется растворимый кислород.

Однако свободный растворимый кислород, содержащийся в опытных образцах, по своему количеству недостаточен даже для образования альдегидов из спирта.

Таблица 1

Объекты исследования	Вновь образовавшиеся альдегиды в мг/л	Необходимый кислород в мг/л	Израсходованный кислород мг/л	Недостача кислорода в мг/л
Вновь перегнанный спирт	60	35	3,3	31,7
Однолетний спирт	110	56	2,0	54,0
Трехлетний спирт	145	73	3,8	69,2
Пятилетний спирт	157	80	3,4	76,6

Из первой таблицы видно, что хотя количество растворимого кислорода в опытных образцах уменьшается при облучении, однако его количество далеко недостаточно для обеспечения окислительных реакций при облучении. Недостающий кислород, очевидно, получен путем радиолиза воды.

Для выяснения роли растворимого в спирте кислорода мы взяли те же спирты (по два образца), что и в предыдущих опытах. Из каждого из них удалили кислород, доведя его количество до 1—2 мл в литре; параллельные образцы были насыщены кислородом на воздухе. Все образцы закрыли корковыми пробками, затем залили сургучом и облучили в одинаковых условиях до $1\frac{1}{2}$ млн. рентген. После этого определили

альдегиды, ацеталь, свободный кислород и перекиси. Результаты даны в таблице 2.

Из таблицы видно, что наличие растворенного кислорода в облученных образцах ускоряет окислительные реакции.

Следующая серия опытов имела целью изучение влияния температуры на течение окислительных реакций при облучении гамма-лучами.

Объектом исследования были взяты те же самые спирты что и в предыдущей серии. Из каждого типа спирта было взято по два образца: первые облучили при 0°C, а вторые при 20°C по 500000 рентген. Облученные образцы были подвергнуты анализу, который показал, что такая разница температур практически не влияет на результаты облучения.

Таблица 2

Объекты опыта	Альдегиды в мг/л	Ацеталь в мг/л	Перекиси в мг/л	Кислород в мг/л
Вновь перегнанный спирт без кислорода	53	24	0,26	1,54
То же с кислородом	80	24	0,26	7,50
Однолетний спирт без кислорода	93	54	0,65	0,99
То же с кислородом	146	78	0,99	5,95
Трехлетний спирт без кислорода	252	100	1,32	1,32
То же с кислородом	281	102	2,64	5,94
Пятилетний спирт без кислорода	250	45	1,05	0,87
То же с кислородом	291	102	2,09	3,31

Следующая серия опытов была посвящена изучению действия облучения на спирт, находящегося в бочках. Были взяты две одинаковые дубовые бочки, в которые был помещен один и тот же спирт. Одна из бочек являлась контрольной, другую облучали дозой в 500 000 рентген. Результаты анализа приведены в таблице 3.

Таблица 3

Объект опыта	Альдегиды в мг/л	Ацеталы в мг/л	Кислород в мг/л	
			перекиси	свобод- ный кис- лород
Спирт в бочках (контр-)	43,1	21,2	1,04	8,14
Спирт в бочках облученных	125,8	51,3	1,04	8,51

Из таблицы видно, что при облучении в бочках аналогично облучению в стеклянной посуде содержание альдегидов и ацеталей в спирте повышается, но количество растворимого кислорода не уменьшается. Это, должно быть, вызвано тем, что недостаток кислорода, израсходованного на окислительные реакции, пополняется кислородом, проходящим через поры клепок.

По данным Петросян Ц. Л. (14), дубильные вещества коньячного спирта способствуют накоплению летучих веществ при его выдержке. Для получения заметного эффекта наблюдения проводились ею в течение 80 дней. Этот срок при помощи облучения можно сократить до 2—3 суток.

Ранее нами было установлено (15), что воднорастворимая фракция коньячного экстракта и танина ухудшает органолептические свойства коньяка и придает ему дубовый привкус. Спирторастворимая фракция танина улучшает вкусовые свойства спирта и является основным источником цвета и вкуса старого коньяка.

Для выявления роли отдельных фракций коньячного экстракта и танина в окислительных реакциях коньячного спирта мы провели серию опытов. Взяли старый коньячный спирт, выпарили в вакууме до густой массы при комнатной температуре, растворили в воде и профильтровали через плотный фильтр. Фильтрат выпарили в вакууме и растворили в малом объеме 65-градусного чистого спирта. Остаток на фильтре растворили также в 65-градусном чистом спирте. Определили количество танина как воднорастворимого, так и спирторастворимого. Затем разбавили их в таком же спирте до 400 мг/л.

Путем окисления чистого препарата танина получили воднорастворимые и спирторастворимые фракции. Водно- и спирторастворимые экстрактивный и танинный образцы разделили на две части каждый, из которых по одному оставили для контроля, другие же облучили дозой до 500000 рентген в герметически закрытых бутылках.

После облучения определили количество кислорода, альдегида и ацеталей. Так как коньячный экстракт и чистый препарат танина дали аналогичные результаты, то в таблице 4 приводятся данные только для коньячных экстрактов.

Из таблицы видно, что воднорастворимая фракция экстракта и танина более активно участвует в окислительных реакциях, способствует образованию альдегидов и ацеталей и сама окисляется, переходя в спирторастворимый танин.

Таблица 4

Объект опыта	Израсходованный кислород мг/л	Альдегиды мг/л	Ацетали мг/л
Спирт без экстракта и без танина, без облучения	1,6	19	0
Спирт+спирторастворимый коньячный экстракт без облучения	3,9	18	0
То же с облучением	5,5	63	0
Спирт+воднорастворимый коньячный экстракт без облучения	4,8	19	14
То же с облучением	13,0	70	25

Таким образом, воднорастворимая фракция танина, которая ухудшает вкусовые свойства молодого коньячного спирта при облучении гамма-лучами, и, очевидно, при выдержке активно способствует образованию альдегидов и ацеталей, сама окисляется, обогащая коньячный спирт спирторастворимым танином. Этим улучшается качество коньячного спирта.

Выводы

Оптимальной дозой облучения коньячного спирта гамма-лучами следует считать 400—500 тыс. рентгенов.

Вкусовые свойства молодых коньячных спиртов сравнительно улучшаются, у старых спиртов улучшения не замечается.

При облучении гамма-лучами до 1 млн. рентген в коньячном спирте незначительно повышается кислотность; содержание эфиров почти не изменяется или же чуть повышается.

Общее количество танина не меняется, а пирогаллольное число несколько повышается.

Резко увеличивается количество альдегидов и соответственно повышается содержание ацеталей.

При облучении гамма-лучами старых спиртов нарушается установленное равновесие между составными компонентами спирта, а этим ухудшаются вкусовые свойства его.

При облучении преобладают окислительные реакции, на которые расходуется растворенный в спирте кислород. Однако количество растворимого в спирте кислорода далеко недостаточно для обеспечения окислительных реакций. Очевидно, недостаток кислорода пополняется путем радиолиза воды.

Кислород, растворяемый в спирте, повышает скорость окислительных реакций.

При облучении коньячного спирта в бочках повышается количество альдегидов и ацеталей, однако количество растворимого кислорода остается без изменений.

Воднорастворимая фракция танина, которая ухудшает вкусовые свойства молодого коньячного спирта, при облучении гамма-лучами и, очевидно, при выдержке ускоряет окислительные реакции, способствует образованию альдегидов и ацеталей, сама окисляется, переходя в спирторастворимую фракцию, и этим самым улучшает качество коньячного спирта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brit. pat № 13022 (1905).
2. D. B. P. № 200395 (1906).
3. Franz. pat № 354747 (1905).
4. Heindmann korrespondenz bl d Alt. frinkbrantwein M. zikorfabrikation, Berlin, 1912, 3, № 3.
5. Dr. Jnd Z. V. Sandor Zeitrsehri ftuntersuchund der Zibensmittel 63 Band. März (1933 r.), 333.
6. H. Wüstenfeld und Luckow.—Zeitschrift untersuchung der Zibensmittel. 65, Februar (1933), 209.
7. Джанполадян Л. М. и Минджоян Е. Л.—О технологических приемах выдержки коньячных спиртов. В этом же сборнике.
8. Нилов В. И., Скурихин И. М.—Выдержка коньячных спиртов в герметической недубовой таре. В этом же сборнике.
9. Агабальянц Г. Г.—Выдержка коньячных спиртов в эмалированных резервуарах с дубовой клепкой. В этом же сборнике.
10. Цецхладзе Т. В., Кипиани Р. Я. — Авторское свидетельство № 103296, выданное 15 апреля 1955 г. МПРТ СССР.
11. Цецхладзе Т. В., Кипиани Р. Я.—Действие гамма-излучения на виноградные вина и коньячные спирты. Сообщения АН Груз. ССР, т. 17, № 4, с. 303, 1956.
12. Цецхладзе Т. В., Кипиани Р. Я., Лашхи А. Д.—Органолептические и биохимические изменения вин под действием излучения. Сообщения АН Груз. ССР, т. 18, № 2, 1957, 183.
13. Курсанов А. А., Запрометов М. Н.—Количественное рядовых (1, 2, 3) и орто(2,2)гидроксидов в дубильных веществах. Биохимия, т. 14, вып. 5, с. 467.
14. Петросян Ц. А.—Образование альдегидов и ацеталей в коньячном спирте при выдержке. Виз СССР, № 7, 1957, с. 12.
15. Лашхи А. Д.—Изменение дубильных веществ при выдержке коньячного спирта. Биохимия виноделия. Сб. 5, 1957, с. 38.