

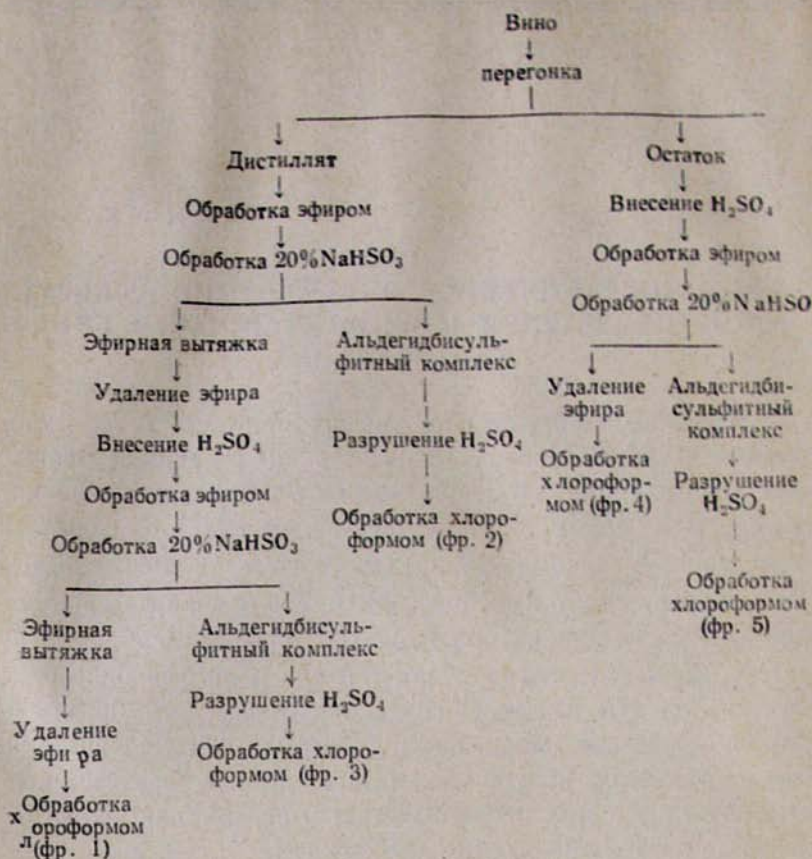
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСШИХ СПИРТОВ ЛЕТУЧЕЙ И НЕЛЕТУЧЕЙ ЧАСТИ ВИНА ТИПА МАДЕРА

Источником образования высших спиртов, как известно, являются азотистые вещества. Последние в процессе брожения виноградного сусла претерпевают резкие превращения. в силу чего, кроме других продуктов, за счет аминокислотного состава виноматериала образуются высшие спирты. Роль высших спиртов в образовании букета и вкуса вина огромна. Так, например, они образуют альдегиды, ацетали, а также эфиры, характерные для той или иной аминокислоты. Высшие спирты имеют большое значение в формировании вкусовых качеств мадеры, тем более, что при мадеризации аминокислотный состав виноматериала под воздействием температурного фактора подвергается резким как количественным, так и качественным изменениям.

Нами впервые для определения высших спиртов и их продуктов в 1959 году был применен метод бумажной хроматографии.

Хроматографический метод исследования высших спиртов из смеси спиртового брожения предложен рядом авторов (1, 2). Авторы эти идентифицировали высшие спирты из различных типов вин и пива.

С целью идентификации состава высших спиртов десертных вин нами была разработана схема, позволившая идентифицировать высшие спирты в летучей и нелетучей части вина, а также наряду с этим идентифицировать их свободные и связанные альдегиды.



Сущность предлагаемой нами схемы заключается в следующем. Берется определенное количество вина (100—150 мл), дистиллируется до полного удаления высших спиртов, к остатку добавляется дистиллированная вода и смесь снова перегоняется. Дистиллят и остаток собираются отдельно. Дистиллят обрабатывается серным эфиром (80—100 мл), эфирные вытяжки собираются вместе и в дальнейшем для связывания альдегидов обрабатываются 20%-ным раствором бисульфита натрия. Из полученной эфирной вытяжки и альдегидбисульфитного комплекса водной фракции (фракция 2) удаляется эфир в токе CO₂ под слабым вакуумом, в остаток

для расщепления ацеталей вносится концентрированная серная кислота (1—2 мл). Из полученного гидролизата свободные и связанные спирты снова экстрагируются серным эфиром. Эфирные вытяжки обрабатываются 20%-ным бисульфитом натрия и получается альдегидбисульфитный комплекс (фракция 3). Эфир удаляется под вакуумом в токе CO_2 , остаток содержит свободные и связанные спирты (фракция 1). Таким образом, создается возможность из дистиллята получить три фракции: первая — свободные и связанные спирты; вторая — свободные альдегиды; третья — связанные альдегиды.

Остаток — нелетучая часть вина — также подвергался исследованию. Для разрушения нелетучих ацеталей к остатку добавляли концентрированную серную кислоту (1—2 мл), после чего обрабатывали серным эфиром. Эфирные вытяжки собирали вместе и обрабатывали 20%-ным раствором бисульфита натрия для отделения связанных альдегидов. Получали альдегидбисульфитный комплекс водной фракции (фракция 5). Под вакуумом и в токе CO_2 удаляли эфир, полученный остаток содержал связанные спирты (фракция 4). В дальнейшем все альдегидбисульфитные соединения разрушали 15%-ной серной кислотой, а после чего как эфирные, так и бисульфитные остатки обрабатывали по методу, предложенному Дагетте (1). Сущность метода заключается в том, что при применении хромовой смеси спирты и альдегиды окисляются в соответствующие кислоты.

Таким образом, по разработанной схеме нам удалось получить пять фракций и идентифицировать высшие спирты, свободные и связанные альдегиды в летучей и нелетучей части вин и коньяков. Схематически это можно представить в следующем виде (схема).

Полученные после обработки фракции подвергали хроматографическому исследованию, для чего нами была использована хроматографическая бумага Ленинградской фабрики № 4. Свидетелями служили чистые кислоты, соответствующие каждому спирту.

Исследованию подвергали вино типа мадера урожая 1944 г., а также виноматериалы до и после мадеризации. В результате исследования нами было выявлено, что состав

высших спиртов мадеры урожая 1944 года в летучей части состоит из пропилового и *n*-бутилового спиртов, а также их альдегидов и ацеталей. При разборе полученных хроматограмм нелетучей части было зафиксировано, что она в основном состоит из указанных спиртов и альдегидов ацетала.

Итак, по методу Дагетта нам удалось идентифицировать три спирта, однако полученные данные не могли полностью характеризовать состав высших спиртов мадеры. Исходя из этого, в дальнейшем для подробного изучения состава высших спиртов крепленых вин мы применяли метод, предложенный Родопуло А., с модификацией Мнджояна Е.

Сущность метода заключается в том, что исследуемый материал предварительно сгущали под вакуумом. Остаток обрабатывали хлороформом несколько раз (2—3). В дальнейшем хлороформ удаляли под вакуумом до малого объема (10—15 мл), вливали в колбу и туда же вносили 0,1 мл пиридина, 1 мл бензола и 12 г поташа. Содержимое колбы взбалтывали, вносили 0,5 г—3,5-динитробензолхлорида, нагревали при температуре водяной бани 60—70° С в течение 10—15 минут.

Охлаждали и экстрагировали диэтиловым эфиром. Эфирные вытяжки собирали вместе, удаляли эфир при комнатной температуре, а остаток растворяли в бензоле. Бензольный раствор эфиров 3,5-динитробензойной кислоты использовали для хроматографирования. В качестве растворителя применяли декалин.

Перед хроматографированием бумагу и камеру насыщали диметилформамидом. Свидетелями служили чистые высшие спирты, обработанные вышеизложенным методом.

Для исследования брали сухой виноматериал как до, так и после мадеризации. Виноматериалы до мадеризации содержали шесть спиртов: метиловый, *n*-пропиловый, этиловый, изопропиловый, *n*-бутиловый, *n*-гексиловый.

После мадеризации в колбе с термически обработанными клепками обнаружено девять представителей спиртов, из них новообразуются: фенилэтиловый, изобутиловый, изоамиловый и неизвестный спирты.

При мадеризации в бочке наблюдается также большая разница по сравнению с исходным виноматериалом. И в дан-

ном случае имеет место новообразование фенилэтилового, изобутилового, изоамилового спиртов.

При исследовании мадеры различных годов выдержки идентифицировано восемь спиртов.

Таким образом, в результате хроматографического исследования было выявлено, что высшие спирты в процессе мадеризации подвергаются количественному и качественному превращению. Настоящее исследование также подтвердило наше предположение, что в процессе мадеризации под воздействием температуры аминокислоты дезаминируются, образуя соответствующие высшие спирты, часть которых в дальнейшем окисляется в соответствующие альдегиды, а последние входят в состав ацеталей.

Благодаря данному исследованию была выявлена сущность качественных превращений высших спиртов и их альдегидов.

Мы пришли к выводу о том, что превращения наблюдаются не только в летучей, но и в нелетучей частях виноматериала. Кроме того, нам впервые удалось установить состав высших спиртов мадеры и показать пути их превращения, имеющие важное значение для букета и вкуса вина типа мадеры.

Итак было выявлено, что в состав высших спиртов мадеры входят метиловый, н-пропиловый, изопропиловый, н-бутиловый, изобутиловый, н-амиловый, изоамиловый, фенилэтиловый и неизвестный спирты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дагетта. Об открытии высших спиртов в спиртах брожения. Реферативный журнал «Химия», 3, 1957.
2. Пено, Гимберто. О содержании высших спиртов в винах. Раздельное определение изобутилового и изоамилового спиртов. Реферативный журнал «Химия», 2, 1959.
3. Миджоян Е. Л. Метод раздельного определения высших спиртов. Журнал «Виноделие и виноградарство СССР», № 5, 1965.
4. Родопуло А. К. О роли продуктов превращения аминокислот в образовании букета шампанского. Журнал «Виноделие и виноградарство СССР», № 1, 1964.

**ԲԱՐՁՐ ՍՊՈՐՏՆԵՐԻ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՅԻՆԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
ՄԱԴԵՐԱ ՏԻՊԻ ԳԻՆՈՒ ՅՆԴՈՂ ԵՎ ՉՅՆԴՈՂ ՄԱՍՈՒՄ**

(Ամփոփում)

Քրոմատոգրաֆիական ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ մադերիզացիայի պրոցեսում տեղի են ունենում բարձր սպիրտների ինչպես քանակական, այնպես էլ որակական փոփոխություններ: Զերմության ազդեցության տակ ամինոթթուները դեզամինացման ենթարկվելով, նպաստում են ինչպես համապատասխան սպիրտների, այնպես էլ նրանց ալդեհիդների և ացետալների առաջացմանը ոչ միայն ցնդող, այլև գինու չցնդող մասում: Դրանից բացի, մեզ առաջինը հաջողվեց որոշ չափով պարզել մադերայի բարձր սպիրտների կազմը, նրանց փոփոխությունները, որոնք մեծ նշանակություն ունեն գինու բուկետի և համր ձևավորման պրոցեսում: