
Ц. Л. ПЕТРОСЯН

Институт виноградарства,
виноделия и плодоводства МСХ
Армянской ССР

ИЗМЕНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВЫСШИХ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ КОНЬЯЧНОГО СПИРТА В ПРОЦЕССЕ ВЫДЕРЖКИ И ИХ ИДЕНТИФИКАЦИЯ

В коньячных спиртах высшие спирты являются неременной составной группой соединений. Они образуются при брожении сусла, затем при длительном кипячении вина в перегонном кубе. Высшие спирты образуются и в процессе выдержки коньячного спирта в бочках. Нами (1) обнаружено, что в процессе выдержки, коньячный спирт обогащается аминокислотами, которые в дальнейшем частично переходят в высшие спирты. Следовательно, вторым источником высших спиртов в коньячном спирте является древесина.

Роль высших спиртов в формировании букета не достаточно выяснена. Высшие спирты в молодых коньячных спиртах органолептически ощущаются вначале сильно, но в последующем при выдержке все меньше и меньше, так как они переходят в соединения типа эфиров и ацеталей.

Миджоян Е. Л. (2) показал, что количество высших спиртов в молодом коньячном спирте увеличивается при повышении содержания дрожжей в вине. Высшие спирты коньячного спирта подвергаются глубоким превращениям при выдержке, причем древесина играет активную роль в образовании альдегидов и ацеталей. Опыты по выдержке смеси нормального амилового и изобутилового спиртов в этиловом спирте с древесиной при дозах смеси 0,25 и 0,50 мг/100 мл. б. сп. и при разных рН показали, что древесина способствует образованию альдегидов и ацеталей (табл. 1).

Таблица 1

Варианты	Сумма альдегидов мг/л	
	р ^н 3,7	р ^н 6,8
Водноспиртовой раствор + древесина + смесь высших спиртов	26,5	23,7
Водноспиртовой раствор + древесина	18,8	18,9
Водноспиртовой раствор	11,7	12,2

Как видно из приведенных данных, древесина способствует окислительным реакциям, но при наличии в среде высших спиртов эти реакции протекают вдвое интенсивнее. Из высших спиртов легче всего окисляются спирты с меньшим числом углерода (табл. 2)

Таблица 2

Состав среды	Сумма альдегидов мг/л						
	контроль	изопропиловый спирт	пропиловый спирт	контроль	изобутиловый спирт	н.бутиловый спирт	изоамиловый спирт
Водноспиртовой раствор	41,4	96,1	65,8	24,3	20,4	27,9	24,7
Водноспиртовой раствор + древесина	—	155,7	107,0	65,6	86,4	65,6	66,9

По данным таблицы вновь подтверждается активная роль древесины в окислительных реакциях, при которой больше всего альдегидов и ацеталей образовалось в варианте с изопропиловым спиртом.

Высшие спирты участвуют не только в образовании альдегидов и ацеталей, но и сложных эфиров. Эфиры высших спиртов обладают приятным фруктовым ароматом и их присутст-

вие улучшает букет коньяка. Опыты, заложенные с вышеперечисленными высшими спиртами в 65 % водноспиртовом растворе при pH 3,9 показали, что при выдержке образование эфиров высших спиртов протекает более интенсивно в варианте с изоамиловым спиртом. Прирост эфиров для разных спиртов колеблется в пределах от 1,29 до 44,51 мэкв/л (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

	Состав среды					
	изамиловый спирт	н. амиловый спирт	изобутиловый спирт	н. буттиловый спирт	пропиловый спирт	контроль (водно-спиртовый раствор)
Эфиры мэкв, л	63,54	28,91	26,91	23,95	20,32	19,03
Прирост эфиров за время выдержки мэкв л	44,51	9,87	7,88	4,92	1,29	—

При анализах коньячных спиртов различных сроков выдержки нами было показано, что высшие спирты в коньячных спиртах различных лет выдержки увеличиваются (3). Позднее был установлен факт новообразования высших спиртов в процессе выдержки. Этому способствует частичное разложение аминокислот древесины, которые в процессе выдержки, накапливаясь, переходят в коньячный спирт.

Кроме количественного определения высших спиртов, мы занялись качественной характеристикой высших спиртов методом бумажной хроматографии. Этим путем было установлено, что в процессе выдержки коньячного спирта в бочках, происходит образование высших спиртов. Высшие спирты и их соединения в коньячных спиртах мало исследованы.

Основной причиной этого является трудность выделения и определения отдельных спиртов в свободном виде или в виде производных.

Дагеттом А. (4) предложен метод определения высших спиртов в винах, применяя хромовую смесь для превращения

высших спиртов в кислоты. Этот метод был использован нами для выявления в коньячных спиртах не только высших спиртов, но и их альдегидов и ацеталей по схеме (рис. 1).

Коньячный спирт 100—150 мл отгоняли до 10 мл остатка. Для полного удаления высших спиртов перегонку повторяли 2 раза, каждый раз добавляя в перегонную колбу по 15 мл дистиллированной воды. Отгон (летучая часть) и остаток (не летучая часть) собирали отдельно. Отгон тщательно обрабатывали серным эфиром (3 раза по 20 мл).

Для отделения свободных альдегидов эфирную вытяжку обрабатывали 20% NaHSO_3 (2 раза по 20 мл.). Эфирный слой отделяли от альдегидбисульфитного слоя. В последнем с помощью концентрированной H_2SO_4 (3—5 мл) проводили расщепление альдегидбисульфитного соединения. Освободившиеся альдегиды выделили хлороформом (фракция 1). Из эфирного слоя, содержащего высшие спирты в свободном виде и ацетали, удаляли эфир под слабым вакуумом при 25°C. После удаления эфира к остатку добавляли 5 мл 15% H_2SO_4 для разрушения ацеталей и освободившиеся альдегиды связывали 20% NaHSO_3 (2 раза по 20 мл). Смесь обрабатывали хлороформом, отделяли хлороформный слой (фракция 3) от альдегидбисульфитного слоя. В последнюю добавляли концентрированную H_2SO_4 (3—5 мл) и освободившиеся альдегиды выделяли хлороформом (фракция 2).

Для исследования остатка нелетучую часть спирта обрабатывали серным эфиром (3 раза по 15 мл). Эфир удаляли под слабым вакуумом при 25°C. К остатку добавляли 5 мл 15% H_2SO_4 для разрушения нелетучих ацеталей, смесь обрабатывали серным эфиром. Из эфира с помощью 20% NaHSO_3 (2 раза по 20 мл) отделяли связанные альдегиды от спиртов. Альдегидбисульфитный слой обрабатывали концентрированной H_2SO_4 (3—5 мл) и освободившиеся альдегиды выделяли хлороформом (фракция 4). Эфир удаляли под слабым вакуумом при 25°C. Остаток, содержащий спирты, выделяли хлороформом (фракция 5).

Таким образом нами было получено пять фракций, в которых определяли высшие спирты по вышеуказанному методу Дагетта.

Коньячный спирт

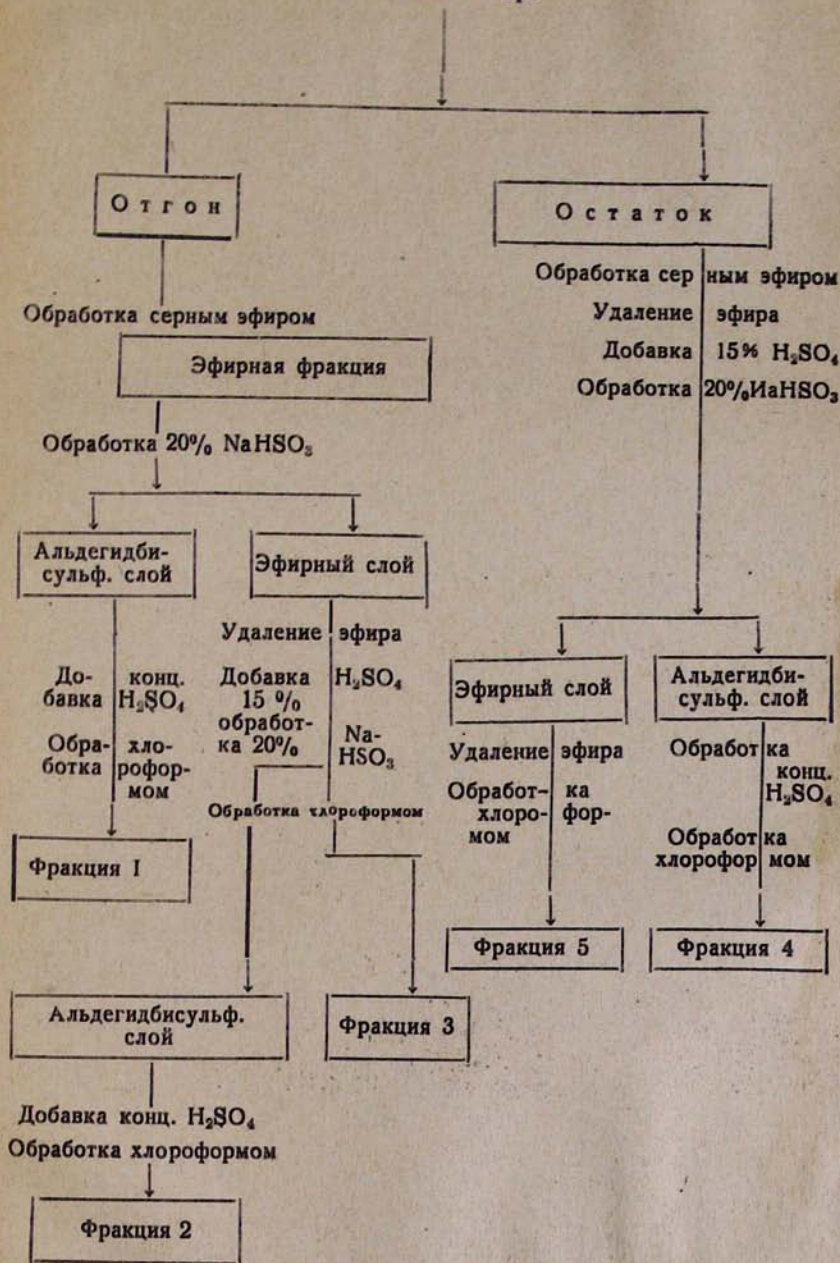


Рис. 1

Для исследования взяли коньячный спирт 30-летней выдержки. Результаты определения приведены на рисунках 2 и 3.

В летучей части коньячного спирта обнаружен:

1. Муравьиный, пропионовый альдегид в свободном виде;

2. Муравьиный, пропионовый и масляный альдегиды в связанном виде—в виде ацеталей;

3. Метиловый, бутиловый, гексиловый спирты (свободны и связанные, рис. 2).

В нелетучей части был обнаружен:

4. Муравьиный, пропионовый и масляный альдегиды в связанном виде—в виде ацеталей;

5. Метиловый, пропиловый, бутиловый, гексиловый спирты, входящие в состав ацеталей (рис. 3).



рис. 2

Отгон 30-летнего коньячного спирта

а — муравьиная кислота;

б — пропионовая кислота;

в — масляная кислота;

г — капроновая кислота;

1. Свободные альдегиды;

2. Связанные альдегиды (ацетали);

3. Спирты (свободные и связанные).

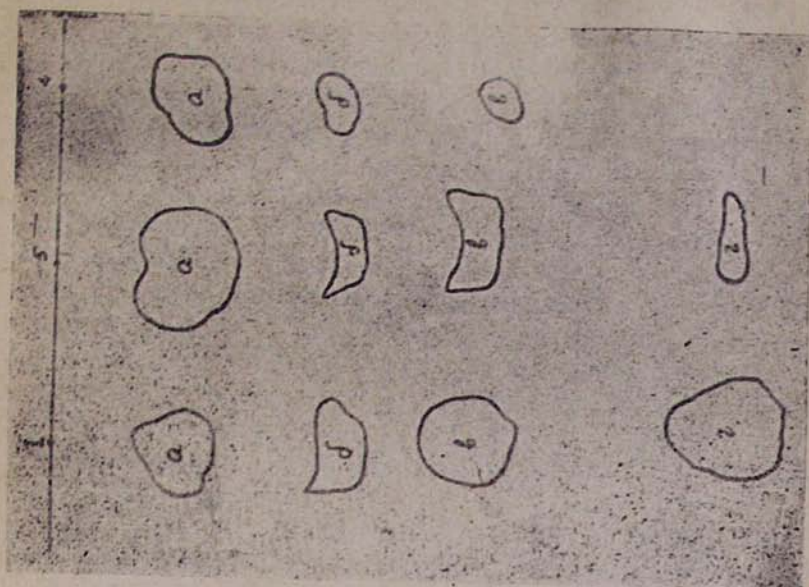


рис. 3

Остаток 30-летнего коньячного спирта

- а — муравьиная кислота;
- б — пропионовая кислота;
- в — масляная кислота;
- г — капроновая кислота;
- 4. Связанные альдегиды (ацетали);
- 5. Спирты (связанные).

Судя по хроматограмме, размер пятен метилового спирта или его альдегидов был в 3—8 раз больше по сравнению с другими пятнами соответствующих спиртов, что свидетельствует об относительно большем количестве метанола и формальдегида по сравнению с высшими спиртами. Это подтверждается и данными анализа свежеперегнанных коньячных спиртов по метиловым спиртам (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

	Коньячный спирт из сорта Вос-кеат	Коньячный спирт из сорта Рка-цители	Коньячный спирт из сорта Мсхали	Коньячный спирт из сорта Ба-нанц	Коньячный спирт из сорта Ка-хет
Высшие спир-ты г/л	1,550	1,850	0,800	1,580	1,540
Метиловый спирт г/л	0,864	0,435	0,288	0,452	0,480

Таблица показывает, что содержание метилового спирта составляет 25—50% от общего количества высших спиртов.

Полученные данные показывают, что высшие спирты в процессе выдержки претерпевают глубокие изменения, т. е. они участвуют не только в летучей части коньячного спирта, но и в нелетучей части, образуя ацетали, которые обуславливают вкус и букет коньяка. Высшие спирты в ацеталообразовании участвуют или в виде спиртов, соединяясь с альдегидсодержащими веществами древесины дуба (с лигнином), или в виде альдегидов с гидроксилсодержащими веществами древесины (с танином или с полифенолами).

На основании полученных данных можно сделать следующее заключение:

1. При созревании коньячного спирта имеет место новообразование высших спиртов, источником которых являются аминокислоты древесины.

2. Вследствие окислительной способности экстракта дубовой древесины высшие спирты в процессе выдержки подвергаются изменениям, образуя альдегиды, ацетали и эфиры как в летучей, так и в нелетучей части спирта. Последние участвуют в формировании вкуса и букета коньяка.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Петросян Ц. Л.—«Известия высших учебных заведений». Пищевая технология № 1, 144, 1960 г.
2. Миджоян Е. Л.—Биохимия виноделия, сб. 5.
3. Джапполадян Л. М., Петросян Ц. Л.—Труды Института виноделия и виноградарства, вып. 1, 1950, Ереван.
4. Дагетта А.—*Chimical industria*, 7, 38, 1956 г.