

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ВЫДЕРЖКЕ КОНЬЯЧНЫХ СПИРТОВ

При созревании коньячных спиртов протекает ряд химических реакций, часть которых связана с дубовой древесиной. Древесина дуба в основном состоит из следующих основных компонентов: целлюлозы 23—50%, лигнина 17—30%, гемицеллюлозы 17—30%, дубильных веществ 2—10%.

Нами было показано, что все эти компоненты в той или иной степени оказывают влияние на созревание коньячного спирта. Наиболее важным компонентом дубовой древесины, благоприятно влияющим на букет, вкус и цвет спирта, является лигнин (1).

Лигнин. Лигнин дуба состоит из пропил-фенольных соединений (типа кониферилового спирта), связанных между собой эфирными и углерод-углеродными связями. Лигнин в древесине частично связан с углеводами и в том числе с целлюлозой глюкозидными связями. Эта часть лигнина находится в составе клеточной стенки и более трудно извлекается. Другая часть лигнина (60—60%) находится в межклеточном веществе древесины, а также в первичных и более поверхностных вторичных слоях механических клеток. В срединной пластинке лигнин не связан химически с целлюлозой. Этот лигнин наиболее легко извлекается.

Под влиянием естественной кислотности коньячного спирта (рН от 3 до 4) происходит медленный этанолиз лигнина дубовой клепки. При этанолизе образуются слабо конденсированные так называемые «воднорастворимые» вещества,

сильный ванильный букет, заметно смягчался вкус и появлялся типичный золотистый коньячный цвет.

О том, что этанолиз лигнина дубовой клепки действительно имеет место говорят опыты Сисакяна и Егорова, Егорова и Борисовой (4), которые нашли в коньячном спирте ароматические альдегиды: конифериловый спирт и продукт его окисления по двойной связи—ванилин, синаповый альдегид (предположительно) и продукт его окисления по двойной связи—сиреневый альдегид, а также р-оксibenзальдегид и другие соединения. Наиболее интересными для коньячного производства являются соединения каниферилового ряда, т. к. они в отличие от соединений сирингового ряда обладают запахом.

Дубильные вещества. Дубильные вещества являются наиболее легко извлекаемыми соединениями древесины. Химическое строение их еще не установлено. Из характерных свойств следует указать на их легкую окисляемость. Это в основном таниды с пирогалловым расположением гидроксильных групп. Как и все соединения с пирогалловым расположением гидроксильных групп, таниды дуба—горькие, однако при окислении горечь исчезает (3).

Нами разработан метод определения степени окисленности дубильных веществ дуба для условий коньячного спирта. Метод основан на определении процентного отношения количества пирогалловых гидроксильных групп к количеству танидов, определяемых с кожным порошком. Это отношение при окислении уменьшается.

Окисление танидов сильно возрастает с увеличением рН, поэтому применимость метода иллюстрируем на следующем примере.

В свежеперегнанном экстракте опилок дуба определялись таниды с кожным порошком, таниды по Левенталю и пирогалловые гидроксилы (3—ОН), затем экстракт делился на 2 части: одна доводилась до рН-2, вторая—до рН-3. Экстракты насыщались кислородом и ставились в термостат при +5° на 2 недели. Через одну неделю после начала опыта экстракты снова насыщались кислородом. Перед определением экстрак-

ты доводились до исходного рН ($\text{pH}=4$). Полученные результаты и органолептическая характеристика приводятся в таблице 1.

Отношение 3—ОН танина по Левенталю хотя и уменьшается при окислении, но не может служить критерием окисленности танидов дуба, т. к. оба компонента при этом резко уменьшаются. На это указывает и ненормально высокое отношение даже в окисленном экстракте (26%).

Отношение танина по Левенталю может в той или иной степени выражать окисленность дубильных веществ. Однако принципиально правильным является лишь отношение

$$\frac{3\text{—ОН}}{\text{кожн. порошок.}}$$

Нами исследовался растворенный в спирте диоксан-лигнин дуба. При этом оказалось, что он не дает реакции на пирогалловые гидроксилы и не окисляется перманганатом при титровании по Левенталю. Диоксанлигнин дуба также не сорбируется кожным порошком. Следовательно, лигнин не может мешать определению.

Отношение $\frac{3\text{—ОН}}{\text{кожн. порошок}}$ является характерным не только потому, что в спирте нет других соединений, обладающих 3—ОН группами или способных осаждаться кожным порошком, а также ввиду того, что окисление танидов, как и других полифенолов (по Курсанову) идет именно за счет гидроксильных групп.

Теоретически наивысшее отношение гидроксильных групп к танидам может быть в случае эллаговой кислоты 27,3%, если открываются все 6 гидроксильных или 22,5%, если открываются 4 гидроксила (по Запрометову). Тетрагаллоилэллаговая кислота имеет 19,8% гидрокса. Сравнение этих цифр с данными для дубового экстракта говорит за то, что таниды дуба обладают большим количеством пирогалловых гидроксильных групп и принадлежат к эллаговым дубильным веществам.

Как видно из таблицы 1, даже при сравнительно несильном окислении танидов дуба, резко улучшаются их органолептические свойства.

Аналогичное явление наблюдал и Лашхи (5), правда без аналитической характеристики степени окисленности танидов. Автор наблюдал резкое улучшение букета и вкуса при внесении в спирт окисленного танина дуба.

Окисление дубового экстракта

Таблица 1

	Исходный экстракт (рН 4,0)	Экстракт с рН 8,0	Экстракт с рН 2,0
Аналитическая характеристика			
Таниды с кожным порошком	3,2 г/л	2,8 г/л	3,2 г/л
Таниды по Левенталю	2,0 "	1,5 "	2,0 "
Пирогаллольные гидроксилы (3—ОН)	0,66 "	0,39 "	0,62 "
Левенталь кожн. порошок 3—ОН	62,5 %	53,5%	62,5%
Левенталь 3—ОН кожн. порошок	33 %	26 %	31,0 %
	20,6 %	13,9%	19,4%

Органолептическая характеристика

Экстракт без разбавления	Похож на экстракт с рН 2,0	Вкус мягкий, но вяжущий	Вкус резкий, кисловатый с травянистым ("дубовым.") оттенком
Водный раствор 0,3 г/л танидов (с кожным порошком)	"	Вкус слегка вяжущий, но мягкий	Вкус слегка кисловатый с неприятным оттенком
Спиртовый раствор 0,3 г/л танидов (с кожным порошком)	"	Вкус мягкий без резкости	Во вкусе чувствуется резкость, сырые тона
Водный раствор 0,6 г/л танидов (с кожным порошком)	"	Вкус вяжущий, но без резкости	Вкус кисловатый, чувствуется резкость

Энотанин и чайный танин обладают антиоксидантным действием для ряда важных составных частей вина и чая. Аналогичным действием обладает и дубовой танин.

Нами ставились специальные опыты в 50° спиртовом растворе ванилина при различных рН как с добавлением 0,3 г/л танидов дуба в виде свежего дубового экстракта, так и без добавления его. Уже через два месяца выдержки в термостате при 25° наблюдалось резкое отличие по аромату образцов с добавленными дубильными веществами от образцов без дубильных веществ. В последних образцах ванильный аромат полностью исчез, тогда как в первых наблюдался сильный ванильный аромат. Аналогичным антиоксидитным действием таниды дуба обладают и в отношении фурфурола. В противном случае трудно объяснить наличие ванилина и фурфурола—этих легко окисляемых альдегидов—в выдержанных спиртах и бутылочных коньяках.

Роль дубильных веществ в процессах окисления отдельных компонентов коньячного спирта хорошо известна из работ Джанполадяна и его сотрудников.

Гемицеллюлозы. Гемицеллюлозы в дубе представлены в основном ксиланом. Имеются также небольшие количества арабана, глюкана и глюкуроновой кислоты. Важнейшей особенностью гемицеллюлоз является их способность сравнительно легко гидролизоваться.

Этот процесс может идти под действием кислотности коньячного спирта. Гидролизироваться может также легко гидролизуемая часть целлюлозы. В результате в коньячном спирте накапливаются моносахара, которые смягчают его вкус за счет сладости (1).

Нами исследовались армянские коньячные спирты разных лет выдержки (каждый образец—среднее из 10 бочек) на содержание моносахаров. Эти данные приведены в таблице 2.

Таблица 2

Содержание моносахаров в коньячных спиртах разных лет выдержки

Срок выдержки	3 года	6 лет	15 лет	20 лет
Количество сахара	0,10 г/л	0,33 г/л	1,83 г/л	1,83 г/л

Для качественного анализа сахаров коньячного спирта применялась бумажная хроматография в растворителях: фе-

нол, насыщенный водой или бутанол-этанол-вода (4:1:5).

В 5-летнем спирте обнаружены ксилоза, арабиноза и глюкоза.

В 15-летнем спирте обнаружены глюкоза и арабиноза.

Глюкоза в коньячном спирте обязана своим происхождением глюкану, входящему в состав гемицеллюлоз или легко гидролизуемой части целлюлозы. Отсутствие ксилозы в выдержанном спирте объясняется тем, что этот сахар в отличие от других является самым неустойчивым и в условиях кислотности спирта легко дегидратирует с образованием фурфурола.

Как нами указывалось раньше (1), важную роль при созревании спиртов играет его кислотность, точнее pH. При низких pH более интенсивно идут реакции этанолиза лигнина и гидролиза гемицеллюлоз, медленнее разрушаются ароматические альдегиды, но при этом окисление танидов также замедляется.

Придавая большое значение активной кислотности, как регулятору некоторых важных процессов созревания коньячного спирта, мы сравнили различные методы определения pH для этих условий, при этом оказалось, что обычно применяемый хингидроинный метод определения активной кислотности к спирту совершенно не подходит, т. к. дает ошибки до 0,4 pH и выше.

Наиболее точным оказался метод стеклянного электрода, которым мы все время пользовались.

Важнейшими химическими реакциями при созревании коньячного спирта являются окислительные. Как указывалось, кислород необходим для окисления воднорастворимой фракции лигнина с образованием ароматических альдегидов типа ванилина, а также для окисления танидов, для окисления летучих компонентов спирта.

Нами изучалось растворение и потребление кислорода, а также ОН—потенциала при выдержке коньячного спирта.

Было показано, что при насыщении чистым кислородом его растворимость в спирте обычного порядка 37—31 мг/л. Потребление кислорода колеблется в этих условиях в пределах 0,5—0,7 мг/л в сутки (при 25°). Причем в присутствии танидов потребление усиливается.

Окислительно-восстановительный потенциал спирта после насыщения кислородом обычно поддерживается в пределах 500—550 м. в.

Нами ставились специальные опыты по влиянию кислорода на органолептические свойства спирта. На закрытых дегустациях как в институте, так и на производстве апробировались образцы спиртов, которые периодически насыщались кислородом и образцы, выдерживаемые без доступа воздуха. Разница между этими образцами по вкусу и букету была очень заметной в пользу образцов с кислородным режимом.

Изложенные исследования легли в основу разработки ускоренного метода созревания коньячных спиртов в эмалированных цистернах (см. сообщение В. И. Нилова и И. М. Скурихина в этом сборнике).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Скурихин И. М.—О влиянии дубовой клепки на вино и коньячный спирт. Тезисы докладов научной сессии, посвященной 125-летию первых экспериментальных насаждений винограда в «Магараче». Ялта, 1954, с. 129.
2. Скурихин И. М.—Приемы специальной обработки древесины дуба при ускоренной выдержке коньячных спиртов. Рефераты научных работ ВНИИВиВ «Магарач» за 1955 г. Пищепроиздат, 1957, с. 24.
3. Скурихин И. М.—Химические процессы при выдержке коньячных спиртов в дубовых бочках. Труды ВНИИВиВ «Магарач», т. V, 1957, с. 69.
4. Егоров И. А., Борисова Н. В.—Об исследовании альдегидов коньячных спиртов методом бумажной хроматографии. Тезисы докладов научной сессии, посвященной 125-летию первых экспериментальных насаждений винограда в «Магараче». Ялта, 1954, с. 120.
5. Лашхи А. Д.—Влияние окисленного дубового экстракта и танинов дуба на качество коньячного спирта. Труды ВНИИВиВ, т. V 1957, с. 112.