

Н. М. СИСАКЯН и И. А. ЕГОРОВ

**О ПРИРОДЕ ВЕЩЕСТВ,
ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ СОЗРЕВАНИЯ
КОНЬЯЧНЫХ СПИРТОВ**

(Представлено академиком А. И. Опариным 31 V 1951)

Коньяк выделяется среди качественных вин не только по технологическому способу его изготовления, но и по своему физиологическому действию, вкусовым качествам и специфическим особенностям букета. Однако многие вопросы, связанные с получением качественных коньяков, в теоретическом отношении остаются все еще невыясненными. Вследствие этого успех его производства во многом определяется искусством и опытностью коньячных мастеров.

Научная организация коньячного производства немислима без всестороннего изучения не только процесса первичной технологии получения коньячных спиртов, но и, в особенности, выяснения закономерностей образования веществ, определяющих качество выдержанных коньячных спиртов. Это тем более важно и потому, что до настоящего времени остается неясным вопрос о сроках выдержки коньячных спиртов в дубовой таре, который имеет громадное значение для производства.

К числу наиболее важных и требующих первоочередной разработки относятся: а) выяснение тех требований, которые необходимо предъявлять к исходному сырью для получения спиртов и к самому спирту для изготовления качественных коньяков; б) исследование закономерностей образования и природы веществ, которые возникают при старении коньяка и определяют свойства и специфический букет выдержанных коньяков.

Принято считать, что важную роль при старении коньячных спиртов играют таннины, которые извлекаются спиртом из древесины. По мнению С. М. Манской⁽¹⁾, коньячный спирт извлекает из дуба фенолы, которые, окисляясь кислородом, дают перекиси. Образовавшиеся перекиси впоследствии используются ферментами или неорганическими катализаторами для окисления спиртов. Указанный автор полагает также, что существенное влияние на процессы, совершающиеся в спирте при его выдержке, оказывают ароматические вещества лигнина. Л. М. Джанполадян⁽²⁾ считает, что химические процессы, протекающие в коньячном спирте при выдержке, связаны не только с древесиной дуба, но и с тем, что разнообразные соединения молодого коньячного спирта — альдегиды, кислоты, эфиры, спирты — при длительной выдержке также претерпевают ряд изменений. По воззрениям Г. Г. Агабальянца⁽³⁾, процессы, протекающие при выдержке коньячных спиртов, в основном сосредоточиваются в порах дубовых клепок бочек. Эти процессы протекают за счет проникающего в поры с одной стороны кислорода воздуха и с другой — коньячного спирта.

Ряд исследований, посвященных изучению состава коньячных спиртов (4-6), показал, что в коньячных спиртах содержатся кислоты как летучие, так и не летучие, альдегиды, высшие спирты, фурфурол, сахара, ванилин, дубильные вещества, эфиры и т. п. Показано также, что количество этих веществ, в зависимости от сроков выдержки коньячных спиртов, подвергается существенным колебаниям.

Совокупность существующих в литературе фактов свидетельствует о том, что в таких напитках как водка и виски, имеющих известное сходство с коньяком, при естественном старении происходят одновременно два различных процесса: первый — распад находящихся в свежедистиллированной водке веществ, обуславливающих неприятный вкус и запах, и второй — созревание, которое рассматривается, как химический процесс полимеризации и образования сложных эфиров, создающих мягкий полноценный вкус и аромат напитка.

В первом случае преимущественно осуществляются восстановительные процессы, тогда как при созревании важную роль играют окислительные реакции. Ряд авторов проводят разграничения между характером процессов, происходящих при старении вин и образовании букета в коньячном спирте.

Созревание и старение вина рассматривается как биохимический процесс, в то время как образование букета при старении коньячного спирта обуславливается преимущественно физико-химическими процессами. По данным С. М. Манской (7), и в процессе созревания коньячных спиртов биохимические явления играют немаловажную роль. А. Лашхи (8), наоборот, исключает участие биохимических агентов и считает, что катализ химических реакций при старении коньяков осуществляется медью. К. Микш (9) указывает, что при образовании букета во время длительного хранения спирта в бочках происходят два отдельные процесса, взаимно влияющие друг на друга: сначала идет выщелачивание и извлечение из клепок бочек ряда соединений преимущественно дубильных веществ, затем — окисление

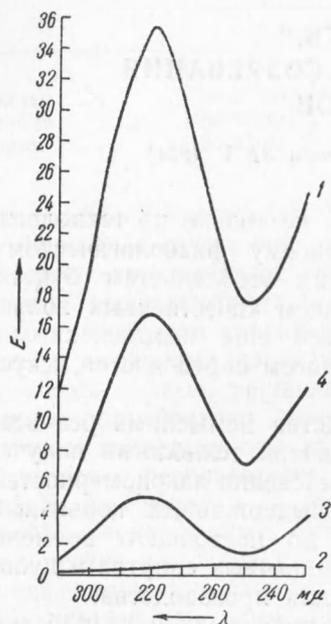


Рис. 1. Кривые поглощения коньяка «Армения» после его обработки. 1 — коньяк, 2 — коньяк, обработанный углем, 3 — вещества, элюированные с угля эфиром, 4 — эфирорастворимые вещества коньяка

спирта до альдегидов и кислот, с последующим образованием ароматических веществ, которые ответственны за создание специфического букета в спирте. Эти процессы осуществляются при взаимодействии кислорода воздуха, проникающего непрерывно через поры дерева внутрь бочки. При этом существенная роль отводится величине бочек и степени их наполнения. К сожалению, многие из указанных рассуждений носят спекулятивный характер. Они не подкреплены фактами и экспериментальными данными. Основная причина отсутствия достаточных данных о характере процессов и образующихся при этом веществ, определяющих созревание коньяков, заключается в том, что при так называемом старении возникают едва уловимые существующими аналитическими методами вещества. Новые перспективы в области виноделия открываются в связи с широким внедрением в практику исследовательских работ современных физических методов изучения химических веществ (10). В частности, применив спектрофотометрический метод, нам удалось установить, что коньяки, высокого качества показывают в

ультрафиолетовой части спектра сильное поглощение (с характерным максимумом 275—280 м μ), величина которого очень хорошо согласуется с их дегустационной оценкой.

Для того чтобы полностью разобраться или, по крайней мере, подойти наиболее близко к выяснению природы веществ, создающих характерный «коньячный» максимум в ультрафиолете, мы использовали метод хроматографической адсорбции, разработанный выдающимся русским исследователем С. Цветом. Нами были проведены опыты по испытанию различных адсорбентов на их способность количественно поглощать из коньяков те вещества, которые обуславливают максимум кривых поглощения при 280 м μ . Было найдено, что после обработки коньяка некоторыми адсорбентами коньяк обесцвечивается и при спектрофотометрировании не показывает вышеуказанного максимума в ультрафиолете.

Как видно из рис. 1, коньяк «Армения» после прохождения через адсорбционную колонку с активированным углем полностью теряет свой характерный максимум при 280 м μ . Таким образом, те вещества или то вещество, которые обуславливают характерный для данной марки коньяка максимум поглощения, адсорбируются углем. Представляло интерес количественное извлечение этих веществ с целью изучения их химической природы. Как показали наши опыты, наиболее удовлетворительным растворителем, снимающим с угля поглощенные вещества, является серный эфир. Однако, нужно отметить, что и серный эфир не дает полного количественного перевода вещества с угля в раствор, что видно из рис. 1.

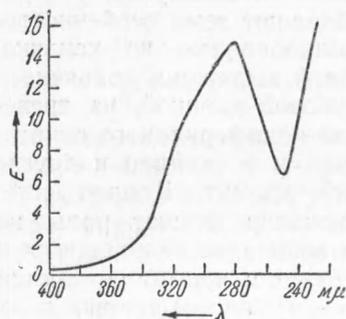


Рис. 3. Кривые поглощения ванилина из коньячного спирта 1917 г.

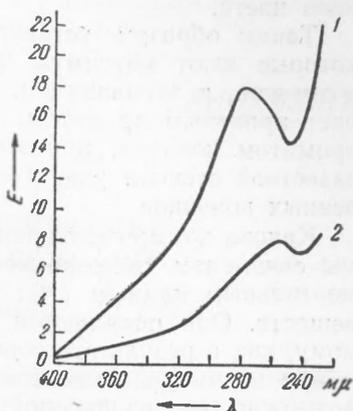


Рис. 2. Кривые поглощения альдегидной (1) и неальдегидной (2) фракций коньячного спирта 1917 г.

Выяснилось, что извлекаемые серным эфиром с поверхности адсорбента вещества дают характерный максимум, свойственный данной марке коньяка. Наши исследования показали, что вещества эти: 1) количественно адсорбируются активированным углем; 2) при фракционированной перегонке остаются в остатке; 3) из адсорбированного состояния переходят в раствор при обработке серным эфиром, а также извлекаются эфиром из остатка после фракционированной разгонки коньяка; 4) не осаждаются уксуснокислым свинцом; 5) переходят в воду при диализе; 6) дают характерные качественные реакции на альдегиды.

Кроме указанных качественных реакций, нами были осуществлены попытки выделения суммы альдегидов из коньячных спиртов. С целью выделения альдегидов в коньячный спирт после соответствующей обработки для их связывания прибавлялся бисульфит. В последующем альдегид-бисульфитные соединения разрушались серной кислотой, а освободившиеся при этом альдегиды переводились в эфир. Во всех указанных случаях полученные вещества спектрофотометрировались. Результаты спектрофотометрических исследований представлены на рис. 2. Альдегидные соединения при спектрофотометрировании дали характерный для качественных коньяков максимум поглощения в ультрафиолетовой части

спектра (280 м μ). Из суммы этих соединений при помощи сублимирования нам удалось выделить вещество, которое дает характерный максимум поглощения при 280 м μ (см. рис. 3). Полученное вещество обладает специфическим ванильным ароматом и дает характерные для ванилина реакции, как то: с флороглюцином и серной кислотой дает краснооранжевую окраску, с сульфоаниловой кислотой — окраску салатного цвета.

Таким образом установлено, что одним из компонентов веществ, которые дают максимум поглощения при 280 м μ является ванилин, а возможно, и этилванилин, т. е. ванилаль. Как известно, ванилин обладает приятным ароматом, хорошо гармонирующим со специфическим ароматом коньяка, и поэтому весьма вероятно, предположить, что в известной степени участвует в создании ароматических свойств качественных коньяков.

Каково же происхождение этой группы веществ, с природой которых мы связываем качество коньяков? Согласно полученным нами экспериментальным данным (¹⁰), молодой коньячный спирт не содержит этих веществ. Они появляются в выдержанных коньячных спиртах, повидимому, как в результате совершающихся в них химических процессов, так и при взаимодействии коньячного спирта с дубовой тарой. При этом возможно, что из дубовой клепки вещества эти экстрагируются в готовом виде или же в спирт переходят их предшественники, которые, подвергаясь химическим изменениям, дают начало образованию этих соединений. Для того чтобы ответить на поставленные вопросы, мы исследовали химический состав древесины дуба. При этом наряду с химическими методами мы пользовались методом спектрофотометрии. Опыты показали, что при помощи бензола, 60 и 96% спирта с последующей обработкой серным эфиром из дубовой клепки экстрагируются вещества, которые обладают характерным так называемым «коньячным» максимумом.

На основании полученных данных можно заключить, что в древесине дуба содержатся вещества, которые при взаимодействии спирта с дубовой клепкой дают характерный «коньячный» максимум в ультрафиолете. По своим свойствам эти вещества обладают теми особенностями, которыми характеризуются вещества, изолированные из коньяка. Можно предположить, что в процессе длительной выдержки коньячного спирта, в результате его взаимодействия с дубовой клепкой, из древесины дуба медленно извлекаются вещества типа кониферилового спирта, которые, окисляясь, в последующем превращаются в ванилин и другие вещества, придающие коньякам специфический аромат. Вполне естественно, что в создании аромата и букета коньяка играют роль не только извлекаемые из дуба соединения, но и вещества, находящиеся в коньячном спирте. Специфический коньячный букет и аромат создаются в результате определенного сочетания этих двух групп соединений и их взаимодействия со спиртом.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
31 V 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. М. Манская, Сборн. Биохимии виноделия, № 1, 1947, стр. 32. ² Л. М. Джанполадян и Ц. Л. Петросян, Тр. Ин-та виноделия и виноградарства АН Арм.ССР, в. 1, 13 (1950). ³ Г. Г. Агабальянц, там же, в. 1, 9 (1950). ⁴ Н. П. Юкин, Тр. Н.-и. плодощовш. и экономич. ин-та НКЗ РСФСР, в. 2, 128 (1931). ⁵ Н. Н. Простосердов, Виноделие и виноградарство СССР, № 10, 22 (1948). ⁶ Е. Л. Мнджоян, Тр. Ин-та виноделия и виноградарства АН Арм.ССР, в. 1, 27 (1950). ⁷ С. М. Манская и М. П. Емельянова, Сборн. Биохимии виноделия, № 1, 1947, стр. 22. ⁸ А. Лашхи, Тр. Ин-та виноградарства и виноделия АН Груз.ССР, 6, 91 (1950). ⁹ Miksch, Brennerzeitung, № 2054 (1932). ¹⁰ Н. М. Сисакян, В. П. Евстигнеев и И. А. Егоров, Сборн. Биохимии виноделия, № 2, 1948, стр. 101.