

1

05 - 31

42

И.М. Скурихин

ХИМИЯ КОНЬЯКА И БРЕНДИ



I.M. SKOURIKHIN

**CHEMISTRY OF COGNAC
AND BRANDY**

Moscow
DeLi Print
2005

И. М. СКУРИХИН

ОБЯЗАТЕЛЬНЫЙ
БЕСПЛАТНЫЙ ЭКЗАММЕН

ХИМИЯ КОНЬЯКА И БРЕНДИ

Москва

Дели Принт

2005

0052

УДК 663.241:66.014

ББК 36.87

С46

РОССИЙСКАЯ
ГОСУДАРСТВЕННАЯ
БИБЛИОТЕКА
2005

Скурихин И. М.

С46 Химия коньяка и бренди. – М.: ДеЛи принт, 2005. – 296 с.

В книге на современном уровне рассмотрен химический состав коньячных виноматериалов, коньячных спиртов, коньяков и бренди. Описаны химические и физико-химические процессы, происходящие при перегонке вина, выдержке коньячных спиртов и бренди, купаже и обработке коньяка. Исследованы превращения лигнина, включая образование ароматических альдегидов, экстракцию и окисление дубильных веществ, гидролиз гемицеллюлоз с последующим распадом образовавшихся сахаров. Особое внимание уделено причинам естественных потерь спирта при выдержке коньячных спиртов в дубовых бочках, обоснованы рекомендации по их снижению. Рассмотрены различные варианты приготовления бренди, в том числе на основе экстракции дубовой клепки. Выявлены причины помутнений коньяков после розлива и обсуждены методы их устранения. Кратко описаны основные методы анализа коньячных спиртов и коньяка.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников винодельческих предприятий.

ISBN 5-94343-095-4

УДК 663.241:66.014

ББК 36.87

© Скурихин И. М., 2005

© ДеЛи Принт, 2005

ISBN 5-94343-095-4

Научное издание

Скурихин Игорь Михайлович

Химия коньяка и бренди

Главный редактор *О. В. Саламаха*

Научный редактор *О. В. Кислухина*

Редактор *Г. И. Елагин*

Компьютерная верстка *Н. И. Смирнова*

Художник *Л. Б. Саламаха*

Изд. лиц. ИД № 02500 от 31.07.00. Подписано в печать 09.08.05. Формат 60×88 1/16.

Бумага офсет № 1. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 18,0. Уч.-изд. л. 15,0.

Тираж 3000 экз. (1-й завод 1–1000 экз.). Заказ № 6564.

Издательство «ДеЛи принт». 123181, г. Москва, а/я 42, тел. (095) 265-7145

Отпечатано в ФГУП «Производственно-издательский комбинат ВИНТИ»

140010 г. Люберцы, Московской обл., Октябрьский пр-т, 403.



2005155951

Skourikhin I. M.

Chemistry of cognac and brandy. – M.: DeLi print, 2005. – 296 p.

Chemical composition of cognac wine stock, cognac spirits, cognacs and brandies are examined at a modern level in this book. A description of chemical and physical-chemical processes during distillation of wine, aging of cognac spirits and brandies, blending and treatment of cognac also is given. Transformations of lignin, including the formation of aromatic aldehydes, extraction and oxidation of tanning substances, hydrolysis of hemicellulose with the following decomposition of generated sugars are researched. Much attention is paid to the causes of natural losses of spirit during the aging of cognac spirits in oak barrels, and recommendations on the reduction of losses also are given. Different ways of brandy-making are examined, including the one based on oak clapboard extraction. The causes of cognacs hazing after bottling and characterized the methods of its elimination are analyzed. A brief examination of the main methods of analysis of cognac spirits and cognacs also is given.

For engineers, technologists and other specialists of wine and cognac industry.

ISBN 5-94343-095-4

© Skourikhin I. M., 2005

© DeLi print, 2005

ПРЕДИСЛОВИЕ

Коньяк – крепкий алкогольный напиток, содержащий обычно 40% об. спирта (редко более), полученный из сухого вина по специальной технологии с добавлением небольшого количества сахара, сахарного колера и дубового экстракта и отличающийся, в результате выдержки в дубовых бочках, янтарно-золотистым цветом, приятным ароматом, с легким ванильным тоном и гармоничным вкусом.

По правилам Общего Рынка коньяк может быть произведен только во Франции в департаменте Шаранта. Однако в России и некоторых странах восточной Европы, начиная с конца XIX века, копируя основные параметры французской технологии, получали алкогольные напитки из вина, близкие по качеству к коньяку, которые называли коньяком. Напиток понравился населению России, за более чем 100-летний срок потребления оно привыкло как к напитку, так и его названию. Попытки продать армянский или грузинский коньяк в России под названием «бренди» оказались невозможными, так как потребитель не признал «нового» напитка, и производители в Армении и Грузии при экспорте продукции в Россию были вынуждены вернуться к привычному старому названию «коньяк».

Мы тоже используем этот термин, хотя некоторые моменты технологии отличаются от французского прототипа (они в основном касаются перегонки, тогда как выдержка и купаж практически идентичны), но, как будет показано в книге, эти отличия не отражаются существенно на качестве напитка.

Качества коньяка приобретаются в результате длительной выдержки коньячного спирта в дубовых бочках и благодаря комплексу летучих веществ, перешедших в него из винограда и вина при перегонке.

Из многообразия крепкоалкогольных спиртных напитков – коньяк, бренди, виски, ром, текила, кальвадос, водка – наибольшей мировой известностью пользуются преимущественно коньяк и бренди. Для них характерна высокая стоимость исходного сырья (винограда), сложность технологии и высокое качество. Заметим, что некоторые элементы коньячной технологии использовались в зависимости от особенности страны-производителя национального спиртного напитка. Так, при производстве некоторых видов виски использовались перегонные аппараты типа шарантских и двойной способ перегонки.

Хотя коньячное производство в нашей стране имеет сравнительно небольшую историю – около 80–100 лет, развитие как производства, так и науки, особенно в послевоенные годы, было весьма значительным. Коньяк в настоящее время производится в 10 республиках бывшего Советского Союза.

В мире до сих пор продолжают споры по поводу правомочности использования названия «коньяк» для обозначения винных водок в других странах кроме Франции. Правила ЕЭС 1989 г. устанавливают, что наименование винных водок должно включать географическое понятие места производства, например, Eau-de-vie de Cognac.

В отечественной практике слово «коньяк» утратило свой географический смысл и превратилось в «родовое» понятие, обозначающее название виноградного напитка, приготовленного по специальной технологии при условии добавления к названию напитка места его производства. По этому пути пошли в России и Украине, добавив в нормативной документации новые словосочетания «*российский*» коньяк или соответственно «*коньяки Украины*». Вместе с тем такие традиционно «коньякопроизводящие» республики, как Армения и Грузия, при экспорте своей продукции в другие страны, за исключением России, дали ей название «бренди», хотя по технологии производства, за исключением сортов винограда, эта продукция была практически идентична французскому коньяку. При этом по русскому стандарту допускается изготовление «бренди» на основе смеси виноградного спирта-ректификата и винного дистиллята, выдержанной с древесиной дуба не менее 6 мес. Такой вид бренди к коньяку отношения не имеет и нами не рассматривается. К тому же «русское бренди» производится в незначительных количествах. В общем, для российского потребителя коньяка все осталось по-старому. Поэтому в нашей книге термины *коньяк* и *коньячное производство* использовались в старом понимании этих слов.

Значительную часть коньячных спиртов в России перегоняют на простых перегонных аппаратах шарантского типа (емкость куба 65–85 дал) в два приема. Сначала получают спирт-сырец, а затем производят фракционную перегонку. При этом средняя фракция представляет собой коньячный спирт. Головную фракцию отбирают в количестве 1–3% и в дальнейшем в коньячном производстве не используют (передают на рефракцию), а хвостовую часть (от 50–40° и до 0°) отделяют и затем добавляют снова к перегоняемому вину. Менее распространена другая схема перегонки, по которой головную фракцию смешивают с хвостовой и снова перегоняют фракционированно для получения коньячного спирта II сорта. В некоторых республиках СНГ (например, в Азербайджане) коньячные спирты перегоняют однократно на аппаратах с тарелками Писториуса. Так же, как и при перегонке в шарантских аппаратах, головную фракцию обычно не используют в коньячном производстве, а хвостовую добавляют в перегоняемое вино.

Кроме того, для получения ординарных коньячных спиртов в СНГ вино перегоняют в односноочных аппаратах большой емкости [1] и в болгарских непрерывно действующих аппаратах типа К-5М.

Рост коньячного производства в стране не только количественный, но и качественный, и связан с использованием новой, более высокопроизводительной техники и технологии. Однако для того чтобы новые технологические приемы не снижали качество коньяка, необходимо было изучить процессы, происходящие как при традиционной старой технологии коньяка, так и при использовании новых более совершенных приемов.

Знание процессов на различных этапах технологии становится в настоящее время еще более важным, так как с помощью современной техники у технологов появилась возможность регулировать процессы перегонки вина и созревания коньячных спиртов в желательном направлении.

Настоящая книга посвящена двум важнейшим вопросам коньячного производства – изучению химического состава коньяка и изучению химических и физико-химических процессов, происходящих на всех основных этапах приготовления коньяка, от получения коньячного виноматериала и кончая розливом. Эти вопросы являются общими как для французского коньяка, так и подобных ему спиртных напитков типа бренди, рома.

Первая попытка изучения химических проблем коньячного производства была предпринята нами в написанной совместно с В. И. Ниловым книге «Химия виноделия и коньячного производства» (М., Пищепромиздат, 1960), затем исследования были продолжены в нашей монографии «Химия коньячного производства» (М., Пищевая промышленность, 1968).

В 1973 г. вышла прекрасная книга Лафон с сотрудниками «Коньяк», в которой основное внимание уделено перегонке, и в короткой главе были кратко представлены наши работы по созреванию и обработке коньяка. Лишь в 1998 г. вышел краткий обзор Ж. Пуша с сотрудниками по созреванию коньяка. К сожалению, больше обобщающих работ по коньяку в мире не появилось.

Надеемся, что настоящая книга, посвященная в основном работам по химии коньяка и подобных напитков, опубликованным за последние 30 лет, окажется полезной для работников коньячного производства и научных работников, занятых в России и за рубежом в этой очень интересной области виноделия.

При этом мы старались сохранить без изменений наиболее ценные работы, опубликованные в свое время в монографии «Химия коньячного производства» (1968 г.). Мы сохранили ссылки только на некоторые наиболее важные для текста данной книги работы, в надежде, что заинтересованный читатель при необходимости обратится к изданию 1968 г. и найдет необходимую ссылку.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КОНЬЯЧНЫХ ВИНОМАТЕРИАЛОВ

Развитие коньячного производства в России

Коньячное производство имеет сравнительно с другими отраслями виноделия непродолжительную историю, хотя получение этилового спирта из спиртосодержащих жидкостей известно более тысячи лет.

Египтяне, греки и римляне издавна применяли простейшие перегонные аппараты (повторявшие по существу конструкцию египетского перегонного аппарата – алямбика). Из сброженного тростникованного, виноградного или плодового сока они получали «огненную жидкость». Эта жидкость за свои «веселящие» и лечебные свойства получила название «вода жизни» (eau-de-vie). При необходимости «вода жизни» хранилась в амфорах или пифосах, изготовленных из глины, или в кожаных бурдюках. После того как римляне завезли культуру винограда во Францию, в I–XII вв. бьющиеся и неудобные амфоры и пифосы для перевозки и временного хранения вина галлы заменили дубовой бочкой. Оказывается, что железные обручи, которыми стягивали бочку, были очень дороги для римлян. Для галлов же они были вполне приемлемы. Дубовая бочка быстро, начиная с I века, завоевала широкое признание для хранения и перевозки вина и с начала XII века вытеснила в виноделии глиняную посуду, особенно, когда во Франции научились делать дешевые железные обручи для бочек.

Производство коньяка во Франции

В дубовых бочках начали перевозить и хранить также и «воду жизни», спрос на которую в XVI в. значительно возрос. Французские виноторговцы отправляли корабли со спиртом, полученным из виноградного вина, в Англию, Скандинавские страны и в Россию. При этом было замечено, что, в отличие от многих других продуктов, виноградный спирт при вынужденном длительном хранении в дубовых бочках не портился, а даже несколько улучшался – в нем появлялись приятный цвет и букет.

В XVII в. уже значительную часть виноградного вина в районе г. Коньяк во Франции перегоняли на спирт. Появился термин «торговая водка», связанный с различными городами – центрами ее производства (например, Ла-Рошель, Бордо и др.). Особенно большое количество ви-

ноградного вина на спирт перегоняли в конце XVII в. в департаментах Шаранта и Шаранта-Маритим. На этих землях получались легкие, мало спиртуозные вина, которые было трудно сохранить от порчи, поэтому виноторговцы предпочитали перегонять их на спирт, а перед потреблением снова разводить до исходных кондиций. Через торговый порт Ла-Рошель по реке Шаранта винный спирт вывозили в различные районы страны и за границу. Однако систематическая выдержка виноградного спирта в дубовых бочках еще не проводилась.

В 1701 г. разразилась война Франции с Англией за испанское наследство, которая продолжалась 13 лет. В результате войны для Франции были закрыты все морские пути. Поэтому производители и торговцы коньяком были вынуждены хранить значительную часть перегнанного виноградного спирта в бочках. Они заметили, что за длительный период хранения (13 лет) продукт приобретает чудесный букет и вкус. Полученный напиток быстро привлек к себе потребителя, и спирт в большом количестве специально стали выдерживать для продажи на рынках. При этом особую известность получила водка из окрестностей г. Коньяка. Так, война за испанское наследство явилась по существу началом получения коньяка – толчком, который побудил виноторговцев в дальнейшем выдерживать спирт уже специально.

Таким образом, дату начала войны – 1701 г. – можно считать началом промышленного производства коньяка.

С тех пор прошло более трех столетий. Коньяк, как высококачественный спиртной напиток, завоевал мировое признание. Во многих странах стали производить подобные напитки. Однако только спирты, полученные во Франции, в департаментах Шаранта и Шаранта-Маритим, по праву могут называться истинным коньяком (по декрету от 1 мая 1909 г.).

Из технологических особенностей приготовления коньяка в Шаранте следует отметить следующие:

- запрещение применения сернистого ангидрида при изготовлении коньячных виноматериалов;
- применение только двойной перегонки виноматериалов с использованием только медных кубов емкостью не более 250 дал для второй перегонки;
- обязательное возвращение в перегоняемое вино или спирт-сырец головных, а иногда и хвостовых фракций от предыдущих перегонок;
- ранний переход на хвостовые фракции (в некоторых случаях при крепости 57–60% об.);
- хранение спирта в бочках малой емкости (оптимум 350 дал, максимум 500 дал);

- проведение купажа ступенчатым способом – разведение коньячного спирта до требуемой крепости водой постепенно, иногда в течение нескольких лет.

Все эти вопросы более подробно будут рассмотрены в соответствующих главах книги.

Коньяки, полученные в Шаранте, пользуются мировой известностью. Достаточно сказать, что до 90–95% всего производимого коньяка идет на экспорт.

В настоящее время в Шаранте и Шаранте-Маритим с имеющихся 65 тыс. га виноградников производится около 1,5 млн. дал а. а. коньячного спирта. При этом значительная часть его (35–45% от общего производства) вырабатывается в мелких индивидуальных хозяйствах. Кооперативы дают 15–20% и специальные фирмы (которых насчитывается до 350) 35–50%. Из крупных фирм наиболее известны «Энесси», «Камю», «Реми Мартен», «Отар» и «Мартель», которые выпускают разнообразные марочные коньяки (наиболее крупные фирмы обычные коньяки не производят).

Интересно отметить, что самый простой коньяк «VS» имеет выдержку не менее 2,5 лет, коньяк «VSOP» – 6 лет, а марочные коньяки класса OS – не менее 10 лет. Официально возраст марочных коньяков не регламентируется – он может быть и 20, 30 лет и выше. Считается, что по качеству предельный возраст коньяка при выдержке в бочках – 50 лет, затем их переливают в 50-литровые стеклянные, оплетенные тростником, бутылки. Хотя из престижных соображений некоторые фирмы производят коньяки 90 и даже 100 лет выдержки, но последние 50 лет они хранятся не в бочках, а в стеклянных бутылках. По своему качеству они не превосходят 30–50-летние бочковые.

Во Франции производят другой подобный напиток – «арманьяк». Он производится в Гаскони, южнее Коньяка, с более жарким континентальным климатом. Используются, так же как и в Коньяке, белые сорта винограда – Фоль бланш и Уни Блан, Коломбар. Благодаря более южному климату виноград получается более сладким, а вино более крепким – до 9% об. спирта. Перегонка производится до 31 января в основном на непрерывно-действующих аппаратах Вердьё [4].

Производство крепких напитков типа «коньяк» в России и других странах

Наиболее раннее производство виноградной водки в России возникло, по-видимому, в Кизляре в конце XVIII в. [2], но эту водку («Кизлярку») не выдерживали.

В конце XIX в. производство виноградных водок было широко распространено в Молдавии, Одесской области, Крыму, а также в Закавказье.

Коньячное производство с соблюдением определенной технологии перегонки и выдержки возникло в нашей стране в 80–90 гг. позапрошлого столетия. Почти одновременно в Грузии, Армении, Азербайджане, Молдавии и Украине стали появляться коньячные заводы (Сараджишвили в 1888 г. в Тифлисе; в 1889 г. в Кизляре; в 1894 г. в Ереване; в 1895 г. в Калараше; заводы братьев Шустовых и других крупных промышленников).

Рост коньячного производства в царской России продолжался. Однако вследствие неустойчивой акцизной политики уровень его производства до 1914 г. в некоторые годы снижался. После введения «сухого» закона в 1914 г. началось уже резкое снижение производства коньяков. В первые годы Советской власти продажа алкогольных напитков в России была запрещена, разруха, голод и гражданская война сдерживали развитие коньячного производства [2]. Лишь с 1936 г. после решений партии и правительства началось планомерное развитие винодельческого, и в том числе коньячного, производства.

Особенно важным для дальнейшего развития следует считать 1948 г., когда в СССР впервые были определены зоны коньячного производства, сортовой состав винограда, намечены сроки строительства новых коньячных заводов, разработаны и утверждены единые «основные правила производства коньяков», которые с некоторыми изменениями действуют до сих пор во всех странах СНГ.

В результате проведенных мероприятий значительно увеличилось производство коньяков. Так, если в 1950 г. выпуск коньяков составил в целом по СССР 409 тыс. дал а.а., то в 1955 г., т. е. через 5 лет, он достиг 1745 тыс. дал а.а. В 1964 г. выпуск коньяка в стране возрос до 2410 тыс. дал а.а. В течение следующих ближайших пятилеток выпуск коньяка увеличился в несколько раз. После распада СССР и образования СНГ производство коньяка временно сократилось, но теперь снова возросло.

Увеличение коньячного производства немыслимо без серьезных качественных изменений в технике и технологии. Наряду с шарантскими перегонными аппаратами стали применяться одногоночные аппараты Армянского НИИ ВВиП (известные также под названием «аппараты Зорабяна»). Испытывается ряд систем непрерывно действующих аппаратов, успешно внедряется резервуарная выдержка коньячных спиртов, обработка коньяка холодом и ряд других приемов.

Развитие науки коньячного производства в России и СНГ

Развитие коньячного производства и науки в СССР началось с 1948 г.: в ряде ведущих ВУЗов и НИИ страны: в Институте «Магарач» в г. Ялта, где работали В. И. Нилов, И. М. Скурихин, затем Н. Т. Семенов, в АрмНИИВВиВ в Ереване – Л. М. Джанполадян, Ц. Л. Петросян, Е. Л. Мнджо-

ян, в Тбилиси – А. Д. Лашхи, в Тирасполе – В. М. Малтабар, Э. М. Шприцман, в Краснодаре – Г. Г. Агабальянц, Ю. Е. Фалькович, в Москве – В. А. Маслов, И. А. Егоров, А. К. Родопуло, А. Ф. Писарницкий. Эти выдающиеся ученые в условиях существовавшего в 50–70 годы в СССР «железного занавеса», когда познакомиться с зарубежной, в том числе французской технологией и научной литературой, было невозможно, впервые в мире исследовали, с использованием самых современных для своего времени методов, многие важные аспекты коньячного производства, в том числе по перегонке и, особенно, выдержке коньячных спиртов. Правда, некоторые работы советских специалистов, благодаря усилиям Л. Дейбнера, были переведены на французский. Но многие основные работы остались доступными только русскоязычному читателю. За этот короткий 20 летний период благодаря успехам советских ученых были изучены основные вопросы формирования качества коньяка. В первую очередь к ним относятся исследования И. М. Скурихина роли лигнина дубовой клепки в образовании ароматических альдегидов при созревании коньячного спирта. К сожалению не получили развития его работы по влиянию степени окисленности дубильных веществ на вкус коньяка. Такая же участь ожидает работы Л. М. Джанполадяна по перекисным соединениям коньяка. Хотя французы весьма экономные люди, приходится удивляться плохому устройству их спиртохранилищ. Так, «Доля ангелов» (потери) без ущерба качеству в результате снижения воздухообмена в большинстве французских хранилищ (объяснение см. гл. V) может быть сокращена вдвое. Работы по стабильности коньяков (см. гл. VII) впервые были опубликованы в СССР, хотя во Франции несомненно этим занимались, и пришли к тем же режимам обработки холодом, что описано в популярной литературе.

К сожалению, распад СССР и образование СНГ в 90-х годах привели к распаду как коньячного производства, так и соответствующей науки – многие ВУЗы и НИИ перепрофилировались или распались. Фактически в СНГ коньячным производством и наукой занимаются сейчас небольшие группы энтузиастов. В Новороссийске это Т. С. Хиабахов, в Москве – Л. А. Оганесянц, в Ялте – Э. Я. Мартыненко. Вместе с тем, в связи с предстоящим бурным развитием экономики России, в том числе производства коньяка, ожидается развитие соответствующих научных исследований, для чего будет полезна настоящая книга.

В мире ежегодно появляется, начиная с 1950 г., около 100 публикаций, связанных с коньячным производством. В 1950–1970 гг. на русском языке появлялась как минимум каждая вторая, ибо в той или иной степени в СССР к изучению коньяка ежегодно привлекалось 40–50 научных специалистов, т. е. больше, чем в любой стране, даже во Франции. При-

ходится сожалеть, что трудности перевода с русского сделали недоступным некоторые интересные для мирового читателя работы.

В других винодельческих странах напитки, близкие к коньяку, производились достаточно широко, конечно, с учетом местных особенностей, например, в Италии, Испании, Греции, Болгарии, Румынии и др., причем назывались они в основном местными терминами, но для экспорта – не коньяком, а бренди [4].

Сорта винограда для производства коньяков

Для приготовления коньяка используются, как правило, белые сорта винограда. Однако не все они могут быть пригодны для получения коньячных спиртов. Наиболее ценные – сорта винограда с не очень сильным плодово-цветочным ароматом. Сорта со специфическим ароматом, например, Мускаты или некоторые гибриды, непригодны для производства коньяков. Во Франции, в Шаранте, основными сортами винограда для производства коньяков по французским законам от 1936 г. и 1938 г. являются Юни Блан, Фоль бланш, Семильон, Коломбар [5]. В последние годы Фоль белый вытесняется Семильоном, который меньше подвергается серой гнили. Сорта для коньяков очень высокоурожайные. Однако, искусственный полив виноградников запрещен по закону. Сбор урожая производят в основном с помощью специальных виноградоуборочных машин, не повреждающих ягоды винограда. Урожайность винограда во Франции ограничена 150 ц/га. Виноград имеет среднюю сахаристость 16 г/100 мл, полученное вино – кислотность 3,8–11,9, в среднем 6,9 г/л, рН в среднем 3–3,2, летучих кислот – менее 0,2 г/л, остаточного сахара – менее 2 г/л, дубильных веществ 0,1–0,2 г/л, спирта – 7–10,5% об. [3].

Для производства арманьяков во Франции основными сортами являются те же, что и в Коньяке, – Фоль бланш, Уни Блан, а также Кларет белый, Коломбар.

В большинстве республик СНГ, занимающихся виноделием, проводятся работы по уточнению коньячных сортов винограда и их районирование [7]. Так, в Армении основными сортами являются Мсхали, Гарандмак – белые сорта, Кахет и Арени – красные сорта, перерабатываемые по-белому.

В Грузии наилучшими сортами винограда коньячного направления являются Ркацители, Цоликаури, Цицка, а также Буера, Жгия, Мцване. В Восточной Грузии основным сортом винограда является Ркацители, в Западной Грузии – Цоликаури.

В Азербайджане коньячные виноматериалы готовят в основном из винограда сортов Баян Ширей и Тавквери.

В Молдавии основную массу коньячных виноматериалов готовят из гибридных сортов винограда (как белых, так и красных). Вместе с тем хорошие результаты показали сорта Плавай, Серексия, Ркацители, Алиготе.

В России коньячное производство сосредоточено в основном в двух зонах: первая – в районе Кизляра и Грозного, где основными сортами являются Кизлярский черный и Алыи терский (красные сорта, перерабатываемые по-белому); вторая в районе Дербента. Основные сорта здесь Нарма, Баян Ширей, Ркацители.

Кроме того, весьма перспективным и бурно развивающимся районом является Краснодарский край, где коньячные виноматериалы готовят из винограда сорта Плавай, и Ставрополье, где наиболее перспективными являются сорта Сильванер, Ркацители, Алыи терский, Кизлярский черный [6].

В Украине в настоящее время имеются три большие зоны коньячного производства. Наиболее крупная – это Одесская, где в основном перерабатывают гибриды, а также сорта Плавай, Серексия, Клерет, Алиготе, Кабассия. Затем идет Херсонская зона, в которой для коньяков наиболее перспективны сорта Плавай, Серексия и Ркацители, и Крым, особенно его предгорная часть, где весьма перспективны сорта Ркацители, Сильванер, Алиготе, Рислинг.

Коньячное производство имеется также в Закарпатье, где коньячные виноматериалы готовят из винограда сорта Бакатор и гибридов.

В республиках Средней Азии также в последние годы развивается коньячное производство. Коньячные виноматериалы начали готовить в Узбекистане (Ташкентская и Самаркандская область) из сорта Баян Ширей и в Таджикистане. Однако подробное сорторайонирование в республиках Средней Азии еще не производилось.

Учитывая важность эфирных масел для коньячного производства, В. И. Нилов и В. М. Малтабар (цит. по [1]) рекомендуют предусматривать это при определении времени сбора винограда, используемого для приготовления коньячных виноматериалов, ориентируясь на максимальное количество ароматических веществ в ягоде.

У винограда многих сортов максимум накопления эфирных масел совпадает с периодом физиологической зрелости, однако имеются и такие, у которых этот момент наступает ранее физиологической зрелости. При перезревании у винограда большинства сортов количество эфирных масел резко уменьшается.

Если для производства коньячного спирта используются гибриды прямых производителей (например, в Молдавии), сбор винограда следует производить при меньшем содержании ароматических веществ, так как большое количество их может ухудшить аромат коньяка. Этого можно

достигнуть при некотором перезревании винограда, а также проводя брожение виноматериалов при повышенных температурах.

В. М. Малтабар показал, что система ведения кустов на винограднике влияет на качество вин и коньячных спиртов. В условиях Молдавии двухплоскостная шпалера дает лучшие результаты, чем одноплоскостная.

Е. Л. Мнджоян исследовал влияние удобрения виноградников азотом, фосфором и калием на состав и качество коньячных спиртов. Оказалось, что удобрение виноградников фосфором почти не сказалось на изменении химического состава вина и коньячного спирта. Однако внесение в почву виноградников азота и калия вызвало весьма значительные изменения в составе спиртов. Коньячный спирт, полученный с виноградников, удобренных азотом, содержал больше альдегидов, ацеталей, высших спиртов и фурфурола, чем контроль.

В опытах с удобрением почвы калием в коньячном спирте возрастало содержание альдегидов, ацеталей, средних эфиров и фурфурола.

Сусло для получения коньячных виноматериалов должно отстаиваться без применения сернистой кислоты. Рекомендуется производить отстой с применением холода, при температуре не выше 10 °С, в течение 12–15 ч. Отстой без холода следует производить в течение 6–8 ч. Вместо отстоя сусло можно центрифугировать.

Химический состав коньячных виноматериалов

К коньячным виноматериалам предъявляется ряд требований, которые отличаются от требований, предъявляемых к виноматериалам для обычного столового вина. Это касается сортов (о чем говорилось выше) и кондиций винограда.

Виноград для коньяка перерабатывают по белому способу. Для прессования используют гидравлические или корзиночные прессы. Шнековые прессы из-за растирания кожицы и обогащения в результате вина метанолом, так же как использование SO_2 , запрещены законом.

Сравнительно высокая кислотность вина и большое количество перегонных аппаратов позволяет французским виноделам перегонять коньячные виноматериалы до 1 апреля (для производства арманьяка до 31 декабря текущего года), поэтому необходимость в использовании SO_2 для сохранения их отпадает, особенно при использовании цистерн и инертного газа для предотвращения окисления.

В большинстве районов СНГ, производящих коньяк, кроме Северного Кавказа, виноматериалы получаются сравнительно малоокислотные (5–7‰), а перегонка продолжается до мая, поэтому виноделы во многих случаях вынуждены идти на применение сернистой кислоты, чтобы гарантировать более длительную сохранность вина.

По данным В. М. Малтабара, при сульфитации сусла в количестве 70–120 мг/л в коньячных спиртах обнаружено значительное количество (30–63 мг/л) SO_2 , которое довольно медленно снижалось при хранении. Качество спиртов, полученных из сульфитированного сусла, ниже, чем из несульфитированного сусла.

Сульфитация сусла дозами SO_2 меньше 70 мг/л является нецелесообразной, так как не оказывает достаточного антисептического действия при отстое сусла. Нушев показал, что при сульфитации сусла дозами 50–100 мг/л в вине, а затем и в коньячном спирте резко увеличивается содержание альдегидов. При сульфитации сусла дозами 50 мг/л количество общего сернистого ангидрида в коньячном спирте достигало 44–47 мг/л и свободного около 2 мг/л, при дозе 100 мг/л общего SO_2 было 98–105 мг/л, а свободного – около 3 мг/л.

По данным В. А. Маслова, коньячные спирты, полученные из сульфитированного сусла, после 3-летней выдержки в бочках содержали 12–16 мг/л связанного SO_2 и 20 мг/л свободного. В спирте 8-летней выдержки обнаружено связанного SO_2 7–8 мг/л, а свободного 8–10 мг/л. Отмечалось, что хотя спирты имели довольно развитый букет, во вкусе чувствовалась грубоватость.

Как указывает А. Д. Лашхи, в коньячных спиртах из сульфитированного сусла величина рН была значительно ниже (в среднем 2,76), чем в спиртах, полученных без SO_2 (3,94). Содержание альдегидов в коньячных спиртах, полученных с применением SO_2 , даже после 6-летней выдержки было в 3–4 раза выше, чем в спиртах, приготовленных без сульфитации; качество спиртов из сульфитированного сусла после 4–6-летней выдержки в бочках было ниже контрольных (без сульфитации).

Следует отметить, что сернистая кислота и образующаяся при ее окислении серная кислота корродируют металлические части спиртоперегонных аппаратов, увеличивают содержание металлов в спирте. Согласно принятым в настоящее время в России технологическим правилам приготовления коньяков **сульфитация сусла**, идущего на приготовление коньячных виноматериалов, **запрещена**. В коньячных виноматериалах перед перегонкой допускается не более 15 мг/л общего SO_2 . Это количество может быть внесено при обработке тары и доливках. Несмотря на нежелательность применения SO_2 , до сих пор еще не найдено эффективного средства, способного заменить его при изготовлении коньячных виноматериалов.

В Молдавии и в значительной части Украины коньячные спирты получают из винограда гибридных сортов.

Гибридные виноматериалы и коньячные спирты отличаются неприятным ароматом, напоминающим «лисий» тон. Основным носителем этого

тона, по-видимому, является метилантранилат, выделенный в значительном количестве (0,00038%) из сока винограда *V. labrusca*.

Для того чтобы уменьшить «лисий» тон, используют ряд приемов. Так, В. И. Нилов и В. М. Малтабар (цит. по [1]) рекомендуют собирать виноград для приготовления коньячных виноматериалов при некотором перезревании, когда происходит разрушение эфирных масел винограда. Човика добился улучшения качества гибридных виноматериалов прогревом до температуры 65 °С мезги и сока после прессования. Н. С. Охременко и Г. Г. Валушко [1] испытывали для этой цели брожение при повышенных (до 36–37 °С) температурах. В. М. Малтабар добился улучшения качества коньячных спиртов из гибридных виноматериалов путем большего отъема (до 3%) головной фракции при перегонке.

Весьма интересны опыты Човика, который проводил брожение сусла гибридных сортов в присутствии выжимок европейских сортов винограда (70–80 кг выжимок на 1000 кг винограда).

По данным Е. Н. Датунашвили, в выжимках винограда европейских сортов эфирных масел содержится от 0,00066 до 0,003% к сырой массе. При брожении эфирные масла из выжимок переходят в бродящее сусло.

В 1962 г. В. В. Нилов показал [1], что в листьях винограда также содержится заметное количество эфирных масел (0,0016–0,02% к массе сырых побегов).

В связи с этим мы решили испытать возможность улучшения качества гибридных виноматериалов и коньячных спиртов, осуществляя брожение виноматериалов на листьях европейских сортов.

Для опытов использовали листья винограда двух европейских сортов – Ркацители и Рислинг, которые известны как типичные коньячные сорта.

Сбор листьев винограда проводили в два срока – в июле (во время чеканки) и в октябре (в сезон виноделия). Листья, собранные во время чеканки, хранили до начала сезона виноделия в холодильнике при +5 °С.

Виноматериалы получали из смеси винограда красных гибридных сортов. Опыты проводили в опытном хозяйстве Одесского сельскохозяйственного института при участии О. М. Посецельской. Виноград прессовали по-белому. Сусло заливали в бочки емкостью 40–50 дал, куда предварительно помещали листья европейских сортов из расчета 2,5 и 5 кг на бочку. Через 3–4 недели после окончания брожения вино снимали с осадка и направляли на перегонку. Перегонку вина осуществляли на аппарате системы Писториуса по технологической схеме, принятой на Одесском коньячном заводе. Виноматериал подвергали дегустационной оценке и химическому анализу, результаты которых приведены в табл. 1.1.

1.1. Результаты анализа виноматериалов

Сбор листьев	Количество листьев на бочку, кг	Спирт, % об.	Летучие кислоты, г/л	Альдегиды, мг/л	Дегустационная оценка	
					характеристика букета	балл (по 8-балльной шкале)
Листья Рислинга						
I	2,5	7,8	0,72	25	Цветочный тон	7,1
II	2,5	7,7	0,78	18	Слабый гибридный тон	7,0
	5,0	7,8	0,78	18	Сильные цветочно-изюмные тона	7,3
Листья Ркацители						
I	2,5	7,8	0,78	36	Приятные цветочные тона	7,1
II	2,5	7,8	0,72	25	Слабый гибридный тон	6,9
	5,0	7,7	0,72	19	Заметные цветочно-изюмные тона	7,2
Контроль		7,9	0,78	19	Простой букет, ясный гибридный тон	6,7

Примечание. I – сбор листьев во время чеканки, II – сбор листьев во время переработки винограда.

Из данных дегустации видно, что при добавлении листьев винограда европейских сортов качество гибридных виноматериалов заметно улучшается. При этом имеет значение время сбора листьев. Листья, собранные во время чеканки, давали характерные сортовые тона, а листья, собранные во время сезона виноделия, – весьма приятные изюмные тона, обычно присущие вину, приготовленному из увяленного винограда.

Заметной разницы между опытами с листьями Ркацители и Рислинга не обнаружено.

Данные по содержанию летучих кислот и альдегидов не выявили каких-либо закономерных отклонений. В контрольном вине спирта содержалось несколько больше, чем в опытных образцах.

Коньячные спирты после перегонки также подвергали дегустационной оценке и химическому анализу, результаты которых представлены в табл. 1.2.

Из данных дегустации видно, что качество спиртов, полученных из виноматериалов, сброженных на листьях, было выше, чем контрольного образца. Так же, как и в опытах с виноматериалами, на качество спиртов влиял срок сбора листьев. Однако в этом случае лучшие результаты дали листья раннего I сбора (во время чеканки). Характерно, что сильные изюмные тона, наблюдавшиеся в вине, при изготовлении которого применяли листья Рислинга II сбора (5,0 кг на бочку), обнаружены также и в коньячном спирте. Правда, они были заметно ослаблены.

1.2. Результаты анализа коньячных спиртов

Сбор листьев	Количество листьев на бочку, кг	Спирт, %об.	Летучие кислоты	Альдегиды	Эфиры	Фурфурол	Высшие спирты	Метиловый спирт, %об.	Дегустационная оценка	
									характеристика букета	балл по 8-балльной шкале
Листья Рислинга										
I	2,5	65,6	28,4	4,8	101,7	0,0	250	следы	Приятные цветочные тона	7,0
II	2,5	65,9	17,8	4,3	86,3	0,0	250	0,15	Заметный гибридный тон	6,7
	5,0	64,7	18,0	4,5	92,3	0,0	100	следы	Заметный изюмный тон	6,8
Листья Ркацители										
I	2,5	66,8	22,4	5,9	99,0	0,0	250	0,07	Приятные цветочные тона	7,0
II	2,5	64,2	27,8	4,6	88,7	0,0	250	0,15	Простой, небольшой гибридный тон	6,8
	5,0	67,2	17,8	4,0	78,7	0,0	100	0,15	Простой, с гибридным оттенком	6,7
Контроль	–	65,5	17,6	4,7	80,3	0,0	180	0,15	Простой, ясный гибридный тон в букете	6,5

Химический анализ опытных образцов не показывает закономерных отклонений по содержанию спирта, летучих кислот, альдегидов, метанола, высших спиртов и эфиров.

Таким образом, из проделанной работы следует, что качество гибридных виноматериалов и полученных коньячных спиртов можно значительно улучшить брожением их на листьях винограда европейских сортов. При этом имеет значение срок сбора листьев. Для улучшения качества виноматериалов лучше использовать листья поздних сборов, собранные в сезон виноделия, а для улучшения качества коньячных спиртов – листья ранних сборов (во время чеканки).

Разумеется, в зависимости от сорта европейского винограда сроки сбора и количество листьев могут изменяться.

Как известно, при брожении на мезге и гребнях коньячный спирт заметно обогащается метанолом, что является большим недостатком. При брожении на листьях, как видно из табл. 1.2, этого не происходит.

В связи с проведенными исследованиями возникает вопрос: обусловлено ли появление изюмных тонов в вине из перезревшего винограда продуктами распада сахаров ягод, как это предполагали раньше, или это в какой-то степени обусловлено другими веществами, которые могут синтезироваться в листьях и перемещаться затем в ягоды? В случае органических кислот было показано, что они могут синтезироваться в листьях и затем транспортируются в ягоду винограда. Поставленный вопрос требует специального рассмотрения.

Имеет существенное значение технология приготовления вина, из которого получают коньячный спирт. В. М. Малтабар показал, что коньячные спирты, приготовленные из вина, сброженного на мезге, содержат значительно больше альдегидов, метилового спирта, фурфурола и меньше эфиров, чем из вина, полученного при брожении суслу без мезги. Дегустационная оценка коньячного спирта, полученного из вина, бродившего без мезги, была выше, чем из вина, бродившего с мезгой.

Однако, по-видимому, в зависимости от сортовой особенности брожение на мезге может быть полезным. По данным А. Д. Лашхи, Е. Л. Мнджояна и Л. М. Джанполадяна, А. Л. Сирбиладзе, для винограда некоторых европейских сортов брожение на мезге улучшает качество спиртов, тогда как для гибридов и Изабеллы – ухудшает. При этом следует иметь в виду, что при брожении на мезге в коньячных спиртах увеличивается содержание метанола. По этой причине запрещается использовать для коньячного производства сусло с последних рожков прессов непрерывного действия, а также выжимочные вина.

Брожение коньячных виноматериалов следует проводить при температуре 16–25 °С. При брожении в железобетонных или крупных чанах надо применять искусственное охлаждение, в противном случае при повышении температуры качество вина может ухудшиться. Так, по данным Нушева, в чанах емкостью 2 тыс. дал температура из-за плохой теплоотдачи может повыситься на 10 °С по сравнению с температурой, которая наблюдается при брожении в бочках емкостью 60 дал. При брожении виноматериалов в чанах большей емкости в коньячных спиртах содержалось больше летучих кислот и высших спиртов, но меньше альдегидов и эфиров. Наилучшими органолептическими свойствами обладали коньячные спирты, полученные из виноматериалов, сброженных в бочках емкостью 60 дал.

Однако, как указывалось выше, сусло гибридов прямых производителей следует выбраживать при более высокой температуре, что приводит к уменьшению гибридного тона в спиртах.

Уход за коньячным виноматериалом производится по правилам, применяемым при изготовлении белых столовых вин. По действующим технологическим правилам коньячные виноматериалы можно выдерживать на дрожжах 2–3 месяца. Однако лучше всего виноматериал перегонять через месяц после окончания дображивания вместе с собственными дрожжами. Подробнее этот вопрос рассмотрен в главе II.

Химический состав коньячных виноматериалов не отличается существенно от обычного столового виноматериала.

Во Франции, в Шаранте для получения коньяка используются довольно слабоградусные виноматериалы: крепость их от 5,3 до 10,5% об. (в среднем 7,9% об.). Кислотность колеблется от 3,9 до 11,5 г/л (на серную кислоту) и в среднем составляет 6,9 г/л, летучая кислотность – до 0,25 г/л. Экстракт согласно технологическим инструкциям по производству коньячных виноматериалов колеблется от 12,6 до 22 г/л, в среднем 18 г/л. Для получения арманьяков используют виноматериалы крепостью 8–9% об., кислотностью 7–9 г/л (на серную кислоту).

В России согласно утвержденным инструкциям установлено, что содержание спирта в виноматериалах должно быть не менее 7,5% об., титруемая кислотность (на винную кислоту) – не ниже 4,5 г/л, содержание летучих кислот (на уксусную кислоту) – не более 1,2 г/л, общей сернистой кислоты – не более 15 мг/л и допускается содержание дрожжей до 2% (в Украине – до 5% [7]).

Во Франции виноматериалы до начала перегонки обычно успевают пройти яблочно-молочное брожение. Так, если в начале брожения одно из вин содержало 33 м-экв/л винной кислоты, 97 м-экв/л – яблочной и 10 м-экв/л – молочной кислоты, то после проведения яблочно-молочного брожения в вине было 31 м-экв/л винной и 54,7 м-экв/л молочной кислоты. В России таких наблюдений не проводилось.

С яблочно-молочным брожением связывают появление в коньячных виноматериалах этил-карбамата. Хотя во французских винах в среднем его содержится только 7,7 мкг/л, но после яблочно-молочного брожения становится несколько выше, особенно в присутствии аргинина. При перегонке вина с 3 мкг/л этил-карбамата при шарантском методе перегонки в «сердце» переходит только 52 мкг/л этил-карбамата [8], что ничтожно мало.

Во Франции коньячные виноматериалы до перегонки предпочитают хранить в металлических цистернах под подушкой азота или аргона или смеси азот-углекислый газ (аталь) во избежание нежелательного кислородного окисления [7].

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПЕРЕГОНКЕ КОНЬЯЧНЫХ ВИНМАТЕРИАЛОВ

Перегонку вина на коньячный спирт осуществляют во французской провинции Коньяк только на медных аппаратах путем двойной сгонки.

Медный куб (аламбик), заполненный вином, подогревают снизу газом (ранее использовали дрова), вино закипает, пары спирта проходят через шлем, в котором частично конденсируются и через длинную трубу (лебединая шея) направляются в водный конденсатор, откуда в виде вводно-спиртового раствора разной крепости попадают в приемную бочку.

Таким образом получают спирт-сырец со средней крепостью 30% об., который затем подвергают повторной фракционированной перегонке. Сначала обирают головную фракцию (1–3%), затем среднюю (коньячный спирт) и потом, после достижения крепости 45–55% об., хвостовую. Это общая концепция перегонки. Существует множество вариантов ее проведения.

Во Франции двойная перегонка на шарантских аппаратах производится по технологии, немного отличной от российской, точнее по технологиям, зависящим от фирмы: 1) по методу фирмы «Хенnessи» при первой перегонке вина – небольшая «головка», «сердце», «хвосты» и винас (то, что осталось от вина при перегонке); при вторичной перегонке – «сердца» заметная «головка» и 2 фракции коньячного спирта: одна при переходе крепости с 72% об. до 60% об., вторая между крепостями 60% об. и 10% об., в конце отбираются «хвосты»; 2) по методу фирмы «Мартель» при перегонке вина – «головка», «сердце», винас, при вторичной перегонке также две фракции «сердца», отсутствие «хвостов» и 3) по методу фирмы «Реми-Мартан» – перегонка вина с дрожжами, перегонка вина и спирта-сырца как у «Хенnessи».

Перегонка вина с дрожжами сильно отражается на содержании эфиров (табл. 2.1).

Из таблицы видно, что перегонка с дрожжами повысила содержание эфиров в среднем на 150%, а этиловых эфиров, входящих в состав «энантовых эфиров» (первые 4), – еще более значительно.

Состав свежеперегнанного коньячного спирта даже на одном предприятии несколько варьирует (табл. 2.2) в зависимости от степени созревания винограда, условий брожения, особенностей перегонной аппаратуры, температуры и длительности перегонки [153]. Эти, казалось, мелкие технологические данные, показывают, что они иногда серьезно

вливают на содержание летучих компонентов [153] и их количество сильно колеблется у производителя даже в один год перегонки, что лишает практически возможности проследить за изменением летучих компонентов при выдержке на основании анализа спиртов разных лет при исследовании одного и того же метода перегонки.

На рис. 2.1 и 2.2 представлены примеры изменения содержания основных летучих примесей при первой и второй перегонке вина на шарантских аппаратах, взятых из работы Galy D. Cantagrel [9].

На рис. 2.1 представлены примеры изменения содержания некоторых летучих компонентов при первой перегонке вина. На рис. 2.2 – поведение летучих примесей при второй перегонке с отбором «головки» (небольшой), «сердца» и «хвостов». Разумеется при изменении параметров ход перегонки также несколько изменяется.

2.1. Влияние дрожжей на содержание эфиров в коньячных спиртах

Компоненты, в расчете на мг/л спирта 70% об.	Перегонка производилась	
	без дрожжей	с дрожжами
Этилкапроат	6,76	8,30
Этилкапрат	8,95	23,60
Этилкаприлат	13,80	63,00
Этиллаурат	12,45	36,20
Этилмирилат	5,60	9,80
Этилпальмитат	9,77	13,20
Этилпальмитозлеат	1,44	1,80
Этилстеарат	0,59	0,61
Этилолеат	1,19	1,22
Этиллинолеат	7,60	9,52
Этиллиноленат	1,86	1,58
Изоамилкаприлат	0,42	2,48
Изоамилкапрат	1,67	5,76
Изоамиллаурат	0,78	1,83
Фенил-2-этилкаприлат	следы	1,20
Фенил-2-этилкапрат	0,25	1,55
Общие «ароматические» эфиры	73,02	182,65

Значительную часть коньячных спиртов в России перегоняют на простых перегонных аппаратах шарантского типа (емкость куба 68–85 дал) в два приема. Сначала получают спирт-сырец, а затем производят фракционированную перегонку. При этом средняя фракция представляет собой коньячный спирт. Головную фракцию отбирают в количестве 1–2% и в дальнейшем в коньячном производстве не используют (передают на ректификацию), а хвостовую фракцию (от 55–45° и до 0°) отделяют и затем добавляют снова к перегоняемому вину. Менее распространена

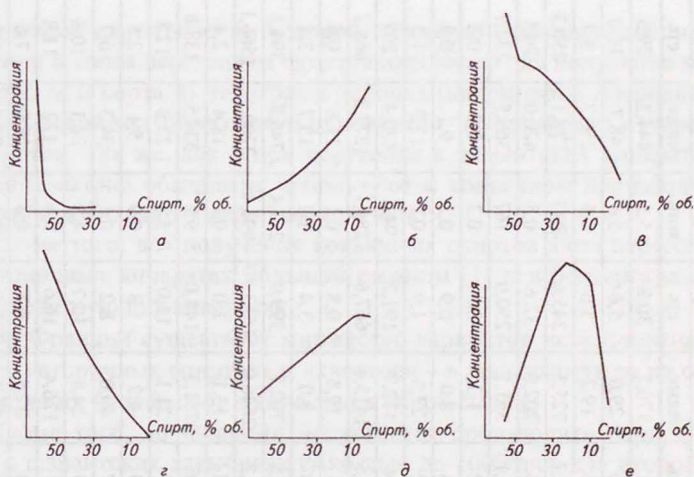


Рис. 2.1. Изменение состава при первой перегонке:

а – ацетальдегида, ацеталя, этиловых эфиров (C_2-C_{18}), изоамилацетата, изоамилкапрата; б – фурфурола; в – метанола; г – высших спиртов и фенилэтил-ацетата; д – фенил-2-этанола; е – этилацетата и этилсукцината

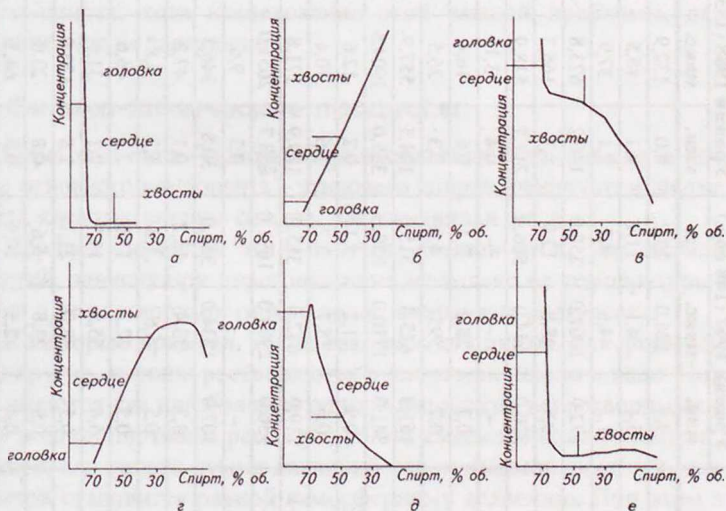


Рис. 2.2. Изменение состава при второй перегонке:

а – ацетальдегида, ацеталя, этиловых эфиров (C_2-C_{16}), гексилацетата, изобутилкапрата, изоаминовых эфиров (C_2 и C_8-C_{14}); б – фенил-2-этанола; в – метанола; г – фурфурола, фенилэтилацетата, этиллактата, этилсукцината, жирных кислот (C_8-C_{12}), летучих кислот; д – высших спиртов, этиловых эфиров (C_{18} насыщенных и ненасыщенных); е – этиловые эфиры (C_8 и C_{10})

2.2. Состав коньячных спиртов разных лет урожая

	Урожай 1967 (148 обр.)			Урожай 1988 (153 обр.)			Урожай 1989 (246 обр.)			Урожай 1990 (316 обр.)		
	мин.	макс.	ср.	мин.	макс.	ср.	мин.	макс.	ср.	мин.	макс.	ср.
Ацетальдегид	9,1	126,0	27,2	8,0	132,9	24,9	5,1	176,7	30,8	5,5	444,3	29,5
Изобутаналь	5,1	34,1	11,1	4,1	46,5	16,8	4,0	29,0	5,6	5,4	48,7	16,0
Этилформиаг	1,3	44,6	8,7	2,1	37,9	8,1	0,6	19,2	5,6	1,5	250,3	5,9
Этилацетат	172,0	1001,0	358,0	146,2	673,8	290,3	107,2	725,3	245,6	80,7	777,1	250,3
Ацеталь	0,5	48,8	12,9	8,1	166,3	31,2	0,3	202,0	32,6	0,8	420,0	26,5
Метанол	220,0	644,0	506,0	217,7	518,9	306,1	182,1	361,1	250,0	167	368,5	232,7
Изобутилацетат	-	-	-	0,4	3,1	1,6	0,2	1,3	0,3	0,2	0,8	0,2
Этилбутират	0,7	28,2	2,1	0,6	16,4	1,9	0,3	8,0	0,9	0,2	9,1	0,8
Бутанол-2	0,7	59,0	4,0	0,3	26,5	2,7	0,2	27,3	1,9	0,2	13,3	1,3
Пропанол	161,0	625,0	315,0	104,5	557,9	245,5	91,4	412,7	191,2	94,5	470,4	207
Изобутанол	341,0	1710,0	838,0	365,0	1904,5	753,3	337,5	1413,4	667,6	284,1	1277,3	665,7
Аллиловый спирт	0,9	71,2	2,1	0,2	12,6	1,7	0,1	19,8	0,8	0,1	11,6	0,6
Бутанол-1	0,6	15,7	3,2	1,6	10,4	3,8	0,3	8,0	3,4	1,2	13,7	3,1
Метил-2-бутанол-1	219,0	642,0	385,0	189,9	271,8	375,6	238,5	702,7	399,0	217,4	746,8	394,8
Метил-3-бутанол-1	936,0	2984,0	1691,0	823,7	2651,0	1580,7	888,2	2646,0	1613,7	990,4	2700,4	1566,1
Ацетонин	-	-	-	0,3	9,6	1,2	0,2	13,1	1,0	0,1	18,4	2,4
Этиллактат	107,0	1234,0	355,0	30,8	346,3	181,3	15,6	281,7	148,0	9,2	334,5	138,8
Гексанол	8,3	33,4	18,2	0,1	47,2	13,3	4,7	21,1	11,0	5,8	23,8	12,8
Цис-3-гексанол	0,5	5,6	1,8	1,2	5,8	2,5	0,3	4,2	1,8	0,9	5,4	2,5
Этилкарпилат	0,5	32,3	11,5	2,2	46,6	12,3	1,7	49,0	8,2	0,5	34,3	6,7
Фурфурол	6,4	55,5	19,7	7,1	31,5	15,3	5,9	24,8	12,7	4,3	24,1	10,8
Этилкапрат	0,5	88,0	21,1	1,8	133,0	25,4	1,1	126,4	16,6	0,8	122	11,8
Этилсукцинат	0,9	23,8	5,6	0,8	23,0	6,9	0,4	37,5	8,7	0,4	28,0	7,6
Этиллаураг	0,4	42,5	10,9	0,8	64,1	14,1	0,3	56,3	9,4	0,4	76,6	6,6
Фенил-2-этанол	6,3	120,0	32,5	6,8	94,5	25,2	5,2	58,0	16,7	5,9	68,9	16,6

другая схема перегонки, по которой головную фракцию смешивают с хвостовой и снова перегоняют фракционированно для получения коньячного спирта II сорта. В некоторых районах (например, в Азербайджане) коньячные спирты перегоняют однократно на аппаратах с тарелками Писториуса. Так же, как и при перегонке в шарантских аппаратах, головную фракцию обычно не используют в коньячном производстве, а хвостовую добавляют в перегоняемое вино.

Кроме того, для получения коньячных спиртов вино перегоняют в одногоночных аппаратах большой емкости [1] и в болгарских непрерывно действующих аппаратах.

Во Франции существует множество вариантов использования «головки», «вторичных спиртов» и «хвостов» – в зависимости от их состава и качества их направляют в вино или в спирт-сырец.

Кроме того, во Франции допускается производить первую перегонку в шарантских аламбиках емкостью до 1000 дал, для второй перегонки емкость куба не должна превышать 250 дал. Соответственно емкости куба увеличиваются размеры шлема, «лебединой шеи» и холодильника. Такое увеличение емкости аппарата резко увеличивает производительность установки, и, несомненно, отражается на составе коньячного спирта, хотя исследование этой важной проблемы, даже во Франции, еще не завершено

Физико-химические процессы

Перегонка вина – сложный физико-химический процесс, в котором, кроме основного компонента – этилового спирта, участвуют и другие: альдегиды, кислоты, высшие спирты, эфиры, ацетали и т. д.

Порядок перехода этих летучих компонентов, так называемых примесей, зависит при перегонке вина не только от температуры кипения, но и от растворимости их в водно-спиртовых растворах.

Некоторые примеси, такие как высшие спирты, их эфиры, фурфурол и другие, хорошо растворяются в спирте, но плохо в воде. Поэтому, если имеются два или более летучих компонента, нерастворимых в воде или в водно-спиртовом растворе, то эта смесь начинает кипеть и перегоняться, как только сумма давлений паров взаимонерастворимых компонентов становится равной атмосферному давлению. При этом в дистилляте количество каждого компонента пропорционально концентрации их в смеси.

Если же концентрация этанола такова, что примеси полностью переходят в раствор, то при перегонке происходит фракционировка, т. е. сначала перегоняются более легкокипящие вещества, и постепенно все более высококипящие.

При любой перегонке содержание летучего компонента в парах зависит от его концентрации в жидкости. Эта зависимость выражается в виде коэффициента испарения K_u (отношение содержания компонента в парах к его содержанию в жидкости). Коэффициенты испарения летучих примесей зависят от содержания этилового спирта.

Ю. Е. Фалькович (цит. по [1]) дает следующее уравнение этой зависимости:

$$K_u = ae^{bx} + c,$$

где e – основание натурального логарифма; x – содержание этилового спирта в исходной жидкости, % об.

Значения эмпирических коэффициентов a , b и c для примесей, встречающихся в коньячных спиртах, приведены в табл. 2.3.

2.3. Значения эмпирических коэффициентов для примесей, встречающихся в коньячных спиртах

Примесь	Коэффициент		
	a	b	c
Уксусный альдегид	26,12	-0,0239	0
Ацеталь	14,06	-0,0565	10,4
Сивушные масла	29,83	-0,0993	1,5
Фурфурол	18,2	-0,1004	0,13
Метиловый спирт	3,61	-0,0314	0 19

Коэффициенты испарения зависят только от содержания этилового спирта и не зависят от режима перегонки и концентрации примеси, если она не превышает 2% (табл. 2.4).

При перегонке часто требуется узнать, насколько этиловый спирт очищается от примесей. Это можно выяснить, определив отношение коэффициента испарения примеси к коэффициенту испарения этилового спирта – K_p (коэффициент ректификации).

Если $K_p > 1$, то примесь будет испаряться быстрее этилового спирта и по отношению к нему будет головной, при $K_p < 1$ примесь испаряется медленнее спирта и по отношению к этиловому спирту будет хвостовой, при $K_p = 1$ примесь испаряется одинаково со спиртом и при перегонке не будет происходить ни очистки от примеси, ни накопления ее. Коэффициент ректификации зависит от содержания спирта и типа аппарата. В аппарате с большой дефлегмацией K_p примесей уменьшается. Это объясняется тем, что коэффициент испарения этилового спирта меняется в зависимости от степени дефлегмации.

Коэффициенты ректификации некоторых примесей на паровом аппарате двойной сгонки, по данным Ю. Е. Фалькович и Е. Л. Мнджояна, приведены в табл. 2.5.

2.4. Коэффициенты испарения некоторых летучих примесей коньячного спирта

Содержание этилового спирта в жидкости, % об.	Коэффициенты испарения						
	укусного альдегида	высших спиртов	ацеталя	фурфу-рола	метило-вого спирта	укусной кисло-ты ¹	укусно-этилового эфира
40	10,20	2,0	11,90	0,65	–	–	8,6
35	11,50	2,42	12,30	0,63	–	–	10,5
30	12,70	3,10	13,03	1,02	1,41	0,08*	12,6
25	14,40	3,99	14,00	1,61	1,65	0,10**	15,2
20	16,30	5,59	15,00	2,57	1,93	0,11	18,00
15	18,40	8,22	16,20	4,16	2,25	0,15	21,5
10	20,70	12,50	18,00	6,80	2,64	0,19	29,0
8	21,60	14,60	19,40	8,23	2,87	–	–
6	22,60	18,00	20,40	10,10	2,99	0,27	–
4	23,70	22,40	21,60	12,20	3,18	–	–
2	24,90	96,00	23,00	15,00	3,39	0,35***	–
1	25,50	29,00	23,80	16,60	3,70	–	–

¹ Коэффициенты испарения для укусной кислоты вычислены при показателе дефлегмации $a = 0,050$ и при содержании спирта:

* 32% об.; ** 23% об.; *** 3% об.

2.5. Изменение коэффициентов ректификации в процессе перегонки

Содержание этилового спирта в жидкости, % об.	Коэффициенты ректификации				
	укусного альдегида	ацеталя	высших спиртов	фурфу-рола	метилового спирта
40	4,81	5,64	0,95	0,31	–
35	4,84	5,19	1,02	0,34	–
30	4,69	4,80	1,14	0,38	0,561
25	4,57	4,43	1,27	0,51	0,556
20	4,35	4,00	1,49	0,69	0,54
15	3,94	3,47	1,77	0,89	0,51
10	3,34	2,90	2,02	1,10	0,44
8	3,00	2,69	2,03	1,15	0,42
6	2,67	2,42	2,12	1,20	0,39
4	2,22	2,02	2,09	1,14	0,34
2	1,93	1,78	1,86	1,16	0,304
1	1,71	1,60	1,95	1,11	0,287

Коэффициенты ректификации тех или иных примесей справедливы только для тройной системы: этиловый спирт – вода – примесь. Если в сис-

теме содержатся другие примеси, даже в небольших количествах, они оказывают влияние на коэффициент ректификации первоначальной примеси.

Поскольку условия перегонки летучих веществ вина или спирта-сырца зависят от многих факторов, то отбор примесей этилового спирта нельзя вести, исходя только из величин коэффициентов ректификации. Поэтому представляют интерес практические сведения о динамике перехода летучих веществ в дистиллят при перегонке.

Впервые подробно динамику перехода летучих компонентов вина при перегонке в условиях коньячного производства исследовали Бютнер и Мирмейстер [16]. Эти авторы при перегонке вина брали пробы как через каждые полчаса перегонки, так и через каждые 5% об. изменения крепости. В табл. 2.6 даны результаты этих опытов.

Как видно из табл. 2.6, высшие спирты, эфиры и альдегиды при перегонке вина являются головными примесями, фурфурол находится в средней фракции, а летучие кислоты имеют два максимума: небольшой в начале перегонки и высокий – в конце.

Указанные закономерности были затем подтверждены на чистых растворах Ю. Е. Фалькович.

Такое поведение примесей обусловлено тем, что коэффициенты ректификации сивушных масел, альдегидов, эфиров и ацеталей при крепости спирта, получающегося в коньячном производстве (7–10% об. для вина и 25–30% об. для спирта-сырца), больше единицы.

Ю. Е. Фалькович показала, что коэффициенты ректификации примесей зависят от типа перегонного аппарата, точнее, от показателя дефлегмации аппарата. Если выразить зависимость содержания спирта в парах от содержания его в жидкости, то получится гиперболическая кривая:

$$y = \frac{x}{a + bx},$$

где y – содержание этилового спирта в парах, % об.; x – содержание спирта в жидкости, % об.; a и b – постоянные коэффициенты.

Коэффициент b для всех случаев перегонки равен 0,0103, коэффициент a характеризует тип применяемого аппарата, его дефлегмационную способность и называется *показателем дефлегмации*.

Для идеальной перегонки (полное отсутствие дефлегмации паров) $a = 0,082$, в предельном случае дефлегмации $a = 0$. Все остальные режимы перегонки находятся в этих пределах, при этом чем меньше a , тем степень дефлегмации аппарата больше.

По данным Ю. Е. Фалькович, для огневого шарантского аппарата двойной сгонки $a = 0,067$, для того же аппарата, но парового $a = 0,057$; для парового аппарата прямой сгонки с двумя дефлегмационными тарелками (Писториуса) $a = 0,035$.

Продолжение таблицы 2.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Проба через 5% об.												
Головная 60-80	8-00	73,88	118	214	0	2,66	2,04	160	290	0	3,60	2,78
Средняя	8-00	79,33	63	212	0	2,70	2,23	80	267	0	3,40	2,82
	10-00	73,76	53	0	4,9	0,32	2,20	72	0	6,6	0,43	2,98
	10-15	68,53	82	0	5,7	0,16	1,90	120	0	8,3	0,23	2,78
	11-15	62,51	125	0	6,3	0,29	1,52	200	0	10,0	0,47	2,44
	11-30	56,36	158	0	6,3	0,33	1,19	280	0	10,0	0,59	2,11
	11-45	52,29	157	0	6,3	0,34	0,97	300	0	10,0	0,65	1,85
	12-00	45,45	182	0	5,9	0,40	0,73	400	0	13,0	0,88	1,60
	12-10	39,19	149	0	5,9	0,38	0,45	372	0	13,0	0,94	1,13
Хвостовая												
	12-20	33,70	135	0	3,4	0,26	0,37	400	0	10,0	0,78	1,11
	12-25	28,60	143	0	1,9	0,27	0,32	500	0	6,6	0,96	1,13
	12-35	21,96	112	0	0,7	0,27	0,20	510	0	3,0	1,25	0,91
	12-45	18,94	159	0	0,3	0,27	0,17	840	0	1,6	1,45	0,88
	12-50	14,87	181	0	0	0,28	0,12	1218	0	0	1,89	0,82
	1-10	4,29	168	0	0	0,31	0	3912	0	0	7,15	0
	1-30	1,48	132	0	0	0,22	0	8916	0	0	14,66	0

Для более наглядного представления о том, как происходит обогащение или обеднение примесью в процессе перегонки, Г. И. Фертман предложил новые понятия: *коэффициент очистки* и *коэффициент обогащения*, которые представляют собой отношение количества примесей в дистилляте к их содержанию в перегоняемой жидкости.

Например, при перегонке вина на спирт-сырец на шарантском аппарате происходит обогащение спирта-сырца альдегидами* (5,1), сложными эфирами (1,3), фурфуролом (3,0), высшими спиртами (1,4), метанолом (2,0) и ацеталами (2,7), одновременно происходит очистка спирта-сырца от кислых эфиров (0,6) и летучих кислот (0,4).

Такого же характера изменения наблюдаются и при перегонке спирта-сырца на коньячный спирт.

Фрей и Вегнер [18] проследили переход ряда примесей (кислот, эфиров и высших спиртов) по фракциям дистиллята с хроматографическим разделением каждой группы соединений.

Коньячный спирт получали по шарантской технологии; при второй перегонке из спирта-сырца получали головную, среднюю и хвостовую фракции (среднюю также разделяли на две части).

На основании полученных данных авторы делают следующие выводы:

- основными кислотами коньячного спирта являются уксусная и масляная. Валериановая практически отсутствует. В небольших количествах содержатся пропионовая и капроновая;
- содержание свободных кислот – масляной и уксусной – увеличивается по ходу перегонки. Они переходят в основном в хвостовую фракцию. Пропионовая кислота находится в основном в свободной форме. Масляная кислота частично переходит в дистиллят и ухудшает его органолептические качества;
- если в головную фракцию переходят в основном эфиры уксусной и масляной кислот (последний обладает весьма приятным запахом), то в конце перегонки (в хвостовую фракцию) в основном переходят эфиры высших кислот;
- из высших спиртов коньячного спирта основным является изоамиловый, который обнаружен во всех фракциях. Кроме того, найдены значительные количества бутилового спирта. Пропиловый и особенно гексиловый спирты содержатся в значительно меньших количествах;

* В скобках приведены коэффициенты обогащения и коэффициенты очистки спирта-сырца.

- в головной фракции основным спиртовым компонентом эфиров является этанол, в остальных – более высокомолекулярные спирты;
- отмечается большое количество свободных высших спиртов в средней фракции и небольшое – в хвостовой;
- в конце перегонки сложные эфиры представлены в основном как этиловые эфиры высших кислот, что обуславливает их малую летучесть.

В. М. Малтабар и сотрудники предлагают отбирать головную фракцию при перегонке вина, а не спирта-сырца. Этот прием оказался наиболее эффективен в случае использования гибридов прямых производителей.

Химические процессы

По принятым в СНГ технологическим правилам приготовления коньяков вино перед перегонкой может содержать до 1% дрожжевого осадка.

При перегонке вина с дрожжами качество коньячного спирта улучшается. Такая перегонка сопровождается увеличенным содержанием высших спиртов и эфиров в дистилляте. (Впрочем, при перегонке вина с дрожжами Нушев не обнаружил повышения содержания высших спиртов.) Добавление к вину перед перегонкой автолизатов винных дрожжей вызывало увеличение содержания в спиртах почти всех летучих компонентов и улучшение качества спиртов. Автолизаты готовились путем 1–3-суточного нагревания осадочных винных дрожжей при температуре 45 °С.

При перегонке вина с дрожжами всегда наблюдается повышение количества фурфурола. В. В. Базилевский объясняет это реакцией между сахарами и аминокислотами вина (реакция меланоидинообразования). Однако в результате этого взаимодействия образуется не только фурфурол, но и альдегиды, получающиеся при дезаминировании аминокислот. Следует учесть, что фурфурол при перегонке вин с дрожжами может образоваться также из рибонуклеиновой кислоты, которая находится в дрожжах в значительном количестве. При кипячении в кислой среде рибоза отщепляется. Поскольку она является эпимером арабинозы, то может в этих условиях дегидратироваться с образованием фурфурола.

По данным Е. Л. Мнджояна и Л. М. Джанполадяна, 2–3-месячная выдержка виноматериала на дрожжах перед перегонкой улучшает качество коньячных спиртов. Авторы отмечали повышенное содержание высших спиртов в коньячных спиртах, что связывают с повышенным содержанием азотистых веществ перед перегонкой.

При перегонке вина с дрожжами в коньячном спирте появляется значительное количество энантовых эфиров – этиловых эфиров высших жирных кислот (каприновой, каприловой, миристиновой, лауриновой).

Энантовые эфиры обладают приятным цветочным ароматом. Этот аромат высоко ценится в коньячном производстве, и «мыльные» тона лучших французских коньяков обусловлены главным образом энантовыми эфирами. Следует признать, что получить высококачественный коньячный спирт без известного количества энантовых эфиров невозможно. Е. А. Гогичайшвили показала, что при перегонке на шарантском аппарате коньячного виноматериала, содержащего энантовых эфиров 9 мг/л, в спирте-сырце их содержалось 22 мг/л. При фракционированной перегонке спирта-сырца в головном погоне энантовых эфиров было 120 мг/л, в среднем погоне (коньячном спирте) 60 мг/л и в хвостовом погоне 20 мг/л. Такие результаты казались бы противоречили практике получения энантового эфира, который обычно выделялся с последними фракциями при перегонке дрожжей.

Однако Л. Э. Высоцкая показала на примере этилкаприната – основного компонента энантового эфира, что его коэффициент ректификации зависит от крепости перегоняемого спирта.

При крепости больше 25% вес. (30% об.) коэффициент ректификации больше 1, т. е. этилкапринат является головной примесью; при крепости ниже 20% вес. (25% об.) коэффициент ректификации меньше 1, и этилкапринат становится хвостовой примесью.

Отсюда ясно, что при перегонке спирта-сырца крепостью 23–32% об. энантовые эфиры имеют коэффициент ректификации около единицы и переходят в головной и средний погон. При перегонке осадочных дрожжей крепость перегоняемой жидкости не превышает 6% об. (а при использовании прессованных дрожжей, когда их перед перегонкой разбавляют водой, – даже до 4% об.), энантовый эфир является хвостовой примесью.

Из данных Л. Э. Высоцкой можно сделать вывод, что для накопления в коньячном спирте большего количества энантовых эфиров крепость спирта-сырца перед перегонкой должна составлять около 25–30% об. На одногоночных аппаратах (Писториуса, Зорабяна) энантовые эфиры, по видимому, должны главным образом переходить в хвостовую фракцию, так как коньячный виноматериал обычно имеет крепость ниже 14% об. Получение на этих аппаратах «тяжелых душистых вод» крепостью 20% об. и ниже, которое давно известно практикам коньячного производства, получает таким образом свое теоретическое обоснование.

Следует также учесть, что во Франции ограничивается крепость спирта-сырца 30% об. (у нас 32% об.), так как из высокоградусного спирта-сырца получить высококачественный коньячный спирт невозможно. Поэтому крепкий спирт-сырец перед перегонкой разбавляют водой. Однако общее количество воды при этом не должно превышать 10%.

Таким образом, становится ясным, что более низкая крепость спирта-сырца, практикующаяся во Франции, способствует большему переходу энантиомерных эфиров в коньячный спирт.

Поведение энантиомерных эфиров при различных режимах перегонки и на различных аппаратах (шарантских, одногонных и непрерывно действующих) еще, к сожалению, недостаточно изучено. Однако необходимость этих исследований очевидна, так как они могут помочь технологам правильно выбрать аппарат и способ перегонки, обеспечивающий получение высококачественного коньячного спирта с максимальным количеством энантиомерных эфиров.

Перегонка коньячного виноматериала обычно продолжается до мая следующего года. При этом спирты более высокого качества получают до мартовских перегонок. В дальнейшем, из-за повышения температуры хранения, в вине более активно протекают окислительные, автолитические и другие процессы, которые ухудшают качество вин и перегоняемого спирта. Как показал Нушев, спирты весенних и летних перегонок имели в 2–2,5 раза больше эфиров и повышенное количество альдегидов.

При нагревании вина в течение длительного периода наблюдаются интенсивные процессы образования новых веществ, зависящие от состава виноматериала, длительности перегонки и материала, из которого изготовлен куб.

Состав виноматериала имеет большое значение для образования летучих компонентов. Е. Л. Мнджоян показал, что при кипячении в вине с титруемой кислотностью 8,6 г/л по сравнению с вином, имеющим титруемую кислотность 4,4–4,7 г/л, эфиров образуется почти в 2 раза больше, а также увеличивается содержание фурфурола. Прирост альдегидов был выше в менее кислотном вине или более спиртуозном. Это же относится и к ацеталам.

А. Д. Лашхи [11] отмечает более высокое качество коньячных спиртов при перегонке вина с большей титруемой кислотностью. Но повышенное содержание летучих кислот отрицательно влияет на качество спирта.

А. Д. Лашхи связывает улучшение качества спирта не с более интенсивным образованием альдегидов и эфиров, так как на производстве стремятся удалить их фракционировкой, а с образованием других, еще не исследованных соединений.

Лафон (цит. по [1]) для увеличения титруемой кислотности добавляла в вино перед перегонкой различные кислоты. Она показала, что качество коньячного спирта зависит и от природы кислоты. Так, при добавлении в вино винной кислоты в количестве 2 г/л коньячный спирт получился более высококачественным, чем при добавлении лимонной кислоты. Вместо винной кислоты Лафон рекомендует также добавлять незрелый виноград.

Что касается дубильных и красящих веществ, то от них стараются избавиться при перегонке вина на коньячный спирт, так как красные вина дают в дистилляте большее количество метилового спирта, а кроме того, в коньячных спиртах появляется специфический привкус.

Однако А. Д. Лашхи [11] и А. Л. Сирбиладзе нашли, что виноматериал для грузинских коньяков, сброженный по кахетинской технологии (с гребнями), при длительной выдержке давал спирты такого же качества, как и приготовленные по обычной технологии. Вместе с тем содержание метанола при этом увеличивается.

Существует представление о том, что чем длительнее перегонка, тем качество получаемого коньячного спирта выше. Как показал Е. Л. Мнджоян, при 9-часовой перегонке по сравнению с одночасовой образовалось новых эфиров больше на 60–100%, альдегидов – на 15%, фурфурола – на 200% и выше.

Важное значение имеет материал, из которого изготовлен перегонный куб. Согласно данным Е. Л. Мнджояна, в медных и железных кубах происходит более интенсивное образование альдегидов, эфиров, чем в аппаратах, луженных серебром или оловом. Наиболее низкий прирост альдегидов и эфиров наблюдается в стеклянных аппаратах. По мнению Е. Л. Мнджояна, особенно большое влияние природа материала куба оказывает на процесс дегидратирования пентоз с образованием фурфурола. В медных и железных аппаратах дегидратация пентоз протекает полностью, в стеклянных – только на 50%, серебряные и оловянные кубы занимают промежуточное положение. На содержание метанола, ацеталей и летучих кислот материал куба не оказывает влияния. Органолептически наиболее качественными были спирты, полученные из медных и железных кубов.

Е. Л. Мнджоян также сравнивал результаты по содержанию аминокислот при нагревании вина в стеклянном и медном сосудах. Им было доказано, что в медном сосуде разрушение аминокислот при кипячении вина происходит более интенсивно, чем в стеклянном, что объясняется каталитическим влиянием ионов меди. Вина, нагретые в медном сосуде, обладали максимумом поглощения при 270 нм, тогда как в стеклянном – при 265 нм. Причем оптическая плотность при X_{\max} у вина в медном сосуде была выше, чем в стеклянном.

Существенным недостатком аппаратов периодического действия типа шарантских и Писториуса является их малая производительность. С. И. Зорабян предложил периодический аппарат повышенной производительности.

Однако наиболее перспективным является создание непрерывно действующих перегонных аппаратов.

Ю. Е. Фалькович показала, что теоретически вполне возможно на аппаратах прямой перегонки и на непрерывно действующем получить коньячный спирт того же состава, что и на аппарате шарантского типа. Для этого необходимо только подобрать соответствующее значение теплового режима.

В дальнейшем Г. Г. Агабальянц и В. А. Маслов разработали конструкцию непрерывно действующего перегонного аппарата, в котором предусматривается длительное нагревание виноматериала перед перегонкой и отделение головных примесей при перегонке.

Исследование режима перегонки коньячного спирта на этом непрерывно действующем перегонном аппарате, проведенное В. А. Масловым, показало, что в результате брызгоуноса нарушается равновесное состояние системы жидкость – пар. В связи с этим наблюдающиеся на практике при перегонке на аппаратах непрерывного действия коэффициенты ректификации примесей значительно меньше идеальных, особенно в случае альдегидов. Практически концентрирования альдегидов по тарелкам не происходит. Для установления возможности разделения примесей многокомпонентной системы предлагается пользоваться коэффициентами концентрации примесей.

Более подробно вопросы, связанные с процессами, происходящими при непрерывной перегонке, освещены в обзоре В. А. Маслова [18] и других исследователей [14].

Молдавским НИИПП предложена модернизированная конструкция непрерывно действующего болгарского аппарата [6].

В настоящее время различные системы непрерывно действующих аппаратов проходят государственные испытания.

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСИНЫ ДУБА

Прежде чем перейти к рассмотрению химического состава коньячных спиртов и коньяков, следует кратко ознакомиться со строением и химическими свойствами древесины дуба. Это необходимо потому, что созревание коньячных спиртов происходит только в присутствии дубовой древесины, и вещества, экстрагированные из нее, существенно влияют на химический состав и качество коньяков. Дуб (*Quercus L.*) насчитывает более 300 видов, большая часть из которых используется для изготовления бочек. В Европе, по Л. А. Оганесянцу [19], в основном это дуб черешчатый (*Q. robur. L.*).

Строение и физико-механические свойства древесины дуба

Древесина дуба, как и других лиственных пород, состоит из комплекса разнообразных элементов, в том числе: а) проводящих элементов – сосудов и трахеид; б) механических элементов – волокон либриформа и в) запасяющих элементов – паренхимных тканей. На рис. 3.1 изображена схема микроскопического строения древесины дуба по А. М. Перельгину.

Сосуды могут быть крупные и мелкие, различных форм. Нередко сосуды со временем закупориваются тиллами. Главной составной частью древесины является либриформ. Паренхимные клетки чаще всего образуют сердцевинные лучи, а также древесную паренхиму. По А. М. Перельгину, у дуба в среднем древесные волокна составляют 43,5–48% от общего объема древесины, сосуды 16,22%, сердцевинные лучи 21,5–28% и древесная паренхима 8–13,5%. Следует отметить, что эти данные являются довольно относительными, так как в зависимости от условий произрастания, возраста и вида дуба анатомические элементы могут заметно варьировать.

Древесина многолетнего дуба, которую используют для изготовления бочек, состоит в основном из ядра (темная часть ствола). Заболонь (светлая часть древесины) составляет всего несколько сантиметров в слоях древесины, прилегающих к коре. Ее обычно на деревообрабатывающих комбинатах удаляют вместе с корой.

Клетки древесины дуба состоят из нескольких оболочек. На рис. 3.2 изображена схема строения оболочки клетки. Различают тонкую первичную оболочку («первичный слой») и вторичную оболочку, которую

в свою очередь подразделяют на три слоя: тонкий внешний слой, непосредственно прилегающий к первичной оболочке, толстый средний слой (эти два слоя вторичной оболочки вместе раньше называли «вторичным слоем») и тонкий внутренний слой, выстилающий полость клетки (этот слой ранее называли «третичным слоем»). Две первичные оболочки, принадлежащие двум соседним клеткам, соединяются межклеточным веществом, образующим срединную пластинку.

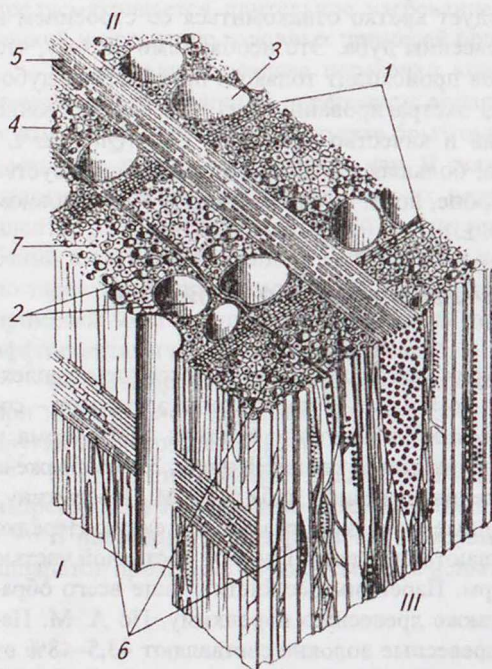


Рис. 3.1. Схема микроскопического строения древесины дуба:

1 – годичный слой; 2 – сосуды; 3 – крупный сосуд ранней зоны; 4 – мелкий сосуд поздней зоны; 5 – широкий сердцевинный луч; 6 – узкий сердцевинный луч; 7 – либриформ; срезы: I – радиальный; II – торцовый; III – тангенциальный

Химический состав элементов клеточной стенки различный. Межклеточное вещество и первичные оболочки, по Бейли, состоят из лигнина, пентозанов, целлюлозы и глюкуронозидов. По Ланге, от 60 до 90% лигнина отложено в срединной пластинке и 10–12% во вторичной стенке. В первичной оболочке целлюлоза составляет менее 50%, остальное представляют гемицеллюлозы и лигнин. В межклеточном веществе, кроме лигнина и пентозанов, некоторые исследователи находят пектиновые вещества.

Вторичная оболочка состоит главным образом из целлюлозы, а также гемицеллюлоз и лигнина.

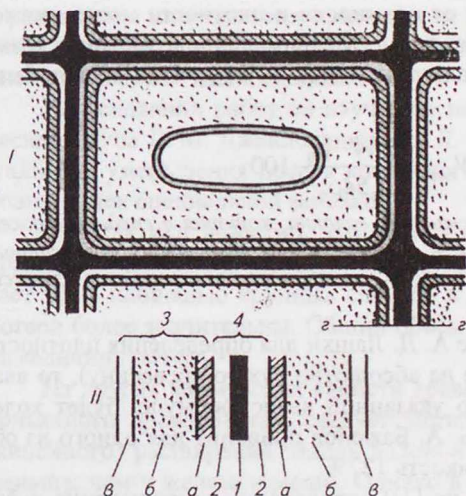


Рис. 3.2. Схема строения оболочки клетки:

I – поперечный разрез клетки; II – разрез общей стенки двух клеток (по 2-2): 1 – межклеточное вещество; 2 – первичная оболочка; 3 – вторичная оболочка (а, б и в – наружный, средний и внутренний слои вторичной оболочки); 4 – срединная пластинка

Из важнейших физических свойств древесины, которые используются в коньячном производстве, особое значение имеют влажность, плотность (объемный вес), влаго- и водопроницаемость.

Влажность свежесрубленных твердых лиственных пород, в том числе и дуба, составляет 33–37% в зависимости от времени года.

Влажность воздушно-сухой древесины принимается в среднем 15%, однако она зависит от окружающих условий и может значительно колебаться.

Большая часть объема древесины занята порами, которые представляют от 50 до 80% от общего объема.

По данным А. Д. Лашхи [11], для ряда грузинских дубов общий объем пор составлял от 48,5 до 62,8%. В зависимости от объема пор будет меняться плотность (объемный вес) древесины, являющаяся важным техническим понятием, так как наиболее часто древесину измеряют по объему и, кроме того, величина впитывания жидкости (в том числе и коньячного спирта) значительно зависит от этого показателя. На плотность влияет влажность древесины, поэтому ее условно пересчитывают на 15%-ную влажность.

Плотность древесины, в том числе и дуба, зависит от породы дерева и условий его произрастания. Так, по В. М. Никитину [85], плотность древесины дуба колеблется от 0,51 до 1,04 г/см³. По данным А. Д. Лашхи [11], для грузинских дубов плотность 0,577–0,798 г/см³. По Е. В. Вихрову [5], в среднем плотность древесины дуба в абсолютно сухом состоянии равна 0,52 г/см³, по Н. И. Никитину [25] – 0,68 г/см³.

Древесина в зависимости от влажности и плотности может поглотить определенное количество воды. Максимально возможная влажность древесины называется влагоемкостью – $W_{\text{макс}}$. Она может быть вычислена по формуле:

$$W_{\text{макс}} = W_{\text{гигр}} + \frac{1,54 - \rho_0}{1,54\rho_0} \cdot 100,$$

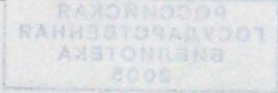
где $W_{\text{гигр}}$ – влажность точки насыщения волокна, которая в среднем может быть принята равной 30%; 1,54 – относительная плотность древесинного вещества, постоянная для всех пород; ρ_0 – плотность (объемный вес) древесины в абсолютно сухом состоянии.

Если использовать данные А. Д. Лашхи для определения плотности грузинских дубов (в пересчете на абсолютно сухую древесину), то влагоемкость их, вычисленная по указанной выше формуле, будет колебаться в пределах 110–165%. Б. А. Баженов приводит для одного из образцов древесины дуба влагоемкость 127%.

Л. М. Джанполадян (цит. по [1]) определял водопоглощение дубовых клепок, как свежих, так и из коньячных бочек, и показал, что уже на 30 сутки влажность достигла 90,8–107,2%. Поглощение спирта крепостью 65% об. было примерно такое же, а в ряде случаев даже выше, чем воды. А. Д. Лашхи [11] показал, что 1 см³ воздушно-сухой дубовой клепки через 1 месяц поглощает 0,4–0,6 мл коньячного спирта. Если принять плотность этого образца 0,7 г/см³ (к сожалению, величина плотности этого образца автором не приводится) и относительную плотность спирта 0,9, то влажность образцов должна быть в пределах 74–103%. Следует отметить, что Л. М. Джанполадян и А. Д. Лашхи не указывают, достигли ли их образцы древесины за 1 месяц пропитки максимальной влажности ($W_{\text{макс}}$). Поэтому эти данные не могут рассматриваться как показатели влагоемкости.

Нами, совместно с Н. В. Назаровой [1], проводилось определение максимальной величины впитывания коньячного спирта клепкой из вольнского дуба толщиной 12 мм. При этом установлено, что впитывание заканчивается через 12–18 месяцев и достигает 111–114%. В среднем 1 кг абсолютно сухой древесины впитывает 0,8 л а. а. коньячного спирта.

Влагоперемещение (перемещение жидкости в виде пара) не зависит от плотности (объемного веса) древесины, тогда как водопроницаемость (перемещение жидкости) находится в обратной зависимости от этого показателя. Влагоперемещение и водопроницаемость зависят от направления волокон. Вдоль волокон они значительно больше, чем поперек. По данным Л. М. Джанполадяна, в торцовом (вдоль волокон) направлении скорость поглощения спирта крепостью 96% об., 65% об. и 40% об. и воды через 27 суток превышала поглощение в тангенциальном



и радиальном направлениях примерно на 20–40%. Проницаемость древесины для паров спирта и воды в торцовом направлении была в 2,4–6,3 раза интенсивнее, чем в тангенциальном.

На основании работ по изучению поглощения воды и спирта древесиной дуба Л. М. Джанполадян и Е. Л. Мнджоян (цит. по [1]) предложили для уменьшения потерь коньячного спирта покрывать торцы дубовых бочек специальной замазкой.

Из практики известно, что потери спирта в бочках из различной древесины дуба могут значительно колебаться. А. Д. Лашхи [11] связывает это с площадью крупных сосудов в древесине. Чем она выше, тем потери более значительны. Общий объем пор, по его данным, не влияет на величину потерь.

Из других физических свойств древесины, имеющих значение для коньячного производства, следует указать на коэффициент теплового (линейного) расширения. Вдоль волокон он весьма невелик (в 5–6 раз меньше, чем у железа и меди). Однако в поперечном направлении он у большинства пород в 12–15 раз больше, чем вдоль волокон, и в 2–3 раза больше, чем у железа и меди. Для древесины дуба коэффициент теплового (линейного) расширения вдоль волокон равен $6 \cdot 10^{-6}$, поперек – $40 \cdot 10^{-6}$, т. е. почти в 7 раз больше.

При резком повышении или понижении температуры воздуха в помещении, где хранятся бочки с коньячным спиртом, происходит неодинаковое расширение или уменьшение размеров клепок, бочка деформируется, и в ней образуются течи, вызывающие значительные потери спирта.

Химический состав древесины дуба

Химический состав древесины дуба значительно колеблется [85].

В среднем, он таков:

Основные компоненты	Содержание в древесине дуба, % к массе абсолютно сухой древесины
Целлюлоза	23–30
Гемицеллюлозы	15–30
Лигнин	17–23
Дубильные и фенольные вещества	2–10
Смолистые вещества	0,3–0,6

Это средний видовой состав дуба. Американский белый дуб содержит около 50% целлюлозы, 32% лигнина, а французские дубы (цит. по [19]) 40–45% целлюлозы, 20–35% гемицеллюлоз, 25–30% лигнина и 8–15% танидов.

Элементарный состав в среднем равен: С – 49,4, Н – 6,1 и О – 44,5%.

Одной из причин широкого применения дубовой тары в виноделии является относительно низкое содержание в ней смолистых веществ (0,3–0,6%) по сравнению с тарой, изготовленной из древесины других пород, например, сосны (3–8%). Кроме того, древесина дуба обладает повышенной плотностью и прочностью.

В зависимости от вида и места произрастания дуба его химический состав, а также физические свойства древесины изменяются, и это отражается впоследствии на качестве коньячных спиртов, выдерживаемых в бочках из разной клепки.

Так, например, во Франции дубовые бочки для коньячного производства из лимузинского и трокенского дуба ценятся гораздо выше, чем из версонского.

Д. М. Гаджиев исследовал в 1954 г. влияние места произрастания дуба и времени выдержки клепки на состав и качество коньячных спиртов. При этом оказалось, что в бочках из карабахского и казанского дуба, имеющих наибольшее количество лигнина и наименьшее танидов, коньячный спирт был более высокого качества, чем при выдержке в бочках из белорусского или ленкоранского дуба, которые содержали меньше лигнина и больше танидов.

Л. М. Джанполадян и Е. Л. Мнджоян исследовали дубы, произрастающие в Армении, в том числе *Q. macranthera*, *Q. iberica*, *Q. araxina*. Наилучшее качество при выдержке с коньячным спиртом дает древесина *Q. araxina*, характеризующаяся повышенным содержанием танидов и сравнительно низким – пентозанов.

А. Д. Лашхи [11] исследовал химический состав и физические свойства различных видов грузинских дубов, идущих на изготовление коньячных бочек. Автором было показано, что в бочках из *Q. macranthera* и *Q. iberica* с высоким содержанием лигнина и танидов и высоким общим объемом пор после 4 лет выдержки спирт получался значительно более высокого качества, чем в бочках из *Q. imeretina* и *Q. longipes* с низким содержанием лигнина, танидов и общим объемом пор.

Однако следует указать, что валовое содержание того или иного компонента в древесине еще не предопределяет его способность экстрагироваться коньячным спиртом. Все компоненты древесины имеют легко извлекаемые (легко гидролизуемые) и трудно извлекаемые (трудно гидролизуемые) формы.

Указанное выше деление является условным и относительным, так как при действии растворителей происходит разрушение стенок клеток, структурно-анатомические препятствия постепенно ослабевают и для экстракции становятся доступными новые части клеток.

Следует отметить, что хотя значение легко гидролизуемых фракций компонентов древесины дуба для виноделия, и особенно для коньячного производства, велико, специальных методов их определения еще почти не разработано.

Ниже мы рассмотрим химический состав и важнейшие свойства компонентов древесины дуба, имеющие значение при выдержке коньячных спиртов. **При этом имеется в виду, что на изготовление бочек идет древесина не моложе 80-летнего возраста.**

Лигнин

Лигнин согласно современным представлениям состоит главным образом из ароматических соединений, которые связаны между собой, а также с углеводами. По Браунсу [21], он может быть определен как таковой компонент древесины, который при нагревании с этанолом в присутствии каталитических количеств HCl дает смесь продуктов этанолиза – «кетон Гибберта».

Природный лигнин представляет собой разветвленный полимер с молекулярной массой около 7000–10000. Однако ряд препаратов лигнина, выделенных из древесины, обладал гораздо меньшей молекулярной массой – 400–700.

Окончательная формула строения лигнина еще не установлена. Однако известно, что основными звеньями ароматической части лигнина лиственных пород, в том числе и дуба, являются β -оксиконифериловый и 4-окси-3,5-диметоксикоричный (сирингиловый) спирты.

Фрейденберг предлагает формулу, представленную на рис. 3.3, которая не изображает структуру молекулы лигнина, а показывает лишь различные типы структурных звеньев, которые можно обнаружить в лигнине, а также пути их соединения между собой.

Структурное звено *A* содержит кониферилальдегидную группу и обуславливает цветные реакции лигнина. Звено *A* частично может быть заменено кониферилалкогольной группой. Со структурным звеном *B* звено *A* связано через эфирную связь между фенольной гидроксильной группой *A* и гидроксильной группой у β -углеродного атома *B*. Звенья *A* и *B* образуют основное структурное димерное соединение лигнина – α -гваяцилглицериновый β -конифериловый эфир, который, по Адлеру и Кратцлю, включает один из важных типов связей между структурными звеньями молекулы лигнина, и который, как будет более подробно показано в главе V, в ходе этанолиза и гидролиза дает различные мономерные вещества.

Звено *B*, связанное со звеном *C*, образует фенилкумарановое кольцо, найденное в лигнине. Впрочем, кумарановое кольцо может быть и открытым (изображено в верхней левой части рис. 3.3). Звено *C* соеди-

нено со звеном *D* через связь между углеродными атомами и образует таким образом бифенильные группы, встречающиеся в лигнине.

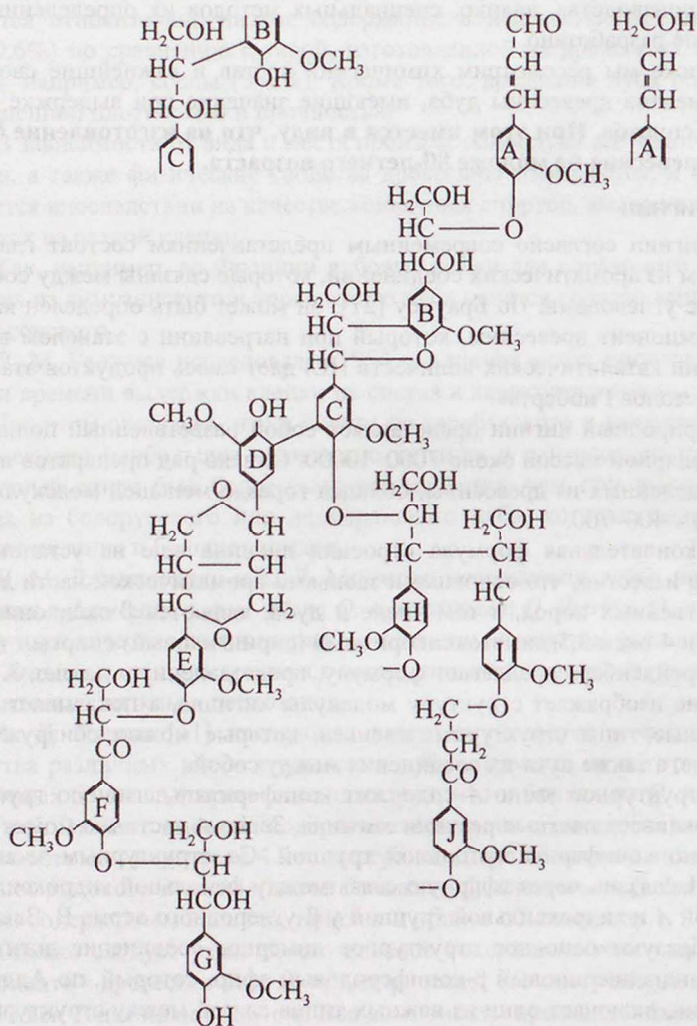


Рис. 3.3. Структурные звенья в лигнине

Структурные звенья *D* и *E* образуют структуру пинорезинола – димерного соединения, которое по предположению Фрейденберга имеется в лигнине. Звенья *F* и *G* связаны β -арильной связью, так же как звенья *A* и *B*. Структурные звенья *H* и *J* образуют боковую цепь в лигнинной

молекуле. Звено *J* содержит карбонильную группу у α - и метиленовую группу у β -углеродного атома.

В древесине лиственных пород структурные звенья лигнина содержат часть сиригингильных группировок, что несколько ограничивает возможность некоторых типов связей. По этой причине лигнин лиственных пород менее полимеризован, чем хвойных.

Основное количество лигнина в древесине находится в срединной пластинке (до 70–80%), гораздо меньшая часть во вторичной оболочке. К этому следует добавить, что в лигнине срединной пластинки содержится всегда больше метоксильных групп, чем в лигнине других частей клеточной стенки.

Только небольшая часть лигнина, извлекаемая нейтральными растворами, по-видимому, не связана химически с другими компонентами древесины. Основная часть лигнина как в срединной пластинке, так и во вторичной оболочке связана с углеводами, главным образом с гемицеллюлозами. При извлечении многими растворителями в раствор переходит фактически лигнино-углеводный комплекс. Это, в частности, доказано для диоксан-лигнина.

Что касается лигнина Браунса, то тут литературные данные противоречивы. Однако, по нашим данным, он также связан с углеводами (см. главу IV).

Лигнин обладает рядом характерных цветных реакций. Наиболее распространенная из них – это появление красно-фиолетовой окраски с флороглюцином в концентрированной соляной кислоте. Предполагают, что эта реакция в лигнине обусловлена группировками типа кониферилового альдегида. Лигнины лиственных пород дают реакцию Мейле (обработка перманганатом, соляной кислотой и аммиаком), выражающуюся в появлении красной окраски.

Лигнин дает синюю окраску с реактивом Брайтша (смесь хлорного железа и железосинеродистого калия) и реактивом Фолин-Дениса (с фосфорномолибденовой и ортофосфорной кислотами), оранжевую с реактивом Паули (диазотированной сульфаниловой кислотой) и рядом других реактивов.

Лигнин характеризуется сравнительно высоким содержанием углерода (58–65%), водорода в нем содержится 4,5–6,5%. Содержание метоксильных групп колеблется чаще всего от 13 до 22%. Причем у лиственных пород выше, чем у хвойных.

В. С. Хачидзе нашла, что в ряде препаратов дуба разных видов, произрастающих в Грузии, лигнин содержит углерода 59,5–60,9%, водорода 6,5–6,74%.

По данным Кудзина и Норда, препарат лигнина дуба, выделенный экстракцией 96%-ным спиртом при комнатной температуре с после-

дующим осаждением водой, содержал углерода 58,6%, водорода 5,3%; количество метоксильных групп 14,8%. По нашим данным, образец этанол-лигнина дуба имел водорода 5,97%, углерода 63,75%. А. Ф. Зайцева и Н. И. Никитин нашли в лигнине, перешедшем в раствор при 50- и 100-часовой водной экстракции опилок дуба, метоксильных групп 18%. Диоксан-лигнин дуба, по данным М. М. Чочиевой, содержал 22,3% метоксильных групп.

По нашим данным, лигниновый комплекс дубовой древесины, переходящий в спиртовой раствор крепостью 60% об., содержал в среднем 18% метоксильных групп [28]. Водонерастворимый лигнин, полученный нами в результате 12-месячного настаивания дубовых опилок с 96%-ным спиртом, имел метоксильных групп 14,62%. Этанол-лигнин дагестанского дуба содержал 14,60% метоксильных групп.

Лигнин содержит гидроксильные группы: примерно 0,4–2,0 на одну метоксильную группу. Количество карбонильных групп составляет около 0,1 на одну метоксильную группу. В их число входит группа кониферилового альдегида со свободной фенольной гидроксильной группой – менее 0,01; она же, но с этерифицированной гидроксильной группой – 0,03; фенольная 4-кетогваяциловая группа – 0,005–0,01; этерифицированная 4-кетогваяциловая группа – 0,05–0,06.

Адлер считает, что в природном лигнине имеется одна группа кониферилового альдегида на 40–60 метоксильных групп. Двойные связи, обнаруженные некоторыми исследователями в лигнине, принадлежат, по-видимому, главным образом этой группировке.

Наличие карбоксильных групп в лигнине пока еще твердо не доказано.

Спектры ультрафиолетового поглощения лигнинов дают обычно максимум поглощения или площадку в пределах 275–280 нм, причем у хвойных пород – при 280 нм, у лиственных – при 275 нм.

По нашим данным, максимум поглощения препарата этанол-лигнина дуба и лигнина Браунса, выделенного из дубовых опилок, находился при 273 нм (рис. 3.4).

По данным В. С. Хачидзе, дубовый лигнин имел максимум поглощения в ультрафиолетовом свете при 275 нм.

Известно, что вещества, имеющие фенольный гидроксил, находящийся в пара-положении к карбонильной группе или ненасыщенной связи, показывают в щелочной среде смещение максимума поглощения в сторону более длинных волн (батохромный эффект) с одновременным увеличением интенсивности поглощения. Этот сдвиг объясняется ионизацией фенольного гидроксила. Аулин-Эрдман (цит. по [21]) путем вычитания спектров поглощения вещества в нейтральной среде из соответствующего спектра в щелочной среде получила «дифференциаль-

ный» спектр ($\Delta\varepsilon$ -кривую), который оказался характерным для ряда фенольных соединений.

На рис. 3.4 приведены спектры препаратов лигнина дуба в щелочной среде и $\Delta\varepsilon$ -спектры.

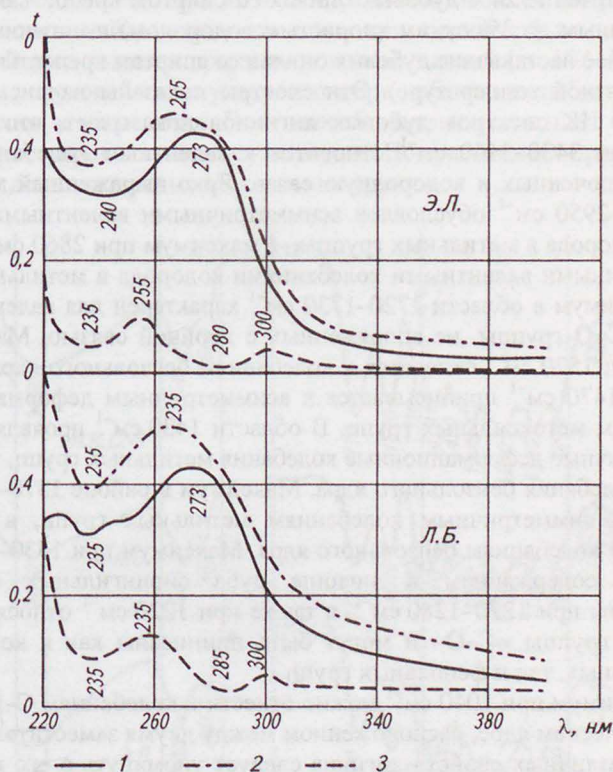


Рис. 3.4. Ультрафиолетовые спектры поглощения препаратов лигнина дуба:

Э.Л. – этанол-лигин; Л.Б. – лигин Браунса; 1 – спектр в нейтральном спирте; 2 – спектр в щелочном спирте; 3 – $\Delta\varepsilon$ -спектр

Из этих данных видно, что в щелочной среде появлялся максимум при 265 нм, а $\Delta\varepsilon$ -спектры имели максимумы при 255 и 300 нм.

Наличие максимума в $\Delta\varepsilon$ -спектре при 300 нм свидетельствует о том, что в лигнине дуба есть карбонильные группы, неконъюгированные с фенольной группой [21].

Спектры поглощения в инфракрасной области спектра смогли выявить ряд характерных функциональных групп и связей лигнина. Для

препарата лигнина дуба, выделенного путем экстракции этанолом, впервые ИК-спектр был приведен в 1951 г. Кудзиным и Нордом.

Нами на спектрофотометре UR-10 в таблетках из КВг также исследовались ИК-спектры этанол-лигнина дуба (этаноллиз проводился кипячением в течение 24 ч дубовых опилок со спиртом крепостью 96% об., подкисленным до 3% сухим хлористым водородом) и лигнина Браунса (12-месячное настаивание дубовых опилок со спиртом крепостью 96% об. при комнатной температуре). Эти спектры показаны на рис. 3.5. Расшифровка ИК спектров дубовых лигнинов показывает, что широкая полоса при $3430\text{--}3460\text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям ОН-групп, включенных в водородную связь. Ярко выраженный максимум при $2940\text{--}2950\text{ см}^{-1}$ обусловлен асимметричными валентными колебаниями водорода в метильных группах, а максимум при 2860 см^{-1} вызван симметричными валентными колебаниями водорода в метильных группах. Максимум в области $1720\text{--}1730\text{ см}^{-1}$ характерен для валентных колебаний С=О группы, не сопряженных с двойной связью. Максимумы при 1620 и 1520 см^{-1} относятся к колебаниям бензольного ядра. Максимум при 1470 см^{-1} приписывается к асимметричным деформационным колебаниям метоксильных групп. В области 1430 см^{-1} проявляются как асимметричные деформационные колебания метильных групп, так и скелетные колебания бензольного ядра. Максимум в районе $1370\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ относят к симметричным колебаниям метильных групп, а также к скелетным колебаниям бензольного ядра. Максимум при $1330\text{--}1340\text{ см}^{-1}$ связан с содержанием в лигнине дуба сирингильных структур. Максимумы при $1270\text{--}1280\text{ см}^{-1}$, а также при 1220 см^{-1} относятся к колебаниям группы =С—О— и могут быть приписаны как к колебаниям метоксильных, так и фенольных групп.

Максимум при 1040 см^{-1} можно отнести к колебаниям С—Н группы в ароматическом ядре, расположенном между двумя заместителями.

Из различных свойств лигнина следует упомянуть о его легкой по сравнению с целлюлозой и гемицеллюлозами окисляемостью. В частности, некоторые фракции лигнина окисляются перманганатом.

При мягком окислении лигнина дуба нитробензолом в щелочной среде Гиббертом (цит. по [21]) был выделен ванилин и сиреневый альдегид в отношении 1 : 3,3.

По данным М. М. Чочиевой, часть водорастворимой фракции диоксанлигнина дуба осаждается кожным порошком, как дубильные вещества. В опытах с диоксан-лигнином дуба М. М. Чочиевой было также показано, что он может восстанавливать Фелингову жидкость, т. е. лигнин является редуцирующим веществом.

Из методов выделения лигнина следует отметить метод получения «растворимого природного лигнина» по Бюркману, который заключает

ся в очень тонком размоле древесины в вибрационной мельнице в толуоле, где древесина не набухает, с последующей экстракцией диоксидом. В настоящее время считается, что препараты лигнина, выделенные по Бюркману, наиболее близки, хотя и не подобны природному лигнину. Весьма мягким методом выделения лигнина является экстракция опилок древесины нейтральным этанолом при комнатной температуре по Браунсу. Выход лигнина при этом довольно низкий (до 3%). Выделение лигнина в спиртовой среде усиливается при добавлении небольших количеств кислот и нагревании. Этот способ выделения лигнина называется этанолизом, а продукт – этанол-лигнином. По сравнению с природным он содержит дополнительные этоксильные группы.

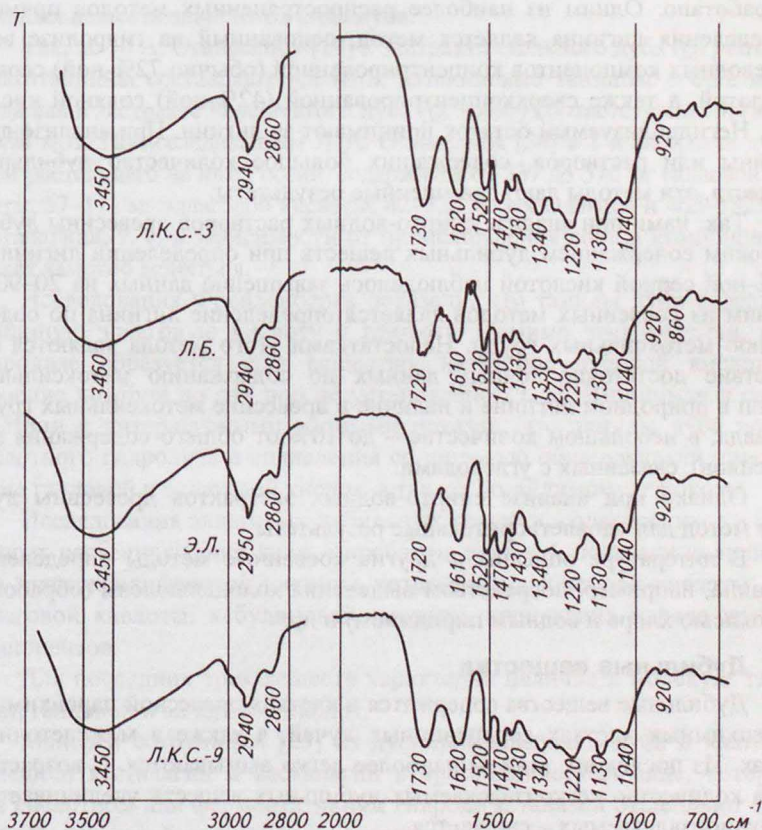


Рис. 3.5. Инфракрасные спектры поглощения препаратов лигнина дуба: Л.Б. – лигнин Браунса; Э.Л. – этанол-лигнин; Л.К.С.-3 – препарат лигнина 3-летнего коньячного спирта; Л.К.С.-9 – препарат лигнина 9-летнего коньячного спирта

Весьма мягким способом выделения лигнина является нагревание опилок с диоксаном, содержащим небольшие количества кислоты. В результате образуется диоксан-лигнин.

Кроме того, лигнин может быть выделен при нагревании с фенолами, некоторыми кислотами, различными спиртами, щелочными реактивами, бисульфитом, гидротропными растворителями, мягким гидрированием и другими методами [21]. Извлечение лигнина при обработке древесины дуба кислотами и щелочами подробно описано в главе VI, извлечение коньячным спиртом – в главе V.

Хотя по лигнину ведется большое количество исследований, удовлетворительного количественного метода его определения до сих пор не разработано. Одним из наиболее распространенных методов прямого определения лигнина является метод, основанный на гидролизе всех углеводных компонентов концентрированной (обычно 72%-ной) серной кислотой, а также сверхконцентрированной (42%-ной) соляной кислотой. Негидролизуемый остаток принимают за лигнин. При анализе древесины или растворов, содержащих большое количество дубильных веществ, эти методы дают завышенные результаты.

Так, нами при анализе спирто-водных растворов древесины дуба с высоким содержанием дубильных веществ при определении лигнина с 64%-ной серной кислотой наблюдалось завышение данных на 20–90%. Одним из косвенных методов является определение лигнина по содержанию метоксильных групп. Недостатками этого метода являются отсутствие достаточно точных данных по содержанию метоксильных групп в природном лигнине и наличие в древесине метоксильных групп (правда, в небольшом количестве – до 10% от общего содержания метоксидов), связанных с углеводами.

Однако при анализе спирто-водных экстрактов древесины дуба этот метод дал удовлетворительные результаты.

В литературе описаны и другие косвенные методы определения лигнина, например, посредством выделения холоцеллюлозы (обработка двуокисью хлора и водным пиридином) и др.

Дубильные вещества

Дубильные вещества содержатся в клетках древесной паренхимы и паренхимных клетках сердцевинных лучей, а также в межклеточных ходах. Из последних таниды наиболее легко вымываются. С возрастом дуба количество легкоизвлекаемых дубильных веществ увеличивается, а трудноизвлекаемых – снижается.

Таниды являются наиболее легкоизвлекаемым компонентом древесины дуба. Значительная часть их может быть удалена даже при обработке древесины водой (лучше горячей). Извлечение их усиливается

при подкислении и особенно при подщелачивании. Водно-спиртовые растворы извлекают максимальное количество танидов дуба при содержании спирта 45–55% об. Подробнее об извлечении дубильных веществ кислотами и щелочами см. главу IV, а коньячным спиртом – главу V.

Дубильные вещества древесины дуба, несмотря на усилия многих химиков, исследованы еще недостаточно. До сих пор нет еще точного представления об их строении. Известно, что они относятся к типу конденсированных эллаговых дубильных веществ. По В. Майеру [22], это вещества типа касталагина и вескалагина. Эти вещества представляют около 50% эллаготанина дуба [23]. Примерно 10% составляют дубильные вещества на основе катехинов. Содержание различных форм дубильных веществ зависит от вида дуба.

Так, по Л. А. Оганесянцу [19] в экстракте скального дуба (*Q. petraea*) эллаготанины составляют 6,8 мг/л, катехиновые таннины – 0,52 мг/л, тогда как в экстракте черешчатого дуба (*Q. robur*) соответственно 9,4 мг/г и 0,94 мг/г. По исследованиям Л. А. Оганесянца [24] в 1 л экстракта дуба, произрастающего на юге России, содержится от 337 до 576 мг галловой кислоты, 57–111 мг эллаговой кислоты, 42–320 мг вескалагина и 463–1823 мг касталагина, т. е. в зависимости от происхождения состав компонентов может заметно меняться.

Исследования Фрейденберга показали, что таниды дуба содержат связанную эллаговую кислоту и глюкозу. Помимо этих веществ, при гидролизе образуется еще вещество, названное дубовой кислотой, строение которой до сих пор не установлено. Э. М. Шприцман в соответствии с литературными данными показал, что таниды дуба после кислотного гидролиза и сплавления со щелочью обнаруживали присутствие галловой и эллаговой кислот, а также, по-видимому, глюкозы.

Исследования эллаговых дубильных веществ, содержащихся в различных растениях (диви-диви, миробалан, каштан), показали наличие в них гексаоксидифеновой кислоты, тетрагаллоилэллаговой кислоты, хебулаговой кислоты, хебулиновой кислоты, корилагина и ряда других компонентов.

Для последних трех веществ характерно наличие в молекуле глюкозы, галловой и эллаговой кислот.

Майер и сотрудники [25] из дубильных веществ дуба и каштана выделили касталагин и вескалагин в кристаллическом виде, которые при кислотном или ферментативном гидролизе таназой отщепляют около 25% эллаговой кислоты с образованием касталина и вескалина. По данным Пуеч [23], эти соединения дают около 60% эллаговой кислоты, содержащейся в древесине.

Элементарный состав танидов дуба, по нашим данным, следующий: С = 41,43, Н = 4,08, О = 54,49 при 0,5%-ном содержании метоксильных групп.

Таниды дуба, по нашим данным, содержат около 25% пирогалло-вых гидроксильных групп и не содержат пирокатехиновых и флороглюциновых гидроксильных групп.

Дубильные вещества дуба характеризуются кислыми свойствами. 1%-ный экстракт древесины дуба имеет рН 3,36. По нашим данным, 1%-ный очищенный 3-кратным переосаждением свинцом препарат дубильных веществ дуба имел рН 2,5 (определен со стеклянным электродом).

Нами было произведено потенциметрическое титрование 1% и 0,1%-ных растворов препаратов танидов дуба. Из этого следует, что таниды дуба являются довольно кислыми соединениями, близкими к уксусной кислоте. Их константа диссоциации порядка 10^{-5} и точка нейтрализации около рН 8. Эквивалентная масса танидов дуба, определенная по карбоксильной группе, равна 250–300. На нейтрализацию 1 г танидов дуба идет примерно 40–45 мл 0,1 н NaOH. По данным Э. М. Шприцмана [149], на 1 г танидов дуба идет около 38 мл 0,1 н NaOH, по Фрейденбергу – 22–25 мл (цит. по [26]). По-видимому, подобное отличие обусловлено различными методами выделения танидов.

Исследование ультрафиолетового спектра поглощения танидов дуба, проведенное Э. М. Шприцманом, показывает, что в отличие от других танидов они не обладают максимумом поглощения при 280 нм. Нами также снимался УФ-спектр очищенного препарата дубильных веществ в нейтральном этаноле (см. рис. 4.7). Как видно из этих данных, в нейтральной среде таниды дуба обладают максимумом поглощения при 225 нм и не имеют максимума поглощения при 280 нм. Известно, максимумом при 270–300 нм обладают ароматические альдегиды и кетоны. Отсюда следует, что в танидах дуба подобных групп нет.

В щелочной среде (рис. 4.7), наблюдалась площадка при 350 нм; Δε-спектр имел максимум при 365 нм, что свидетельствует о наличии фенольного гидроксила, сопряженного с карбонильной группой.

Таниды дуба обладают характерным поглощением в инфракрасной области спектра. Нами на спектрофотометре UR-10 был получен ИК-спектр очищенного препарата дубильных веществ дуба (рис. 3.6). Расшифровка спектра показывает, что широкая полоса при 3400 см^{-1} относится к валентным колебаниям OH групп, включенным в водородную связь. Максимум при 1740 см^{-1} характерен для валентных колебаний C=O группы, в том числе в карбоксильной и сложноэфирной группе. Сильный максимум при 1620 см^{-1} и слабый при 1520 см^{-1} относятся к колебаниям бензольного ядра. Максимум при 1450 см^{-1} обусловлен

скелетными колебаниями бензольного ядра. Максимум при 1330 см^{-1} обусловлен 1, 2, 3, 5 замещениями бензольного ядра. Максимум при 1210 см^{-1} относится к колебаниям $=\text{C}-\text{O}$ -групп и может быть обусловлен наличием фенольных групп. Максимум при 1050 см^{-1} можно отнести к колебаниям $\text{C}-\text{H}$ группы, расположенной между двумя заместителями. Препарат танидов дуба исследовался нами также методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на спектрометре «Hitachi» в дейтероацетоне. ЯМР-спектр препарата изображен на рис. 3.7. При расшифровке этого спектра обнаружено большое количество протонов фенольных гидроксидов – сильный пик при 5,50 м. д., протонов бензольного ядра – пики при 7,50 и 6,80 м. д. Кроме того, в препарате обнаружена слабая протонная активность, соответствующая метоксильным группам, – пик при 3,80 м. д., и метильным группам – пик при 1,25 м. д. Возможно, что эта активность обусловлена примесью лигнина. Слабый пик при 3,00 м. д. может быть отнесен к алифатическим гидроксидам, принадлежащим к сахарам, которые всегда сопутствуют танидам.

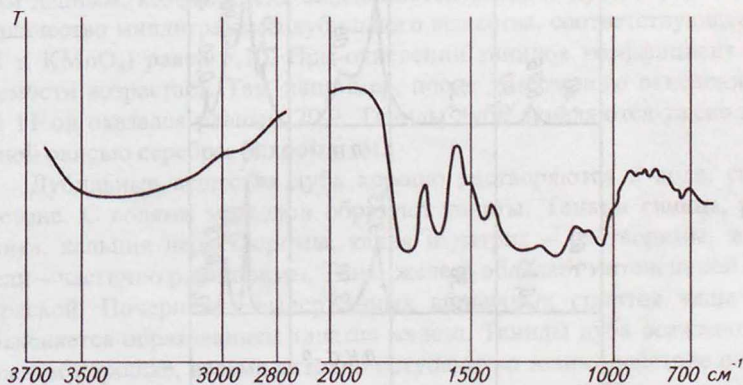


Рис. 3.6. Инфракрасный спектр поглощения препарата танидов дуба

В ЯМР-спектре препарата дубильных веществ протонная активность, соответствующая карбоксильной группе, не обнаружена, хотя из данных химического анализа и ПК-спектроскопии она должна быть. По-видимому, протон гидроксильной группы может обмениваться с протоном близлежащего фенольного гидроксидов и на спектрограмме проявляется вместе с протоном фенольной гидроксильной группы (при 5,50 м. д.).

Выше было показано, что дубильные вещества дуба содержат 25% пирогалловых гидроксильных групп. Если предположить, что одно бензольное кольцо содержит также карбоксильную группу, то из соотношения протонной активности в препарате танидов дуба можно сделать

вывод, что на 4 протона фенольных и гидроксильных групп, находящихся в одном кольце, приходится примерно 0,4 протона бензольного кольца, 0,6 протонов метоксильных групп (0,2 метоксильные группы) и 0,3 протона алифатических гидроксидов.

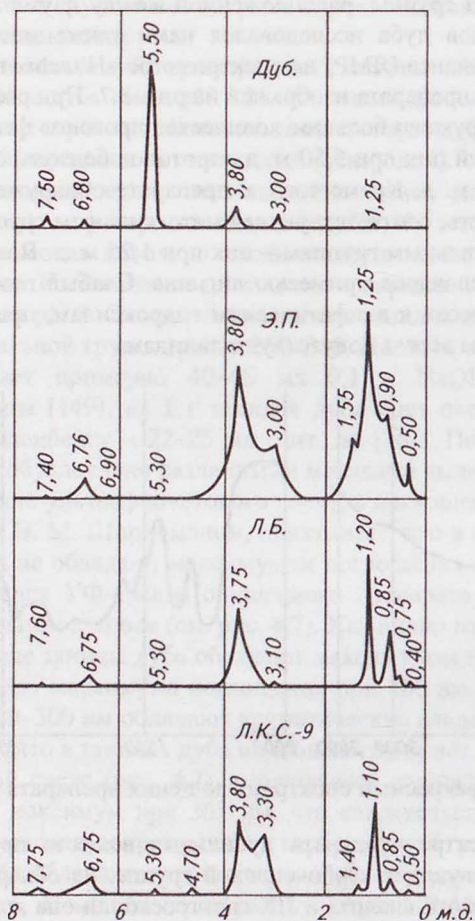


Рис. 3.7. ЯМР-спектры препаратов танидов и лигнина дуба:

Дуб. – дубильные вещества; Л.Б. – лигнин Браунса; Э.Л. – этанол-лигнин; Л.К.С.-9 – лигнин коньячного спирта 9-летней выдержки

Обращает на себя внимание небольшое количество свободных протонов бензольного ядра, что позволяет сделать вывод о сравнительно высокой степени конденсации молекулы танидов. Таким образом, из

данных УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии следует, что таниды дуба представляют собой ароматический полимер, содержащий гидроксильные и карбоксильные группы. Этот полимер включает в себя трудноотделяемые примеси лигнина и сахаров, что значительно затрудняет его изучение. Таниды дуба обладают рядом цветных реакций. С FeCl_3 они дают синее окрашивание. С реактивом Фолин-Дениса (с фосфорномолибденовой и ортофосфорной кислотами) они образуют интенсивную синюю окраску, с реактивом Паули (диазотированной сульфаниловой кислотой) – желтую.

Таниды дуба восстанавливают фелингову жидкость, поэтому их осаждают при определении сахаров в коньячных спиртах. Из других характерных свойств следует отметить легкую окисляемость танидов дуба кислородом воздуха и другими окислительными агентами. Скорость окисления кислородом воздуха сильно возрастает с увеличением рН, особенно после рН 4. При окислении окраска растворов танидов сильно темнеет. Таниды дуба легко окисляются перманганатом. По нашим данным, коэффициент окисляемости танидов дуба перманганатом (количество миллиграммов дубильного вещества, соответствующее 1 мл 0,1 н KMnO_4) равен 5,10. При окислении танидов коэффициент окисляемости возрастает. Так, например, после 3-месячного окисления при рН 11 он оказался равным 20,9. Таниды дуба окисляются также аммиачной окисью серебра, бихроматом.

Дубильные вещества дуба хорошо растворяются в воде, спирте, ацетоне. С солями металлов образуют танаты. Танаты свинца, ртути, цинка, кальция нерастворимы, калия и натрия – растворимы, железа, меди – частично растворимы. Танат железа обладает интенсивной синей окраской. Почернение выдержанных коньячных спиртов чаще всего объясняется образованием танатов железа. Таниды дуба осаждаются на кожном порошке, весьма активно вступают во взаимодействие с белками. Наиболее изучено осаждение танидов желатиной. Показано, что при взаимодействии с желатиной осаждаемость танидов зависит от их молекулярной массы. Сначала осаждаются более высокомолекулярные таниды и затем дубильные вещества с меньшей молекулярной массой. Интенсивность окраски танидов в видимой части спектра значительно зависит от рН – с возрастанием рН она увеличивается. Если не произошло заметного окисления, то эта окраска обратима, т. е. при подкислении до первоначального рН интенсивность окраски восстанавливается.

Из методов определения танидов дуба наиболее известен АОАС – официальный метод, основанный на реагенте Фолин-Дениса [27], распространены – определение с кожным порошком [28] и определение путем окисления перманганатом (метод Левенталя). Нами было показа-

но, что вместо угля (по Нейбауеру) при анализе танидов дуба лучше использовать несколько видоизмененный реактив Герлеса [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и NaOH], который более полно осаждает таниды. В последнее время распространились гидролизные методы с выделением эллаговой кислоты или касталагина. Но все эти методы дают между собой значительные расхождения [29]. Поэтому каждый исследователь выбирает метод, отвечающий его задаче.

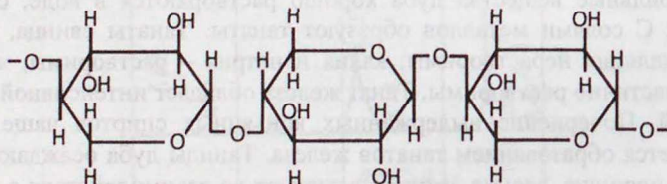
Таниды дуба обладают, как и многие другие полифенолы с пирогалловым расположением гидроксиллов, горьким вкусом, который при окислении исчезает.

К танидам дуба относят небольшие количества связанных фенольных кислот – коричной, бензойной, сиреневой, *p*-оксибензойной, *n*-кумаровой [31].

Гемицеллюлозы

Под гемицеллюлозами в настоящее время подразумевается углеводный комплекс древесины, куда входят пентозаны, гексозаны и полиурониды.

В древесине дуба гемицеллюлозы представлены главным образом пентозанами (до 23% от массы древесины). Основную массу пентозанов составляет ксилан – цепочка остатков α -ксилопиранозы, связанная β -связью между 1 и 4 углеродными атомами.



Из пентозанов в дубе найден также арабан – 0,4–2% от массы древесины, представляющий цепочку *L*-арабофуранозы, соединенную α -гликозидной связью между 1–3 и 1–5 углеродами.

Из гексозанов в дубе обнаружен галактан в количестве 0,3–1,3% от массы древесины. Кроме того, имеются указания [30] на наличие в древесине дуба глюкана (до 10%), дающего при гидролизе глюкозу. Другие исследователи относят эту фракцию углеводов к легко гидролизуемой части целлюлозы.

Имеются также сведения о наличии в древесине дуба крахмала – до 1,3% от ее массы, найдены также метилпентозаны в количестве от 0,35 до 0,5% от массы древесины.

Полиурониды в древесине дуба составляют до 5%. Они представлены, как показали в 1957 г. А. Ф. Зайцева и Н. И. Никитин, глюкуроновой кислотой.

Пентозаны в древесине связаны с уроновыми кислотами. В древесине дуба на 1 молекулу уроновой кислоты (глюкуроновой) приходится от 4 до 6 молекул ксилозы.

Установлена также связь гемицеллюлоз с лигнином.

Молекулярная масса гемицеллюлоз колеблется от 1500 до 2300 и более.

Важнейшим свойством гемицеллюлоз, отличающим их от других веществ углеводного характера (целлюлозы), является легкая способность гидролизываться под действием различных кислот и щелочей.

В этом отношении гемицеллюлозы делят на легко гидролизываемые, способные извлекаться при действии слабых (0,5–2,5%) минеральных кислот, и трудно гидролизываемые, которые извлекаются концентрированными (до 80%) минеральными кислотами. В древесине дуба обе эти фракции представлены примерно равными количествами.

Гидролиз гемицеллюлоз протекает сравнительно легко и в присутствии таких слабых кислот, как уксусная. Даже при водном гидролизе древесины дуба без применения каких-либо дополнительных катализаторов происходит заметный гидролиз гемицеллюлоз.

Этот процесс протекает в две стадии. Сначала гидролизываемые полисахариды растворяются и переходят в декстрины, а лишь затем декстрины гидролизуются до моносахаров.

Целлюлоза

По современным представлениям, целлюлоза состоит из длинных цепей молекул, образуемых повторяющимися двумя β -D-глюкозными остатками, связанными между 1 и 4 углеродами.

Молекулярная масса целлюлозы в зависимости от происхождения и может колебаться от 75 000 до 6 000 000.

Молекулы целлюлозы соединяются между собой глюкозидными или сложноэфирными и водородными связями.

Целлюлоза из всех компонентов древесины является наиболее инертной. Для ее расщепления до глюкозы необходимо применить высокие температуры и сильные минеральные кислоты.

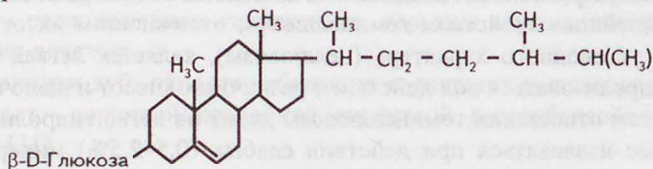
Смолистые, зольные и другие вещества

О составе смолистых веществ дуба еще ничего неизвестно. По аналогии с исследованием смолистых веществ других лиственных пород можно предположить, что в их состав входят жирные алифатические кислоты (как насыщенные, так и ненасыщенные), терпены и жиры; смоляных кислот в лиственных породах не обнаружено.

По-видимому, смолистые вещества связаны с дубильными по месту их локализации, так как при различных приемах, связанных с удалением дубильных веществ (водой, паром, содой, кислотой), наблюдается исчезновение смолистых тонов.

В виноделии и в коньячном производстве они нежелательны.

Браус и сотрудники в древесине дуба обнаружили β -D-гликозид ситостерола (ситостеролин или фитостеролин) в количестве 0,0007% от массы древесины.



Этот гликозид считается ответственным за помутнение виски даже после тщательной фильтрации через угольный фильтр.

Кроме того, в древесине обнаружено 2–3% легкоотщепляемой уксусной кислоты и заметные количества молочной кислоты.

В дубовых экстрактах всегда имеются полифенолы типа галловой кислоты (до 10% от количества дубильных веществ) и соединения типа эвгенола и β -метил- γ -окталактона, обладающие специфическим ароматом [19].

Весьма интересны обнаруженные в древесине дуба тритерпены (см. рис. 3.8). Их содержание в коньячном спирте зависит от возраста – времени выдержки (и крепости) [154]. При выдержке 2-летнего хранения в новых бочках (крепость 55–60 об.%) максимум тритерпенов-1 наблюдается после 8–12 лет выдержки в бочках, тритерпенов-4 – после 4–9 лет (см. табл. 3.1).

Содержание тритерпенов зависит от вида и места происхождения древесины (табл. 3.1).

В общем, это новая проблема, которая должна быть исследована с точки зрения влияния на букет и вкус бренди.

В древесине дуба содержатся азотистые вещества (белки и аминокислоты), которые входят главным образом в состав клеточного сока и протоплазмы. Однако их количество очень невелико – до 1,28%, считая на азот.

В срединной пластинке обнаруживается небольшое количество пектина. В листовых породах пектина обычно меньше – 1% от массы абсолютно сухой древесины. В древесине некоторые исследователи нашли небольшое количество крахмала. Другие исследователи относят эту фракцию к гексозанам. Зола составляет от 0,3 до 1% от массы абсолютно сухой древесины. Так, для одного из образцов древесины дуба зола составила 0,51%, при этом состав золы в% был следующий: K_2O – 0,05, Na_2O – 0,02, MgO – 0,02, CaO – 0,37, P_2O_5 – 0,03, SO_3 – 0,01, SiO_2 – 0,01.

По другим данным, зола древесины дуба содержит зольные элементы в следующих соотношениях: K_2O – 22–26% от общей суммы, Na_2O – 9–11%, CaO – 18–19%, MgO – 6–7%, SO_3 – 4–8%, Cl – 2%, P_2O_5 – 2–4%, SiO_2 – 2–4%, CO_2 – 19–25% [1].

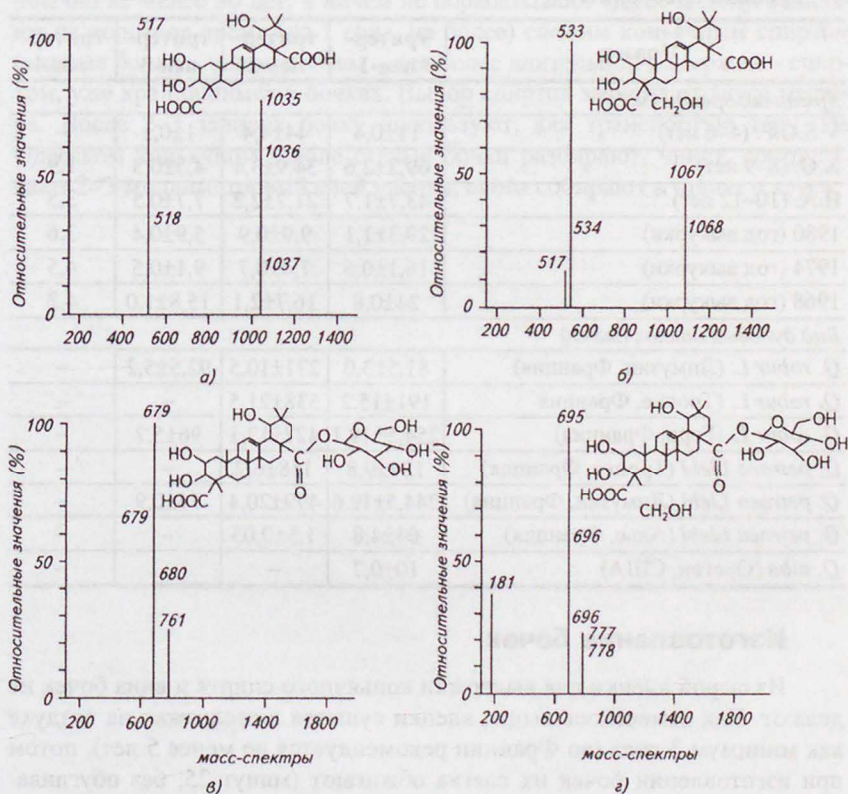


Рис. 3.8. Масс-спектры m/z:

а – тритерпен-1; б – тритерпен-2; в – тритерпен-3; г – тритерпен-4

Микробиологический состав клепки

Дубовые клепки перед использованием сушатся на воздухе в штабелях не меньше 3 лет. Это позволяет избежать появления горечи в молодых коньячных спиртах, выдержанных в новых бочках. При таком хранении поверхность клепки засевается микроорганизмами, видовой состав которых зависит, по данным Оганесянца Л. А. [19], от микробиоты почвы. В основном это микромицеты родов *Trichoderma*, *Aspergillus*,

Penicillium и *Alternaria*. К сожалению, механизм действия микроорганизмов на клепку еще не объяснен.

3.1. Содержание тритерпенов 1–4 в бренди Арманьяк и экстрактах дубовой древесины

Образец	тритер- пен-1	тритер- пен-2	тритер- пен-3	тритер- пен-4
<i>Арманьяк бренди (мг/л)</i>				
V.S.O.P. (4–6 лет)	11±0,4	44±4,4	1±0,1	–
X.O. (8–9 лет)	69,2±2,6	34,9±3,4	4,5±0,3	1,9
H.A. (10–12 лет)	43,7±1,7	21,7±2,2	7,7±0,5	3,5
1980 (год выкурки)	29,3±1,1	9,9±0,9	5,9±0,4	3,6
1974 (год выкурки)	16,1±0,6	7,4±0,7	9,1±0,5	4,5
1968 (год выкурки)	24±0,8	16,7±2,1	15,8±1,0	4,2
<i>Вид дубовых опилок (мг/кг)</i>				
<i>Q. robur</i> L. (Лимузин, Франция)	81,5±3,0	271±10,5	92,5±5,2	–
<i>Q. robur</i> L. (Тронке, Франция)	191±15,2	538±21,5	–	–
<i>Q. robur</i> L. (Герц, Франция)	254,5±19,1	427±17,1	96±5,7	–
<i>Q. petraea</i> Liebl (Тронке, Франция)	124±9,8	158±6,2	–	–
<i>Q. petraea</i> Liebl (Лимузин, Франция)	244,5±19,6	499±20,4	14±0,9	–
<i>Q. petraea</i> Liebl (Алье, Франция)	64±4,8	1,5±0,05	–	–
<i>Q. alba</i> (Орегон, США)	10±0,7	–	–	–

Изготовление бочек

Из сырой клепки для выдержки коньячного спирта и вина бочек не делают. Как отмечалось выше, клепки сушатся в стеллажах на воздухе как минимум 3 года (во Франции рекомендуется не менее 5 лет), потом при изготовлении бочек их слегка обжигают (минут 25, без обугливания, только для размягчения древесины при стягивании канатом) на небольшом костре или на газовой горелке. Наиболее заметным изменениям подвергаются слои клепки, глубиной 2–5 мм – несколько снижается содержание ванилина, эвгенола, β-метил-γ-окталактона, а также эллаговых и катехиновых танидов, по сравнению с более глубокими слоями [31]. Установлено, что при воздушной сушке клепки часть лигнина медленно окисляется до образования ванилина, эвгенола и сиреневого альдегида, полифенолы (эллаготанины и катехиновые танины) частично окисляются. Эти процессы близки к естественному созреванию коньячных спиртов в бочках, но значение их для формирования качества коньячных спиртов еще окончательно не выяснено. Очевидно, длительная

воздушная сушка клепок для изготовления коньячных бочек совершенно необходима, а изготовление бочек из свежей невыдержанной древесины недопустимо.

Во Франции новые бочки делают из древесины, возраст которой обычно не менее 80 лет, и ничем не обрабатывают (даже водой). Заливают на короткое время (до 1 года, не более) свежим коньячным спиртом (винные бочки – вином), затем – для более длительной выдержки – спиртом, уже хранившимся в бочках. Выбор спиртов зависит от вкуса мастера. После 2–3 заливок бочку используют, как транспортную тару. На Одесском коньячном заводе старые бочки разбирают, чинят, состругивают 2–3-миллиметровый слой клепок, снова собирают и ставят в яруса.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КОНЬЯЧНЫХ СПИРТОВ И КОНЬЯКОВ

Для удобства рассмотрения химического состава коньячных спиртов их компоненты обычно разбивают на две группы – летучие и нелетучие. Это разделение весьма условно, так как летучесть компонентов зависит от температуры и давления, а главное – не отражает различия в химическом составе.

Более правильным было бы разделение компонентов коньячного спирта на вещества, перешедшие в него при перегонке, и вещества, образовавшиеся при выдержке в дубовых бочках. В этом случае компоненты коньячного спирта можно сгруппировать по принципу близости химического строения, что облегчает рассмотрение их свойств.

Однако эта классификация также несколько условна, так как ряд компонентов – уксусная и молочная кислоты, некоторые альдегиды, например, фурфурол, ряд металлов (Cu, Fe) и др. – могут перейти в спирт как при перегонке, так и образоваться из древесины.

Мы решили придерживаться последней системы классификации. При этом вещества, перешедшие в спирт при перегонке, будут рассматриваться вместе с летучими веществами, а вещества, образовавшиеся при выдержке, – с нелетучими.

В спорных случаях учитывали как действительную летучесть компонентов, так и основной источник их образования в коньячных спиртах. Поэтому уксусная кислота будет рассматриваться среди компонентов, перешедших при перегонке, а металлы и фурфурол – среди нелетучих веществ.

Летучие вещества

Главными компонентами коньячного спирта являются этиловый спирт и вода. Остальные вещества могут рассматриваться как примеси к этим двум основным компонентам. Высококачественный коньячный спирт должен содержать определенный минимум летучих примесей. В противном случае он считается ректифицированным. С другой стороны, чрезмерно большое количество летучих примесей также ухудшает его качество. По данным Валюженич, коньячный спирт должен выдерживать пробу Савалья (потемнение окраски от добавления серной кислоты) от 10:4 до 10:6.

Ю. М. Старков и Р. И. Малышева [38] приводят составленную по литературным данным сводную таблицу анализа ряда коньяков: французских (район Шаранты, 20 образцов в возрасте от 3 до 50 лет), калифорнийских (114 образцов в возрасте от 1 до 5 лет) и греческих (в возрасте от 4 до 25 лет) (табл. 4.1).

4.1. Химический состав коньяков различных стран

Коньяки	Количество спирта, % об.	Содержание, мг/100 мл а. а.						
		титруемых кислот	летучих кислот	сложных эфиров	высших спиртов	экстракта	альдегидов	фурфурола
Французские								
минимум	39,4	26,0	21,0	36,1	89,8	624,0	6,3	1,0
максимум	44,1	110,4	72,0	58,1	127,0	1368,0	14,0	3,0
среднее	42,3	51,5	34,2	44,3	103,9	975,0	8,6	1,3
Калифорнийские								
минимум	44,4	21,6	19,2	17,6	14,1	62,0	2,3	0,18
максимум	50,6	86,4	64,8	77,4	126,7	338,0	14,0	4,0
среднее	46,1	57,0	47,2	48,5	85,9	155,7	7,9	0,48
Греческие								
минимум	40,5	21,6	6,0	7,9	10,6	198,0	4,0	следы
максимум	47,0	103,2	79,0	79,0	121,4	4040,0	23,6	2,4
среднее	44,5	51,9	33,7	40,5	58,0	1651,0	13,8	1,0

Как видно из табл. 4.1, содержание примесей, исключая экстракт, составляет менее 1%, однако исследованные коньяки значительно отличались по своему качеству.

И. М. Скурихин приводит сравнительные данные по содержанию летучих компонентов в отечественных и зарубежных коньяках (табл. 4.2).

Из данных табл. 4.2 видно, что колебания содержания соединений той или иной группы в образцах одного и того же типа более значительны, чем между средними значениями содержания тех же групп в коньяках различных типов. Таким образом, обычно применяемые методы группового анализа не могут дать представления о качестве коньяков.

Б. В. Липис и сотр. методом газо-жидкостной хроматографии определили в 1967 г. содержание отдельных относительно легкокипящих компонентов из состава высших спиртов, кислот, эфиров и альдегидов в

коньячных спиртах разного возраста и происхождения. Однако авторы не смогли выявить какой-либо зависимости между органолептической оценкой и содержанием тех или иных соединений в коньячных спиртах.

4.2. Содержание летучих компонентов в коньячных спиртах

Коньячные спирты	Летучие кислоты		Альдегиды	
	мг/л	г/100 мл а. а.	мг/л	мг/100 мл а. а.
Отечественные по Валюженич (цит. по Маслову)	–	12,4–90,3		5,1–56,2
молдавские по Кройтору	271–462	–	80–764	–
молдавские по Малтабару	–	19,6–49,2	–	8,46–28,3
грузинские по Сирбиладзе	160–430	–	26–138	–
армянские по Джанполадяну и Петросян	370–840	–	55–143	–
Зарубежные				
французские по Валеру	–	21,0–72,0	–	6,3–14,0
французские по Равазу	–	36,3–205,3	–	9,3 – 50
итальянские по Тамбурины	–	5–137	–	8–50

Продолжение таблицы 4.2

Коньячные спирты	Эфиры		Фурфурол		Высшие спирты	
	мг/л	мг/100 мл а. а.	мг/л	мг/100 мл а. а.	мг/л	мг/100 мл а. а.
Отечественные по Валюженич (цит. по Маслову)		39,6–218,6		0,0–2,7	–	203,3–507,5
молдавские по Кройтору	465–538		–		1073–4761	
молдавские по Малтабару		72–107		0,7–2,88	–	151–315
грузинские по Сирбиладзе	232–742		0–1,8			
армянские по Джанполадяну и Петросян	–			0,17–1,43	1300–2500	
Зарубежные						
французские по Валеру	–	36,1–58,1	–	1,0–3,0	–	89,8–127,0
французские по Равазу	–	116,3–190,4	–	1,26–2,10	–	123,7–186,9
итальянские по Тамбурины	–	63–116,5	–	0,0–1,4	–	165–535

В связи с этим весьма интересны исследования И. А. Егорова и А. К. Родопуло [32]. Эти авторы при помощи газовой хроматографии идентифицировали в коньячных спиртах ряд высших спиртов (изопропанол, н-пропанол, изобутанол, изопентанол, н-пентанол, н-гексанол, н-гептанол), эфиров (этилформиат, этилацетат, этилпропионат, этилизобутират, этилизовалерианат, этилкапронат, этилкаприлат, изобутилизобутират, изобутилизовалерианат, изоамилацетат, изоамилизобутират, изоамилкапронат) и кислот (муравьиная, уксусная, пропионовая, изомастная, изовалериановая, капроновая и каприловая).

Фланзи и Журе [33] исследовали методом газовой хроматографии коньячные спирты из Арманьяка разных лет выдержки и полученные из различных сортов винограда. Основную часть высших спиртов составлял изоамиловый спирт – 72–91%, затем изобутиловый – 8–27%, пропиловый – 0,3–1,6% и в следах – бутанол-2. Эфиры делились на легкокипящие и высококипящие. Из первой группы в наибольших количествах присутствовали этилацетат (совместно с ацеталем) – 40–93% и изоамилацетат – 1,2–53,8%. Кроме того, найдены небольшие количества этилпропионата – 1,2–7,8%. Из высококипящих эфиров идентифицированы этилкаприлат – 25–57%, затем этилкаприлат – 7,4–15,4%, этилэнантат – 0,8–6,8%.

В качестве примера сравнительно полного анализа коньячного спирта можно привести следующие данные Ордоно (табл. 4.3).

4.3. Результаты анализа французского коньячного спирта крепостью 50% об., выдержанного 25 лет

Компоненты	Количество, г/100 л	Компоненты	Количество, г/100 л
Уксусный альдегид	9	Спирты	
Уксусноэтиловый эфир	35	н-пропиловый	40,0
Эфиры пропионовой, масляной и капроновой кислот с пропиловым и бутиловым спиртами	3	н-бутиловый	218,6
		амиловый	83,8
		гексиловый	0,6
		гептиловый	1,05
Эфиры кислот каприловой пеларгоновой каприновой лауриновой миристиновой	0,85 3,50 4,45 2,60 1,0	Кислоты	
		уксусная	51
		пропионовая	21
		масляная	81
		энантовая	4

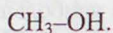
Таким образом, ближайшей задачей является установление значения каждого компонента, входящего в состав той или иной группы ве-

ществ коньячного спирта. На основании этих сведений можно было бы разработать технологические режимы с наилучшим соотношением компонентов, влияющих на качество коньяка.

Спирты

В коньячных спиртах, помимо этилового спирта, обнаружено заметное количество других алифатических спиртов.

Метиловый спирт (метанол) – CH_4O ; молекулярная масса 32,04; $\rho_4^{20} = 0,7913$; $n_D^{15} = 1,3305$, температура плавления $-97,7$ °С; температура кипения $64,7$ ° С. Бесцветная жидкость, в чистом виде по запаху напоминает этанол, смешивается с водой в любых соотношениях. Метиловый спирт хорошо растворим во многих органических растворителях, ядовит – вдыхание его паров так же вредно, как и прием внутрь. Допускается в пищевых напитках не более 0,1% об.



Пирани нашел его в винном дистилляте в количестве около 0,35% от содержания этанола. В. С. Майоров [150] приводит обзор работ по содержанию метилового спирта в коньячных спиртах и указывает, что в грузинских и молдавских коньячных спиртах метанола содержится от следов до 0,08%. В выжимочных спиртах содержание метилового спирта достигает в среднем 0,64% об. (0,02–3,24% об.), что объясняется распадом пектиновых веществ. В коньячных спиртах из красных вин, содержащих больше метанола, чем белые, количество метилового спирта также заметно выше (в 2 раза и более).

Из данных А. Л. Сирбиладзе следует, что коньячные спирты полученные по кахетинской технологии (выдержка на гребнях), содержат метанола 296–336 мг/л, что примерно в два раза выше, чем из вин, полученных по европейской технологии (136–288 мг/л).

Метанол имеет коэффициент ректификации меньше 1 и при перегонке главным образом переходит в хвостовую фракцию. При окислении KMnO_4 метиловый спирт дает муравьиный альдегид, который с реактивом Молера (фуксинсернистая кислота) принимает устойчивую фиолетовую окраску. Эта реакция часто используется для количественного определения метанола в спиртных напитках. Однако вместо реактива Молера при этом лучше применять хромотроповую кислоту, являющуюся более чувствительной.

Этиловый спирт (этанол) – $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; молекулярная масса 46,07; $\rho_4^{20} = 0,78927$; $n_D^{20} = 1,3614$; температура плавления $-114,5$ °С; температура кипения $78,35$ °С. Бесцветная жидкость с характерным слабым запахом. Является главным продуктом спиртового брожения сахаров. Чем лучше

очищен этиловый спирт от ничтожных примесей высших спиртов, тем слабее его запах. С водой смешивается во всех соотношениях; при содержании 95,57% весовых смесь кипит и перегоняется при постоянной температуре 78,15 °С.



Из практически важных свойств этилового спирта следует отметить явление контракции. При смешении спирта и воды объем смеси становится меньше объемов, взятых до смешения. Так, при смешивании 100 л безводного спирта и 100 л воды образуется не 200 л 50%-ного спирта, а 192,8 л смеси крепостью 51,88% об. и при этом выделяется тепло. Поэтому для получения необходимого объема спиртоводной смеси следует брать больший объем воды. Так, для получения 1 л спирта крепостью 40% об. из спирта крепостью 60% об. и воды требуется взять 667 мл спирта и 343 мл воды (в сумме 1010 мл), т. е. 10 мл воды необходимо внести дополнительно для устранения влияния контракции.

Подробные таблицы расчета количеств спирта разной крепости и воды для получения спиртоводных смесей заданной крепости имеются в книге Г. И. Фертмана «Разведение и укрепление спиртов» (Пищепромиздат, 1952). В табл. 4.4 указаны объемы спирта и воды в миллилитрах, которые следует взять для составления 1 л спиртовой смеси крепостью q_1 % об. при 20 °С из исходного спирта крепостью q % об. при 20 °С.

Из различных физико-химических свойств этилового спирта и его водных растворов по данным, приводимым у В. М. Стабникова [34], следует указать, представляющие интерес для коньячного производства (табл. 4.5). Ниже для водно-спиртовых растворов приведены соотношения концентрации спирта в весовых и в объемных процентах.

Крепость спирта, % весовые	60,0	40,0	30,0
Крепость спирта, % об.	67,74	47,40	36,25

Особо следует остановиться на температурном коэффициенте объемного расширения, который используется при учете спирта. Для безводного спирта при температуре от 0 до 50° С указано значение коэффициента 0,001101. Для водно-спиртовых растворов разной крепости подробные данные приводятся в изданной в 1961 г. брошюре Г. И. Фертмана и А. И. Духовного. Для крепостей, встречающихся в коньячном производстве (62–70% об.) при температурах 0–25 °С, коэффициенты объемного расширения находятся в пределах 0,000852–0,000951, т. е. в среднем 0,0009.

4.4. Разведение спиртов, возможное в практике купажей коньяков

Исходная крепость спирта q	Компоненты	Количества воды и спирта, необходимые для составления спиртовой смеси крепостью q_1 , равной					
		40	41	42	43	44	45
70	Спирт	571	586	600	614	629	643
	Вода	443	429	415	400	386	371
69	Спирт	580	594	609	623	638	652
	Вода	434	420	405	390	375	361
68	Спирт	588	603	618	632	647	662
	Вода	425	411	396	381	366	351
67	Спирт	597	612	627	642	657	672
	Вода	416	401	386	370	356	341
66	Спирт	606	621	636	652	667	682
	Вода	406	391	376	361	345	329
65	Спирт	515	631	646	662	677	692
	Вода	396	381	365	350	335	319
64	Спирт	625	641	656	672	688	703
	Вода	386	371	355	339	323	307
63	Спирт	635	651	667	683	698	714
	Вода	376	360	344	328	312	296
62	Спирт	645	661	677	694	710	726
	Вода	365	349	332	316	300	283
61	Спирт	656	672	689	705	721	738
	Вода	354	338	321	304	288	271
60	Спирт	667	683	700	717	733	750
	Вода	343	326	309	292	275	258
59	Спирт	678	695	712	729	746	763
	Вода	331	314	296	280	262	245
58	Спирт	690	707	724	741	759	776
	Вода	318	302	284	266	249	223
57	Спирт	702	719	737	754	772	789
	Вода	306	288	271	252	235	217
56	Спирт	714	732	750	768	786	804
	Вода	293	275	256	239	221	202
55	Спирт	727	745	764	782	800	818
	Вода	279	261	242	224	206	187
54	Спирт	741	759	778	796	815	833
	Вода	266	247	228	209	190	171
53	Спирт	755	774	792	811	830	849
	Вода	251	232	213	194	174	155
52	Спирт	769	788	808	827	846	865
	Вода	236	216	197	178	157	138
51	Спирт	784	804	824	843	863	882
	Вода	220	201	181	161	141	120

4.5. Физико-химические свойства этилового спирта

Константа	Крепость спирта (в % весовых) при											
	0 °С				10 °С				20 °С			
	безвод- ный	60	40	30	безвод- ный	60	40	30	безвод- ный	60	40	30
Упругость паров, мм рт. ст.	12,24	—	—	—	23,77	—	—	—	33,6	25,6	20,7	17,1
Теплоемкость, кДж/(кг·град)	2,260	3,340	3,90	4,180	2,30	—	—	—	2,42	3,55	3,96	4,20
Теплопроводность Вт/(м·град)	0,19	0,26	0,35	0,41	0,19	0,28	0,38	0,43	0,19	0,30	0,41	0,45
Вязкость динамическая, мН·сек/м ²	1,776	5,715	7,150	6,900	1,480	3,787	4,355	4,095	1,221	2,642	2,867	4,095
Вязкость кинематическая, м ² /(сек·10 ⁶)	2,21	6,30	7,52	7,15	1,86	4,20	4,62	4,27	1,54	2,94	3,06	2,79
При 25 °С												
Поверхностное натяжение (на границе с воздухом), мДж/м ²	24,05	—	—	—	22,27	—	—	—	22,03	26,70	29,63	32,2
При 15 °С												
Электропроводность, См/(м·10 ⁷)									97	223	250	290
Диэлектрическая постоянная									26,5	43,9	—	—
Показатель преломления n _D					1,36530			1,36095	1,35575	1,36328	1,35800	1,35349

Эти авторы показали, что присутствие экстрактивных веществ в коньячном спирте почти не отражается на коэффициентах объемного расширения. Так, для спирта крепостью 62% об. при изменении температуры от 0 до 20 °С коэффициент равен 0,000882, а при наличии 1,2% сахара – 0,000887. Для коньяка коэффициент объемного расширения в среднем может быть принят 0,0007.

Как указывалось выше, при разведении спиртов выделяется тепло. Теплота смешивания при получении водно-спиртового раствора крепостью 20% весовых равна 5,12 ккал (21,4 кДж), а при получении раствора спирта крепостью 30% весовых (36,25% об.) – 8,97 ккал (37,6 кДж) [34].

Температура кипения безводного спирта при давлении 760 мм рт. ст. (101,3 кПа) равна 78,35 °С, причем она изменяется в зависимости от крепости спирта.

Температура кипения, °С	78,35*	81,04	83,13	84,58
Крепость спирта, % весовые	95,57	60,00	40,00	30,00

Из химических свойств этилового спирта следует указать на следующие реакции. Этиловый спирт легко замещает водород в гидроксильной группе на металл. Наиболее легко образуется алкоголят натрия. Известен также алкоголят алюминия $(C_2H_5O)_3Al$. В присутствии воды они легко разлагаются на спирт и основание.

Этиловый спирт с кислотами легко образует сложные эфиры, а с альдегидами – полуацетали и ацетали.

Под действием растворенного в спирте кислорода происходит окисление этанола в ацетальдегид.

Этиловый спирт легко окисляется перманганатом, двуххромовокислым калием и другими окислителями, что используется иногда при количественном определении этилового спирта. Растворимость кислорода в спирте в несколько раз выше, чем в воде, что объясняется образованием эмульсии.

Спирт и его крепкие водные растворы легко воспламеняются. Температура воспламенения безводного спирта 12 °С, спирт крепостью 80% об. воспламеняется при 19 °С; 55% об. – при 23° С и 40% об. – при 26,3 °С. Теплота сгорания безводного спирта 7100 ккал/кг (29726 кДж/кг). Пары спирта с воздухом образуют горючие взрывчатые смеси. При концентрации спирта в воздухе, равной 3,28%, смесь взрывается. Пары спирта при постоянном вдыхании вредны для организма человека. Предельно допустимая их концентрация 1 мг/л, токсическая – 16 мг/л. Запах этилового спирта ощущается в воздухе при концентрации 0,25 мг/л.

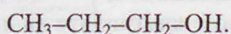
* По другим данным – 78,15° С.

Высшие спирты. Под названием высшие спирты, или сивушные спирты, или сивушные масла, понимают в виноделии и коньячном производстве сумму алифатических спиртов с числом углеродных атомов 3 и более. Сюда относятся пропиловый, бутиловый, амиловый, гексиловый, гептиловый, октиловый, нониловый и другие спирты и их изомеры.

Обычно их определяют в винах и коньяках суммарно и лишь недавно с применением новых методов анализа стали разделять на отдельные компоненты.

Ниже приведены краткие описания свойств спиртов, встречающихся в наибольших количествах.

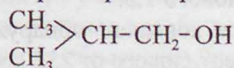
n-Пропиловый спирт – C_3H_7O ; молекулярная масса 60,09; $\rho_4^{20} = 0,8036$; $n_D^{20} = 1,3856$; температура кипения $97,2^\circ C$. Смешивается с водой, этиловым спиртом, бензолом, эфиром.



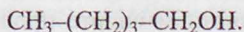
n-Бутиловый спирт – $C_4H_{10}O$; молекулярная масса 74,0; температура кипения $117,4^\circ C$; $\rho_4^{20} = 0,80978$; $n_D^{20} = 1,39931$. В холодной воде растворяется до 9% при $15^\circ C$.



Изобутиловый спирт – $C_4H_{10}O$; молекулярная масса 74,0; $\rho_4^{20} = 0,802$; $n_D^{20} = 1,3950$; температура кипения $108,1^\circ C$. В воде растворим в количестве около 10% при $15^\circ C$, хорошо растворим в спирте, эфире, бензоле.

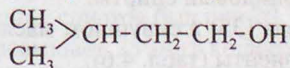


n-Амиловый спирт (первичный) – $C_5H_{12}O$; молекулярная масса 88,15; $\rho_4^{20} = 0,814$; $n_D^{20} = 1,4099$; температура кипения $137,8^\circ C$.



В воде растворим в количестве 2,7% при температуре $22^\circ C$.

Изоамиловый спирт (оптически неактивный) – $C_5H_{12}O$; молекулярная масса 88,15; $\rho_4^{20} = 0,814$; $n_D^{20} = 1,4058$; температура кипения $132,1^\circ C$. Маслянистая жидкость с характерным неприятным запахом. Пары раздражают слизистые оболочки и вызывают кашель. В воде плохо растворим (до 2,67% при $22^\circ C$). Хорошо растворим в спирте, эфире, бензоле.



Изоамиловый спирт (оптически активный) – $C_5H_{12}O$; молекулярная масса 88,15; $\rho_4^{20} = 0,819$; $n_D^{20} = 1,4109$; температура кипения $129,4^\circ C$.

Маслянистая жидкость, имеющая менее резкий запах, чем его изомер – неактивный изоамиловый спирт.



Этот спирт оптически активен, он вращает плоскость поляризации влево:

$$[\alpha]_D^{20} = -5,9^\circ$$

Оба изоамиловых спирта составляют обычно наиболее значительную часть сивушных масел, при этом, как правило, активного спирта содержится несколько меньше.

Высшие спирты являются основным компонентом летучих примесей коньячных спиртов. Их содержание обычно колеблется в пределах 1000–3000 мг/л, но иногда и выше.

Морин нашел в винном дистилляте (в г/100 л) 27,17 – н-пропилового, 6,52 – изобутилового, 190,21 – амилового, 2,19 – изобутиленгликоля и 4,38 – глицерина.

Клаудон и Морин во французских коньяках нашли следующие высшие спирты (в % от общего содержания): н-пропилового 11,9, н-бутилового 49,3; изобутилового 4,5; амиловых спиртов 34,3.

И. П. Юкин приводит следующие данные Кёнига по анализу коньячного спирта на содержание высших спиртов (в мг на 100 см³): н-пропилового 33,5; н-бутилового 21,9; амилового 137,0; изобутилового 6,2; н-гексилового 0,6; н-гептилового 1,5.

Трост во французских коньяках обнаружил содержание высших спиртов типа амилового и гептилового от 252 до 682 мг/100 мл безводного спирта, а типа изобутилового и изогексилового от 43,6 до 120,7 мг/100 мл безводного спирта, т. е. фракция изобутилового спирта представляет только 14–15% от общего количества высших спиртов.

О присутствии в коньячном спирте пропилового, изобутилового, изоамилового, амилового, н-гексилового и н-гептилового спиртов сообщают Ю. М. Старков и Р. И. Малышева [38].

Бутиле и Лаури нашли в коньячных спиртах н-пропиловый спирт, как основной компонент, и изобутиловый спирт; изоамиловый спирт в ряде образцов не был обнаружен вовсе.

В высших погонах сивушных масел обнаружены гексильный, гептиловый, октиловый и нониловый спирты.

Уэбб, Кепнер и Икеда [35] в сивушном масле виноградного спирта нашли следующие компоненты (табл. 4.6).

Таким образом, основную массу сивушных масел представляют высшие спирты – изоамиловый, изобутиловый, н-пропиловый.

4.6. Состав сивушного масла виноградного спирта
(в весовых % от общего содержания)

Компоненты	Количество, % от общего содержания	Компоненты	Количество, % от общего со- держания
Уксусная кислота	следы	Эфиры:	
Масляная кислота	»		
Спирты:		этилаурат	0,58
н-пропиловый	4,1	этилпальмитат	0,25
(-) цис-бутиловый	4,9	бутиловый эфир	следы
изобутиловый	18,3	миристиловый эфир	0,05
н-бутиловый	1,9	метилсалицилат	0,07
активный амиловый	9,6	изоамилкаприлат	1,10
изоамиловый	54,0	активный амилкапронат	0,08
н-амиловый	следы	и изоамилкаприлат	
н-гексилловый	1,5	активный амилкаприлат	следы
Эфиры:		изобутилкаприлат	0,03
этилкапронат	0,19	активный амилкаприлат	0,11
этилкаприлат	0,60	активный амиллаурат	0,25
изоамилкаприлат	0,52	и изоамиллаурат	
этилкаприлат	1,32	Ацеталь	следы

Образование высших спиртов при брожении зависит от многих условий. Так, по данным Пейно и Гумберто, в зависимости от вида дрожжей содержание высших спиртов может колебаться от 83 до 353 мг/л [151]. В анаэробии высших спиртов образуется больше, чем в аэробии. Однако, по данным Гровелла и Гиймона, мутное сусло, которое больше обогащено кислородом, чем прозрачное, дает при брожении в несколько раз больше высших спиртов. Брожение в присутствии инертных веществ (крахмала и целлюлозы), сорбирующих кислород, также приводило к заметному увеличению содержания высших спиртов. Величина рН заметно влияет на образование высших спиртов [151]. Минимальное количество наблюдалось при рН 2,6. При рН 4,5 содержание высших спиртов было примерно в 2 раза выше, чем при рН 2,6, но при дальнейшем увеличении рН слабо снижалось. Температура весьма заметно влияет на образование высших спиртов. Пейно и Гумберто исследовали брожение при температуре от 15 до 35 °С. При этом оказалось, что максимум образования высших спиртов был при 20 °С. При 35 °С количество высших спиртов не превышает 25% от количества их при температуре 20 °С. И. Я. Веселов и И. М. Грачева [36] при более низкой температуре 8 °С наблюдали более интенсивное образование высших спиртов, чем при 22 °С. Влияние факторов роста дрожжей (биотин, мио-инозит, тиа-

мин, пиридоксин, пантотеновая кислота, никотинамид, парааминобензойная кислота) было различным в зависимости от природы источника азота. Для одних аминокислот факторы роста вызывали увеличение высших спиртов, для других – уменьшение.

В настоящее время установлено, что сивушные спирты образуются не только из аминокислот, но также из сахара при его сбраживании по схеме Женевау. Поэтому высшие спирты могут быть как вторичными, так и побочными продуктами спиртового брожения. Так, если в вине имеется около 400 мг/л высших спиртов, то примерно 100 мг/л образовалось из сахара, 30 мг/л – по механизму Эрлиха-Нейбауера из соответствующих аминокислот, и 270 мг/л – из других аминокислот в результате реакции трансминирования [60]. Считается, что на каждые 180–200 г сброженного сахара образуется по 1 ммоль изоамилового и изобутилового спирта. Поэтому невозможно их количество снизить меньше чем на определенный эквивалент, соответствующий количеству сброженного сахара.

Действительно, И. Я. Веселов и И. М. Грачева [36] показали, что образование высших спиртов зависит от суммарной активности обмена дрожжей.

В коньячном спирте содержатся высшие спирты двойного происхождения. Часть из них является составным компонентом эфирных масел винограда, которые перешли сначала в вино, а потом в коньячный спирт при перегонке. Другая часть обусловлена жизнедеятельностью дрожжей. Дрожжи образуют высшие спирты как из сахара, так и из аминокислот в результате дезаминирования или переаминирования с последующим дезаминированием. Отличить высшие спирты, полученные из эфирных масел винограда и из дрожжей, не представляется в настоящее время возможным, так как набор их примерно один и тот же. Однако, как правило, среди высших спиртов из эфирных масел винограда преобладают спирты с более высоким числом углеродных атомов (C_6-C_8), тогда как высшие спирты из дрожжей имеют меньшее число углеродных атомов (C_3-C_5).

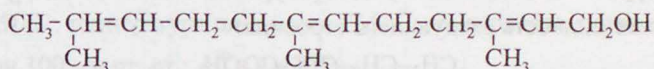
Высшие спирты токсичны, причем их токсичность увеличивается с увеличением молекулярной массы. Так, если токсичность этилового спирта принять за 1, то токсичность высших спиртов будет следующей:

этанол	1
изопропанол	1,75
изобутанол	4
изоамиловый спирт	9,25

Высшие спирты принимают характерную красную окраску с салициловым альдегидом и парадиметиламинобензальдегидом, что используется при их количественном определении.

Кроме высших спиртов, имеются сведения о наличии в виноградной водке и коньячном спирте фарнезола (*транс-транс*-изомера), который обнаружен также в дрожжах.

Фарнезол – сесквитерпеновый спирт $C_{15}H_{26}O$



Фарнезол обладает приятным ароматом и оказывает ювенилгормональное (омолаживающее) действие.

Органические кислоты

Основными кислотами выдержанных коньячных спиртов являются нелетучие кислоты, образовавшиеся при экстракции компонентов дубовой древесины (дубильные вещества, ароматические и полиуроновые кислоты, аминокислоты). Они будут рассмотрены позднее в разделе, посвященном нелетучим веществам коньяков. Основными кислотами свежеперегнанного коньячного спирта являются кислоты жирного ряда.

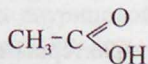
Рассмотрим их свойства.

Муравьиная кислота – HCOOH ; молекулярная масса 46,03; $\rho_4^{20} = 1,22$; температура плавления $8,4^\circ\text{C}$ (безв.); температура кипения $100,5^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,3650$. Бесцветная жидкость с едким запахом. Смешивается с водой, спиртом, эфиром. Водные 77,5%-ные растворы ее имеют постоянную температуру кипения – $107,1^\circ\text{C}$. Константа диссоциации $K^{25} = 2,4 \cdot 10^{-4}$, $\text{pK} = 3,69$.

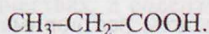
Является сильным восстановителем, окисляясь при этом сама до CO_2 .

Уксусная кислота – $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; молекулярная масса 60,05; $\rho_4^{20} = 1,0492$; температура плавления $16,6^\circ\text{C}$; температура кипения $118,2^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,3720$.

Бесцветная, на холоде застывающая жидкость с характерным запахом. Очень хорошо растворима в воде, спирте, эфире, бензоле. Нерастворима в сероуглероде. Константа диссоциации: $K^{25} = 1,845 \cdot 10^{-5}$, $\text{pK} = 4,73$; K^{25} в 10%-ном спирте равна $1,17 \cdot 10^{-5}$ и $\text{pK} = 4,93$.

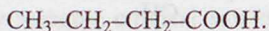


Пропионовая кислота – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$; молекулярная масса 74,08; $\rho_4^{20} = 0,9916$; температура плавления $-20,8^\circ\text{C}$; температура кипения $141,3^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,3872$. Представляет собой бесцветную жидкость с острым запахом, напоминающим уксусную кислоту.



Хорошо растворима в воде, спирте, эфире, хлороформе. Константа диссоциации $K^{25} = 1,34 \cdot 10^{-5}$, $pK = 4,85$.

Масляная кислота – $C_4H_8O_2$; молекулярная масса 88,10; $\rho_4^{20} = 0,9587$; температура плавления $-5,5$ °С; температура кипения $163,0$ °С; $n_D^{20} = 1,399$. Бесцветная жидкость следующего строения:

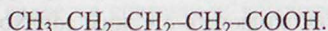


Хорошо растворима в воде, спирте, эфире. Константа диссоциации $K^{25} = 1,5 \cdot 10^{-5}$, $pK = 4,82$. Обладает неприятным запахом. Кальциевая соль масляной кислоты $(CH_3-CH_2-CH_2-COO)_2Ca \cdot H_2O$ труднее растворима в горячей воде, чем в холодной, благодаря чему масляная кислота легко может быть отделена от изомаляной.

Масляная кислота в большом количестве встречается только в спиртах из больных вин. В здоровых же винах содержание масляной кислоты невелико.

Валериановая кислота – $C_5H_{10}O_2$; молекулярная масса 102,13; температура плавления $-34,5$ °С; температура кипения $186,0$ °С; $\rho_4^{20} = 0,9387$; $n_D^{20} = 1,4070$; константа диссоциации $K^{25} = 1,56 \cdot 10^{-5}$.

Представляет собой жидкость с характерным запахом.



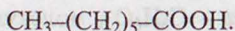
Растворима в спирте, эфире, хуже – в воде.

Капроновая кислота – $C_6H_{12}O_2$ молекулярная масса 116,16; $\rho_5^{15} = 0,9314$; температура плавления $-3,9$ °С; температура кипения $205,3$ °С; $n_D^{20} = 1,4170$. Маслянистая жидкость с характерным запахом. Хорошо растворима в спирте и эфире, в воде растворима хуже (1,1 г в 100 г воды при 20 °С).



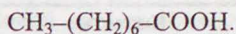
Энантовая (n-гептиловая) кислота – $C_7H_{14}O_2$; молекулярная масса 130,0; $\rho_4^{20} = 0,9184$; температура плавления $-10,5$ °С; температура кипения 223 °С; $n_D^{20} = 1,4216$.

Маслянистая жидкость с характерным запахом:

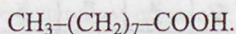


Каприловая кислота – $C_8H_{16}O_2$; молекулярная масса 144,21; $\rho_4^{20} = 0,9100$; температура плавления $16,3$ °С; температура кипения $237,5$ °С; $136,4$ ° при 12 мм рт. ст.; $n_D^{20} = 1,4280$. В расплавленном состоянии представляет маслянистую жидкость; растворима в спирте, эфире, бензоле,

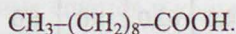
хлороформе и др. В холодной воде нерастворима, в горячей – 0,25 г в 100 г воды.



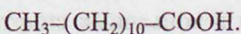
Пеларгоновая кислота – $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ молекулярная масса 158,0; $\rho_4^{20} = 0,9057$; температура плавления $12,5^\circ\text{C}$; температура кипения 253°C ; 186° при 100 мм рт. ст.; $n_D^{20} = 1,4306$.



Растворима в спирте, эфире, бензоле и др.; в воде плохо растворима.
Каприновая кислота – $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$; молекулярная масса 172,0; $\rho_4^{40} = 0,8858$; температура плавления $31,5^\circ\text{C}$; температура кипения $268,4^\circ\text{C}$; 200° при 100 мм рт. ст.; $n_D^{40} = 1,4286$.



Лауриновая кислота – $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$; молекулярная масса 200,31; $\rho_4^{50} = 0,8707$; температура плавления $44,1^\circ\text{C}$; температура кипения $299,2^\circ\text{C}$; 225° при 100 мм рт. ст.; 166° при 10 мм рт. ст.; $n_D^{50} = 1,4304$.



Бесцветные иглы. В воде нерастворима. Хорошо растворима в петролейном и серном эфирах, бензоле, спирте. Перегоняется с парами воды.

Миристиновая кислота – $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$; молекулярная масса 228,0; $\rho_4^{70} = 0,8533$; температура плавления 58°C ; температура кипения $250,5^\circ\text{C}$ при 100 мм рт. ст. ($1,33 \text{ кН/м}^2$); $n_D^{70} = 1,4273$.

Летучих кислот в коньячных спиртах обычно содержится от 80 до 1000 мг/л, но иногда и более.

Сель и Виндиш [37] нашли в ряде коньяков следующее количество свободных кислот и их этиловых эфиров (в мг на 100 мл) (табл. 4.7).

Гроссфельд и Баттай нашли в винных дистиллятах от 8,7 до 23,4 мг/100 мл масляной кислоты.

Еще раньше Гроссфельд и Мирмейстер обнаружили в коньячных спиртах от 10,1 до 10,7 мг/л лауриновой кислоты и 253 мг на 100 мл абсолютного спирта каприловой кислоты.

Ю. М. Старков и Р. И. Малышева [38] исследовали методом хроматографии состав жирных кислот молдавского и грузинского свежеперезженных коньячных спиртов (табл. 4.8).

По Фрею и Вегнеру, в коньячном спирте основными кислотами являются уксусная и масляная. Пропионовая и капроновая кислоты содержатся в меньших количествах, а содержание валериановой кислоты еще ниже.

4.7. Содержание свободных кислот и их этиловых эфиров в различных коньяках

Коньяки	Кислоты				Этиловые эфиры кислот			
	муравьиная	уксусная	масляная	каприновая	муравьиной	уксусной	масляной	каприновой
Французские коньяки								
№1	0	35,0	2,0	6,0	0	53,0	5,0	14,0
№2	0	32,0	1,0	4,0	0	49,0	1,0	10,0
Калифорнийский коньяк	0	31,0	2,0	3,0	0	43,0	4,0	8,0
Русские коньяки								
№1	4,0	62,0	1,0	6,0	6,0	145,0	6,0	18,0
№2	3,0	71,0	4,0	5,0	5,0	63,0	9,0	19,0
№3	0	64,0	6,0	7,0	0	90,0	8,0	14,0
№4	0	67,0	7,0	6,0	0	88,0	10,0	16,0

Е. А. Гогичайшвили в коньячных спиртах 0–25-летней выдержки нашла ряд кислот, в том числе каприловую, каприновую, лауриновую, миристиновую, пальмитиновую и стеариновую, как связанных в виде этиловых эфиров, так и в свободном состоянии.

4.8. Содержание летучих кислот в коньячных спиртах (в % от общего количества)

Кислота	Коньячные спирты	
	молдавский	грузинский
Муравьиная	8,74	7,80
Уксусная	86,07	80,80
Пропионовая	0,58	3,75
Масляная	2,23	4,31
Каприновая	2,35	3,30

Данные И. А. Егорова и А. К. Родопуло [32] по составу летучих кислот коньячных спиртов не противоречат данным J.-L. Puech (см. гл. V, табл. 5.6).

Органические кислоты в коньячных спиртах присутствуют в свободном виде и в виде эфиров, главным образом этиловых. Подробнее об эфирах кислот ниже.

Органические кислоты так же, как и высшие спирты, могут быть выделены из эфирных масел винограда и из дрожжей. Большое количество масляной и пропионовой кислот обнаружено в коньячном спирте при перегонке большого вина. Количество органических кислот зависит от режима перегонки. При позднем отборе хвостовой фракции их больше, чем при обычном.

Кроме органических кислот, в коньячных спиртах встречаются и минеральные кислоты. Это, главным образом, сернистая и образующаяся при ее окислении серная кислоты, которые наблюдаются в коньячных спиртах, полученных из сульфитированных вин. Количество общей сернистой кислоты (в пересчете на SO_2) в свежеперегнанном спирте может достигать 240 мг/л, а после 6 лет выдержки – 43 мг/л при сульфитации сула 150–200 мг/л. При этом рН снижается до 2,43.

Величина рН коньячных спиртов и коньяков в зависимости от типа, возраста и технологии получения заметно колеблется. Валер измерил рН коньяков, типичных для различных стран, и получил следующие результаты:

Коньяки	рН
Французские	3,76–4,98
Американские	3,82–5,67
Греческие	3,28–5,77

В среднем наиболее низкие значения рН имеют французские коньяки. У армянских коньяков рН при выдержке изменяется в пределах от 3,8 до 3,4 [1].

В. Личев показал, что при фракционированной перегонке рН все время снижается. Так, если головная фракция имела рН 6,20, то средняя фракция (до крепости 42,5% об.) – от 6,18 до 4,00 а хвостовая фракция – от 3,55 до 3,20. Это зависит как от содержания кислот, так и от крепости спирта. Известно, что спирт подавляет диссоциацию карбоксильных групп. Поэтому в более крепком спирте величина рН одной и той же кислоты выше, чем в слабом. Так, при разбавлении коньячного спирта крепостью 62% об., имевшего рН 4,3, до 40% об. рН снизился до 3,7, а при разбавлении до 10% об. – до рН 3,6 [1].

Измерения стеклянным электродом рН для ряда армянских, грузинских и украинского коньячных спиртов разных лет выдержки, произведенные И. М. Скурихиным, показали, что наиболее резко рН меняется в первые 2 года выдержки. После 10 лет выдержки рН остается практически одинаковым в пределах 4,1–4,0.

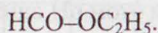
Прокопио изучал буферную емкость различных итальянских и французских коньячных спиртов и коньяков (буферная емкость – ус-

тойчивость к изменению рН при добавлении определенного количества щелочи). При добавлении 2 мл 0,25 н щелочи к 100 мл образца рН коньяков и коньячных спиртов изменялся на величину от 0,21 до 3,3, в среднем – около 1,0.

Сложные эфиры

В коньячных спиртах содержатся средние и в небольших количествах кислые эфиры. Основную массу представляют этиловые эфиры жирных кислот, содержание которых колеблется от 300 до 1600 мг/л.

Муравьиноэтиловый эфир – C_3H_6O ; молекулярная масса 74, $\rho_4^{20} = 0,91678$; $n_D^{20} = 1,35975$, температура кипения 54,3 °С. В воде растворяется при 25 °С 11,8%.



Уксусноэтиловый эфир (этилацетат) – $C_4H_8O_2$; молекулярная масса 88,10; $\rho_4^{20} = 0,9006$; $n_D^{20} = 1,3724$; температура плавления – 83,6 °С; температура кипения 77,1 °С. Бесцветная жидкость с эфирно-фруктовым запахом. Со многими органическими растворителями, в том числе со спиртом, эфиром, бензолом, смешивается во всех соотношениях. В воде при температуре 15 °С растворяется 8,5%.



Свойства других этиловых эфиров представлены в табл. 4.9.

Кроме этиловых эфиров жирных кислот, в коньячных спиртах обнаружены эфиры других спиртов, в том числе пропилового, бутилового, амилового, гексилового и их изомеров.

Ряд сведений о составе сложных эфиров коньячных спиртов и коньяков приведен в разделе, касающемся органических кислот и спиртов.

Следует указать также на работу Б. В. Липиса и З. А. Мамаковой [39], которые методом газовой хроматографии обнаружили в коньяках эфиры – метилацетат, этилацетат, изопропилацетат и пропилацетат.

В коньячных спиртах и коньяках главным компонентом сложных эфиров является этилацетат. Кроме того, содержатся заметные количества этиловых эфиров более высококипящих жирных кислот, которые обычно объединяют под названием «энантовые эфиры», или «энантовый эфир». Хотя эти эфиры встречаются и в эфирных маслах винограда, в коньячном спирте они представлены главным образом за счет дрожжей.

Энантовый эфир, выделенный из дрожжей, хорошо растворяется в серном, петролейном эфирах и в этиловом спирте крепостью 95% об. В спирте крепостью 45% об. растворимость его уменьшается в 25–30 раз [139].

Энантовый эфир имеет $\rho_{20}^{20} = 0,8715$; $n_D^{20} = 1,440$; температура кристаллизации 2,5–3 °С; температура плавления 5 °С; кислотное число 24,64, эфирное число 224.

4.9. Свойства этиловых эфиров жирных кислот

Наименование	Общая формула	Молекулярная масса	Относительная плотность	Температура, при которой определялась плотность, °С	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С / мм рт. ст.
Этилпропионат	$C_5H_{12}O$	88	0,7386	20		63,6
Этилбутират	$C_6H_{12}O_2$	116	0,8788	20	-93,3	119,9
Этилвалерианат	$C_7H_{14}O_2$	130	0,8765	20	-	145
Этилизовалерианат	$C_7H_{14}O_2$	130	0,8808	20	-	116-117
Этилкапронат	$C_8H_{16}O_2$	144	0,8888	0	-	166-167
Этилэнантат	$C_9H_{18}O_2$	158	0,8861	0	-66,1	188,6
Этилкаприлат	$C_{10}H_{20}O_2$	172	0,8703	25	-	207-208
Этилпеларгонат	$C_{11}H_{22}O_2$	186	0,8692	15	-36,7	216-219
Этилкапринат	$C_{12}H_{24}O_2$	200	-	-	-	243-245
Этиллаурат	$C_{14}H_{28}O_2$	228	0,8671	19	-10	269, 163°/25
Этилмиристал	$C_{16}H_{32}O_2$	256	0,8573	25	12,3	295, 195°/30
Этилпальмитат	$C_{18}H_{36}O_2$	284	-	-	25	191°/10

В связи с непостоянством состава энантового эфира его константы могут заметно меняться. Так, один из образцов энантового эфира, выделенный нами из осадочных винных дрожжей, имел $\rho_{20}^{20} = 0,875$, кислотное число 74, эфирное число 172 и коэффициент рефракции 1,445.

О составе энантового эфира имеются следующие данные. Гроссфельд и Мирмейстер показали, что его основную часть составляет этиловый эфир лауриновой кислоты, в меньшем количестве содержатся этиловые эфиры каприновой, пеларгоновой, каприловой, капроновой кислот. Шнейдер считает, что основным компонентом энантового эфира являются этиловые эфиры каприловой, каприновой, миристиновой и лауриновой кислот, и в меньшем количестве встречаются эфиры пальмитиновой, стеариновой, капроновой и масляной кислот. Дехауер и Бельен установили, что основную массу энантового эфира составляют этилкарпинат, а также этиллаурат и этилпеларгонат. В меньшем количестве обнаружены этилкаприлат и этилмиристал.

Большинство исследователей во Франции под понятием «энантовые эфиры» понимают сумму этиловых эфиров жирных кислот C_8 , C_{10} и C_{12} – этилкаприлат, этилкарпинат и этиллаурат, которые обладают весьма сходными, но сильно различающимися по интенсивности запа-

хами (см. табл. 4.18). Так, этилкаприлат по запаху более чем в 100 раз сильнее этиллаурата. По-видимому, более правильно принять за энантио-вые эфиры сумму этиловых эфиров кислот C_6 , C_8 и C_{10} . Вопрос пока остается дискуссионным.

Боль и сотрудники показали наличие в сивушных маслах этилкаприната и этиллаурата, а также изоамилкаприната, изоамиллаурата, изоамилкаприлата, изоамилпальмитата.

Е. А. Гогичайшвили [40], исследовав состав энантио-вого эфира, также подтвердила, что главным компонентом его является этилкапри-нат. Этиловые эфиры каприловой и лауриновой кислот также были об-наружены ею в заметном количестве. Кроме того, были найдены этило-вые эфиры миристиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот. В коньячных спиртах содержание энантио-вого эфира, по ее данным, со-ставляло 50–80 мг/л.

Весьма вероятно, что в зависимости от расы дрожжей или условий брожения состав энантио-вого эфира может изменяться. Байт и Веркман показали, что высшие жирные кислоты синтезируются дрожжами из ацетата при помощи малоноилкоэнзима А [152]. Ван-Зилл и сотрудники* наблюдали, что добавление перед брожением уксусной и малоновой ки-слот сильно стимулирует образование эфиров высших жирных кислот.

Можно полагать, что синтез этилового и энантио-вых эфиров дрож-жами связан с малоноил- и ацетилкоэнзимами и пантотеновой кислотой. Однако подробных исследований по этому вопросу не проводилось.

Образование уксусноэтилового эфира дрожжами *Saccharomyces el- lipsoideus*, по Пейно, в присутствии воздуха выше (в среднем 34 мг/л), чем в анаэробии (в среднем 23 мг/л). Образование этилацетата дрож-жами зависит от температуры брожения: при температуре 21 °С оно выше, чем при 11 °С или при 31 °С. Что касается энантио-вого эфира, то, по данным Е. А. Гогичайшвили, при аэрации его образуется меньше, чем в анаэробии [40].

Содержание эфиров в коньячных спиртах и коньяках зависит от концентрации кислот и спиртов.

Образование уксусноэтилового эфира, преобладающего в коньяч-ных спиртах, может быть представлено следующим образом:



Опытами с мечеными атомами установлено, что кислородный атом воды, который образуется в результате этерификации, отщепляется от кислоты, а не от спирта.

* Van-Zyll A., De Vries M. I., Zeeman A. S., // S. Afr. Agric. Sci., 1963, vol. 6, p. 165.

Во время гидролиза при омылении сложных эфиров кислород входит в образовавшуюся кислоту, а не в спирт.

Образование сложных эфиров подчиняется закону действия масс и может быть выражено уравнением:

$$K_{+1}AC = K_{-1}ЭВ, \text{ или } \frac{K_{+1}}{K_{-1}} = \frac{ЭВ}{СА} = K_E,$$

где A , C , $Э$, $В$ – концентрация в молях кислоты, спирта, эфира и воды соответственно; K_{+1} – константа скорости реакции между спиртом и кислотой; K_{-1} – константа скорости реакции между сложным эфиром и водой; K_E – константа равновесия.

При смешении 1 моля кислоты с m молями спирта и n молями воды (или эфира) состояние равновесия характеризуется общим уравнением, в котором x обозначает число превращений молей спирта (а также уксусной кислоты): $K_{+1}(1-x)(m-x) = K_{-1}(n+x)x$. Если, например, в реакции участвует 1 моль кислоты и 1 моль спирта, то $x = 2/3$. Достижение равновесия зависит от температуры и рН. С повышением температуры и понижением рН скорость реакции увеличивается.

Однако в коньяках ввиду слабой концентрации кислот и сравнительно высокого рН (около 4) равновесие устанавливается очень медленно. Действительно, А. В. Короткевич, проанализировав ряд литературных данных, нашел, что отношение фактического количества эфиров к теоретическому (вычисленному по содержанию спирта и кислот в коньяке) колеблется в широких пределах – от 33 до 138%.

А. Д. Лашхи [11], проанализировав ряд коньячных спиртов, установил, что фактическая величина этерификации не превышает 35% от теоретически возможной.

Важнейшим свойством сложных эфиров является их способность омыляться под действием щелочей, что используется для количественного их определения. При этом уксусноэтиловый эфир омыляется гораздо легче, чем эфиры более высококипящих кислот, что было использовано Л. З. Высоцкой для определения энантиомерных эфиров в коньячных спиртах.

Сложные эфиры с гидроксилами образуют гидроксаматы, которые в присутствии трехвалентного железа дают характерную темно-синюю окраску. Эта реакция также часто используется для количественного определения эфиров.

Альдегиды и ацетали

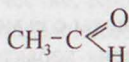
Альдегиды. Общее содержание легколетучих альдегидов (алифатических) в коньячных спиртах находится в пределах 5–50 мг на 100 мл абсолютного спирта. Альдегиды ароматического ряда будут рассматриваться ниже, в разделе, посвященном нелетучим компонентам коньяч-

ных спиртов. Фурфурол, хотя и является летучим альдегидом, также будет рассматриваться позже, так как он образуется в значительных количествах при выдержке из гемицеллюлоз.

В настоящее время в коньячных спиртах найдены в значительных количествах следующие легколетучие альдегиды.

Уксусный альдегид (ацетальдегид, этаналь) – C_2H_4O ; молекулярная масса 44,05; $\rho_4^{18} = 0,783$; $n_D^{20} = 1,3316$; температура плавления $-122,6^\circ C$; температура кипения $20,8^\circ C$.

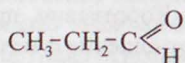
Бесцветная легкоподвижная жидкость с резким характерным запахом; смешивается с водой, спиртом, эфиром.



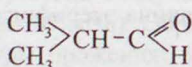
Ацетальдегид реагирует с бисульфитом натрия и сернистым ангидридом.

Пропионовый альдегид – C_3H_6O ; молекулярная масса 58,08; $\rho_4^{20} = 0,807$; $n_D^{20} = 1,3636$; температура плавления -81° ; температура кипения $49,1^\circ C$.

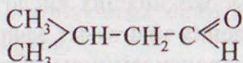
Жидкость с удушливым запахом. Смешивается со спиртом и эфиром. Альдегид растворим в воде (20 г в 100 г воды при $20^\circ C$).



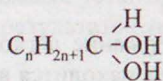
Изомасляный альдегид – C_4H_8O ; молекулярная масса 72; $\rho_4^{20} = 0,794$; $n_D^{20} = 1,3730$; температура кипения $64^\circ C$.



Изовалерьяновый альдегид – $C_5H_{10}O$; молекулярная масса 86,13; $\rho_4^{20} = 0,802$; $n_D^{20} = 1,3902$; температура плавления $-51^\circ C$; температура кипения $92,5^\circ C$.

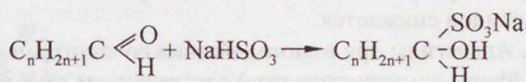


Необходимо учитывать некоторые свойства альдегидов, которые имеют значение в коньячном производстве. Алифатические альдегиды в водных растворах присоединяют воду, вследствие чего они не поглощают свет в ультрафиолетовой области.

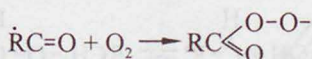


Однако гидраты альдегидов очень нестойки и поэтому не могут быть выделены.

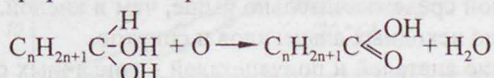
Важнейшим свойством альдегидов является их реакция с бисульфитом (и с сернистой кислотой):



Продукты присоединения бисульфита в настоящее время относят к α -оксисульфокислотам. Альдегиды очень чувствительны к действию окислителей, причем они способны и к самоокислению с образованием карбоновых кислот. Окисление альдегидов может проходить через надкислоты:

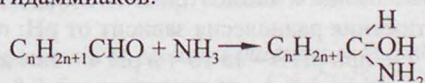


или путем дегидрирования гидрата альдегида



Окисления по последнему пути может протекать с помощью таких акцепторов водорода, как хиноны.

Альдегиды реагируют с аммиаком и с аминами жирного ряда с образованием альдегидаммиаков:



Эти соединения неустойчивы и быстро полимеризуются.

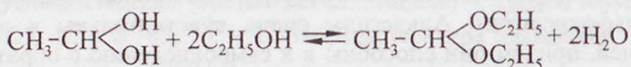
Весьма характерной реакцией на альдегиды (и кетоны) является взаимодействие их в кислой среде с 2,4-динитрофенилгидразином с образованием 2,4-динитрофенилгидразона, который в щелочной среде становится интенсивно красным. Эта реакция часто используется для количественного определения альдегидов.

Общее содержание алифатических альдегидов в коньячных спиртах обычно колеблется в пределах от 30 до 300 мг/л. Из них основную часть составляет уксусный.

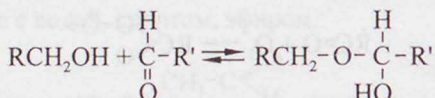
Кроме уксусного альдегида, в коньячных спиртах встречается кротоновый альдегид, пропионовый, изомасляный и валериановый альдегиды. Личев и Панайотов идентифицировали в коньячных спиртах муравьиный, уксусный, масляный, пропионовый, валериановый, энантивый альдегиды и фурфурол. Имеются сведения о наличии в коньячных спиртах изомасляного, изовалерианового и оптически активного валерианового альдегидов. Кроме того, обнаружены метилглиоксаль и глиоксаль, которые могут попасть в коньячный спирт в результате расщеп-

ления глюкозы при перегонке. При выдержке спиртов увеличивается только содержание уксусного альдегида. Содержание остальных алифатических альдегидов снижается.

Ацетали. Альдегиды при взаимодействии со спиртами образуют ацетали (простые эфиры альдегидгидратов) с выделением двух молекул воды:



По всей вероятности, сначала альдегиды образуют полуацеталь



Однако эти соединения неустойчивы и при выделении легко разлагаются на альдегид и спирт. Ацетали же более устойчивы. Их устойчивость в щелочной среде значительно выше, чем в кислой, где они быстро омыляются до исходных альдегидов и спиртов.

Образование ацеталей и полуацеталей в коньячных спиртах приводит к смягчению в букете резких тонов, которыми обладают свободные альдегиды.

Так же, как и сложные эфиры, ацетали находятся в подвижном равновесии в соответствии с концентрацией спирта и альдегида. При этом скорость достижения равновесия зависит от pH: при pH 2 равновесие достигается за 4 ч, при pH 3 – за 16 ч и pH 4 – за 4 дня [41].

В коньячных спиртах и коньяках в соответствии с законом действия масс основным фактором, влияющим на концентрацию ацеталей, является содержание спирта.

Жольм и Дюцед и ряд других авторов показали, что содержание ацетала (на примере уксусного альдегида) в зависимости от спиртуозности подчиняется закону гиперболы. На рис. 4.1 показано количество ацетальдегида, связанного в ацеталь, в зависимости от крепости коньячного спирта, по данным Пейно и Мурье [41] и Моррисона (цит. по [42]). Так, на рис. 4.1 видно, что при крепости коньячного спирта 50% об. связывается примерно 21% ацетальдегида.

Прокопио [43], сопоставив литературные данные и собственные эксперименты, нашел, что в итальянских и французских коньячных спиртах процент альдегидов, связанных в ацетали, колебался от 17 до 28% к общему содержанию альдегидов.

По Року, в шарантских коньячных спиртах количество ацеталей в пересчете на уксусный альдегид колебалось от 3,8 до 33,5 мг на 100 мл абсолютного спирта, в среднем 14,6 мг. А. Д. Лашхи нашел от 82,7 до 195,0 мг/л ацеталей в старых коньячных спиртах (1898–1918 гг.).

Л. М. Джанполадян различает летучие ацетали, которые перегоняются, и нелетучие, остающиеся при перегонке в колбе.

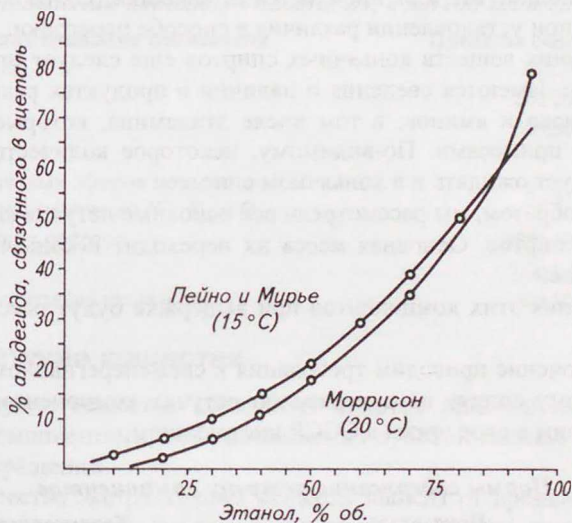


Рис. 4.1. Равновесное содержание уксусного альдегида в виде ацетала в зависимости от спиртуозности коньячного спирта

2,3-Бутиленгликоль, ацетоин и диацетил. Пейно и Лафон исследовали содержание 2,3-бутиленгликоля — $\text{CH}_3\text{CHONCHONCH}_3$, ацетоина — $\text{CH}_3\text{COCNONCH}_3$ и диацетила $\text{CH}_3\text{COCOSCH}_3$ в коньячных спиртах. Эти вещества летучи. 2,3-Бутиленгликоль имеет температуру кипения 178°C и коэффициент испарения 0,171, т. е. он является хвостовой примесью (в дистиллят переходит около 10% от содержания в вине).

Ацетоин имеет температуру кипения $144\text{--}145^\circ\text{C}$ и коэффициент испарения около 1.

Диацетил кипит при $88\text{--}89^\circ\text{C}$, имеет коэффициент испарения больше 1 и переходит в дистиллят в начале перегонки. Диацетил и ацетоин в чистом виде имеют неприятный запах.

Если вино содержит $300\text{--}1300$ мг/л 2,3-бутиленгликоля, $2\text{--}20$ мг/л ацетоина и $2\text{--}3$ мг/л диацетила, то коньячный спирт, полученный двойной сгонкой, содержит в среднем $6,1$ мг/л абсолютного спирта 2,3-бутиленгликоля, $4,6$ мг/л ацетоина и $1,6$ мг/л диацетила; арманьяк (прямая перегонка) соответственно $46,9$, $11,7$ и $2,0$ мг/л; спирт-сырец при шарантской технологии (первая сгонка) 72 , 36 и $6,5$ мг/л абсолютного спирта.

Таким образом, арманьяк содержит всех этих веществ в несколько раз больше, чем коньяк.

Авторы считают, что как 2,3-бутиленгликоль, так и ацетоин и ди-ацетил не могут рассматриваться с органолептической точки зрения, как обуславливающие тот или иной оттенок качества. Однако они могут играть роль при установлении различия в способе перегонки.

Из летучих веществ коньячных спиртов еще следует отметить летучие амины. Имеются сведения о наличии в продуктах ректификации спирта аммиака и аминов, в том числе этиламина, которые являются хвостовыми примесями. По-видимому, некоторое количество летучих аминов следует ожидать и в коньячном спирте.

Таким образом, мы рассмотрели все основные летучие компоненты коньячных спиртов. Основная масса их переходит в коньячный спирт при перегонке.

Изменения этих компонентов при выдержке будут рассмотрены в главе V.

В заключение приводим требования к свежеперегнанному молодому коньячному спирту по содержанию летучих компонентов согласно действовавшим в свое время в СССР инструкциям.

Нормы содержания летучих компонентов

Показатель	Характеристика нормы
Спирт этиловый при 20 °С, % об.	62–70
Высшие спирты в пересчете на изоамиловый спирт, мг/100 мл безводного спирта	180–600
Средние эфиры в пересчете на уксусно-этиловый эфир, мг/100 мл безводного спирта	50–250
Альдегиды в пересчете на уксусный альдегид, мг/100 мл безводного спирта	Не более 50
Летучие кислоты в пересчете на уксусную кислоту, мг/100 мл безводного спирта	Не более 80
Фурфурол, мг/100 мл безводного спирта	Не более 3,0
Общая сернистая кислота, мг/л	Не более 20
Метиловый спирт, % об.	Не более 0,15

Эти нормативы слишком общие. Они включают как натуральные коньяки, так и изготовленные из больных вин с высоким содержанием этилацетата, или фальсифицированные напитки, приготовленные с использованием зернового спирта-ректификата, не содержащего метанол. В настоящее время они заменяются на нормативы стандартов производственных предприятий, более точно учитывающие особенности технологии производства коньяка на конкретном предприятии и исключающие фальсификацию. В качестве примера приведем нормативы из стандарта организации РВВК на коньяк «Бастион». Данные получены методом газовой хроматографии.

Нормативы содержания летучих веществ в свежеперегнанных коньячных спиртах, используемых фирмой РВВК при приготовлении коньяков «Бастсион», в мг/100 мл а.а.

Наименование показателя	Пределы содержания
Ацетальдегид	15±7
Этилацетат	60±20
Метанол	50±20
Буганол-2	<5
Сумма энантовых эфиров по принятой во Франции классификации (C ₈ , C ₁₀ и C ₁₂)	5±3
Сумма высших спиртов	350±100
Фурфурол	2,0±1,5
Летучие кислоты (на уксусную)	40±30

Нелетучие вещества

Нелетучие вещества коньячных спиртов представлены главным образом компонентами, извлекаемыми из дубовой клепки, и продуктами их превращений.

Количество экстрактивных веществ зависит от времени выдержки в бочках, температуры коньячных спиртов в процессе хранения, емкости бочек, состава спиртов и ряда других факторов.

По данным А. Д. Лашхи [11], грузинские коньячные спирты, выдержанные от 2 до 22 лет, содержали экстрактивных веществ от 1,5 до 6,0 г/л.

Экстрактивные вещества при выдержке подвергаются различным превращениям, рассмотрению которых будет посвящена глава V. Здесь мы лишь отметим, что при выдержке они образуют ряд летучих продуктов (альдегиды, некоторые кислоты) и сами реагируют с компонентами, перешедшими в спирт при перегонке.

Л. М. Джанполадян и Р. С. Джаназян [44] приводят весьма интересные данные по анализу ряда летучих и экстрактивных компонентов отечественных и французских коньяков, которые представлены в табл. 4.10.

Лигнин и продукты его распада (ароматические альдегиды и кислоты)

Лигнин при выдержке коньячного спирта извлекается из дубовой клепки и подвергается различным реакциям распада и полимеризации.

Продукты извлечения и дальнейшего превращения лигнина дубовой клепки в коньячном спирте довольно многообразны. По свойствам растворимости в воде и эфире и осаждаемости солями свинца или кожным порошком их можно разделить на ряд фракций. В табл. 4.11 приведены наши данные, полученные при анализе ряда коньячных спиртов, по фракциям в зависимости от растворимости в воде и эфире, а также летучести.

4.10. Сравнительная таблица химического состава коньяков

Коньяки	Количество спирта, % об.	Содержание, мг/л											Содержание, мг-экв/л			Содержание, г/л	
		альдегидов	апаталей	метилового спирта	высших спиртов	фурфурола	оксиметилфурфурола	дубильных веществ	полифенолов	свободных аминокислот	общих кислот	тигровых кислот	летучих кислот	сахаров	золы		
«Коньяк Таирова» 1894 г.	47,6	119,2	43,7	71,0	330	30,0	160,0	385	161,5	72,0	27,2	12,4	8,7	9,24	0,19		
«Юбилейный» треста «Арагат»	43,2	143,2	26,3	90,0	880	21,5	195,0	244	155,0	44,6	18,3	11,6	2,3	9,16	0,22		
«Варцixe» Самтреста	42,0	93,4	38,6	81,0	770	10,0	81,5	224	146,0	30,8	18,8	9,8	3,1	13,4	0,05		
«Голубая лента» «Мартель»	42,4	94,9	61,9	50,0	680	18,5	92,0	334	122,0	27,4	18,6	9,9	6,7	9,8	0,13		
«Энесси»	42,0	94,0	35,3	44,0	710	11,0	130,5	381	61,5	7,1	20,8	7,3	5,8	5,64	0,16		

4.11. Состав лигнинового комплекса коньячных спиртов

	Продолжительность выдержки, годы						Среднее значение
	2	6	10	15	20	21	
Общее количество, г/л	0,18	0,48	0,65	0,74	0,86	0,64	—
Нелетучие, водо- и эфиронерастворимые, г/л	0,02	0,05	0,10	0,15	0,14	0,13	—
То же, %							
к нелетучим	13	13	18	23	20	23	18
к эфиронерастворимым	17	16	22	28	22	28	22
к общему количеству	11	10	15	14	16	20	15
Нелетучие, водорастворимые, но эфиронерастворимые, г/л	0,10	0,27	0,35	0,38	0,51	0,34	—
То же, %							
к нелетучим	67	69	64	60	67	62	65
к эфиронерастворимым	83	84	78	72	78	72	78
к водорастворимым	63	63	64	64	71	67	65
к общему количеству	55	56	54	52	59	53	55
Нелетучие, водо- и эфирорастворимые, г/л	0,03	0,07	0,10	0,11	0,11	0,08	—
То же, %							
к нелетучим	20	18	18	17	14	15	17
к эфирорастворимым	50	44	50	52	52	47	49
к водорастворимым	19	16	18	19	15	16	17
к общему количеству	17	15	15	15	13	12	15
Летучие, водо- и эфирорастворимые, г/л	0,03	0,09	0,10	0,10	0,10	0,09	—
То же, %							
к эфирорастворимым	50	56	50	48	48	53	51
к водорастворимым	19	21	18	17	14	18	18
к общему количеству	17	19	15	14	12	14	15
Эфирорастворимые, г/л	0,06	0,16	0,20	0,21	0,21	0,17	—
То же, %							
к водорастворимым	37	36	36	36	29	33	35
к общему количеству	33	33	31	28	24	27	30
Эфиронерастворимые, г/л	0,12	0,32	0,45	0,53	0,65	0,47	—
То же, %							
к нелетучим	80	82	82	83	86	85	83
к общему количеству	67	67	69	72	76	73	70
Водорастворимые, г/л	0,16	0,43	0,55	0,59	0,72	0,51	—
% к общему количеству	89	90	85	86	84	80	86
Нелетучие, г/л	0,15	0,39	0,55	0,64	0,76	0,55	—
% к общему количеству	83	81	85	86	88	86	85

Из данных табл. 4.11 видно, что водонерастворимая фракция лигнинового комплекса в коньячных спиртах составляет 10–20%, в среднем – 15%, от общего количества продуктов распада лигнина. Основную часть – 55% представляют нелетучие вещества, растворимые в воде, но нерастворимые в эфире, около 30% – эфирорастворимые вещества.

В последней фракции около половины веществ улетучивается при 105° С, остальные в этих условиях нелетучи.

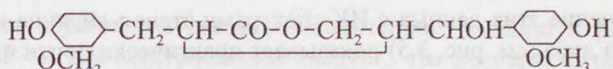
Как мы видим, лигниновый комплекс коньячного спирта весьма сложен, и поэтому единый метод определения, по-видимому, невозможен. И. М. Скурихин предложил определять продукты распада лигнина по содержанию метоксильных групп [45]. Этот метод несколько условен, так как он исходит из предположения, что во всех фракциях лигнинового комплекса содержится одинаковое количество метоксильных групп – 18%*. Кроме того, в древесине дуба, как указывалось в главе III, имеется некоторое, правда небольшое, количество метоксильных групп, не связанных с лигнином. Тем не менее этот метод, как показала длительная практика, дает удовлетворительные результаты при анализе коньячных спиртов и коньяков. При этом под термином «лигнин коньячного спирта» условно понимаются все нелетучие соединения коньячных спиртов, содержащие метоксильные группы, вне зависимости от их растворимости в воде и эфире, или осаждаемости свинцом или кожным порошком. Из продуктов распада лигнина дуба в коньячном спирте в этом случае не учитываются лишь легколетучие соединения, которые могут быть определены отдельно.

Рассмотрим подробнее состав различных фракций продуктов извлечения и превращений лигнина дуба в коньячном спирте.

Водонерастворимый лигнин (лигнин Браунса)

Собственно к лигнину в строгом смысле этого слова можно отнести только ту часть продуктов извлечения лигнина из клепки, которая при разбавлении спирта водой выпадает в осадок (водонерастворимую фракцию). Эти вещества, по-видимому, наиболее близки к лигнину Браунса. По мнению Фрейденберга [84], значительная часть лигнина Браунса состоит из димеров – производных *n*-пропилбензола по β -углеродному атому боковой цепи, например, типа:

* Л. М. Джанполадян показал, что содержание метоксильных групп в водонерастворимой фракции лигнинового комплекса зависит от спиртуозности раствора: в 96%-ном спирте водонерастворимая фракция дает 17,4%, в спирте крепостью 70% об. – 8,5 и в спирте крепостью 30% об. – 5,92% метоксильных групп. Он считает, что «чистый» лигнин содержит 17,4% метоксильных групп, что почти совпадает с нашими данными – 18% [45].



Однако сам Браунс [21] оспаривает это мнение и полагает, что этот продукт может считаться частью протолигнина.

Нами был получен из 9-летнего коньячного спирта Одесского коньячного завода препарат лигнина, нерастворимый в воде.

Его элементарный состав был следующий: водород 5,67%, углерод 59,09%. Содержание метоксильных групп 11,38%.

Наши данные близки к результатам элементарного анализа лигнина коньячного спирта, выделенного И. А. Егоровым и Р. Х. Егофаровой. В этом лигнине содержалось: углерода 61,16%, водорода 7,03% и метоксильных групп 13,09%. Л. М. Джанполадян получил для препарата лигнина коньячного спирта чрезвычайно мало углерода – 43,00% при содержании водорода – 6,86%. Эту аномалию, по нашему мнению, можно объяснить наличием углеводов в препарате. Действительно, Л. М. Джанполадян указывает, что в полученном им препарате лигнина коньячного спирта содержится глюкоза.

Нами были сняты ультрафиолетовые и дифференциальный (Д ϵ) спектры препарата водонерастворимого лигнина 9-летнего коньячного спирта, которые представлены на рис. 4.7.

Из этих данных видно, что в нейтральной среде препарат лигнина обладал максимумом при 273 нм, в щелочной – при 270 нм. Дифференциальный спектр имел два максимума – при 255 и 300 нм.

Сравнение этих спектров с соответствующими данными по этанол-лигнину дуба и лигнину Браунса из дуба (см. рис. 3.4) показывает их практически почти полную идентичность.

И. А. Егоров и Р. Х. Егофарова отмечают близость ИК-спектров этанол-лигнина дуба и коньячного спирта. Однако Л. М. Джанполадян нашел различие в ИК-спектрах между этанол-лигнином дуба и лигнином, выделенным из коньячного спирта.

Спектры поглощения в инфракрасной области, снятые нами в таблетках КВг на приборе UR-10, для препаратов лигнина, полученных из 3- и 9-летних коньячных спиртов Одесского коньячного завода, представлены на рис. 3.5.

Из этих спектров видно, что препараты лигнинов обладают гидроксильными группами (максимумы при 3450 см⁻¹ и 1220 см⁻¹), метоксильными группами (максимумы при 2940, 2860, 1330 и 1220 см⁻¹), карбонильными группами, не сопряженными с двойной связью (1730 см⁻¹), например, в сложных эфирах. В бензольном ядре (максимумы при 1620 и 1520 см⁻¹) имеется 1, 2, 3, 5-замещение (1340 см⁻¹) и группа С–Н в бензольном ядре, расположенная между двумя заместителями (1040 см⁻¹).

Сравнение этих данных с ИК-спектрами этанол-лигнина и лигнина Браунса из дуба (см. рис. 3.5) показывает практически почти полную их идентичность.

Нами исследовались спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) препаратов лигнина коньячного спирта, а также этанол-лигнина и лигнина Браунса из дуба. Исследование проводилось на спектрометре «Hitachi» в дейтероацетоне с использованием гексаметилдисилоксана в качестве внутреннего стандарта. Эти данные приведены на рис. 3.7.

Расшифровка ЯМР-спектра препарата лигнина коньячного спирта (Л.К.С.-9) показывает следующее: присутствие протонов метильных алифатических групп – основной пик при 1,10 м. д. и дополнительные пики при 0,50 и 0,85 м. д., обусловленные, очевидно, спин-спиновым эффектом; наличие протонов гидроксильных групп, находящихся в алифатической цепи, – пик при 3,30 м. д.; присутствие протонов метоксильных групп, связанных с бензольным ядром – сильный пик при 3,80 м. д.; наличие протонов фенольных гидроксидов – пик при 5,30 м. д.; протонов бензольного ядра, расположенных в различных местах кольца, – пики при 6,75 и 7,75 м. д.

Соотношение протонной активности в препарате лигнина показывает, что на одну метоксильную группу (три протона) приходится примерно 0,6 протонов бензольного ядра, 0,15 фенольных гидроксидов, 2,0 алифатических гидроксидов, 0,75 алифатических метильных групп (три протона) и 0,10 алифатических метиленовых групп (два протона).

При сравнении ЯМР-спектра лигнина коньячного спирта со спектрами лигнина Браунса (Л.Б.) и этанол-лигнина дуба (Э.Л.) выявляется значительное сходство. Однако относительная активность протонов алифатических гидроксидов (пики в районе 3,00–3,10 м. д.) этих препаратов была несколько меньше, особенно для лигнина Браунса. Возможно, это обусловлено тем, что лигнин коньячного спирта содержал больше связанных углеводов, чем другие препараты.

О наличии сравнительно прочно связанных с лигнином углеводов свидетельствуют опыты Л. М. Джанполадяна, анализировавшего препарат лигнина коньячного спирта. Косвенным доказательством присутствия углеводов в нашем препарате лигнина коньячного спирта служит факт низкого содержания в нем метоксильных групп – 11,38% по сравнению с 14,62% в лигнине Браунса и 20,50% в этанол-лигнине дуба. После дополнительного легкого гидролиза (3 ч с 2,5%-ной серной кислотой на кипящей водяной бане) в препарате лигнина коньячного спирта обнаружено всего 0,2% углеводов в пересчете на глюкозу (по реакции с антроном), тогда как содержание метоксильных групп увеличилось до 12,58%.

Таким образом, из данных элементарного анализа и результатов УФ-, ЯМР- и ИК-спектроскопии следует, что препараты, полученные нами из 3- и 9-летнего коньячного спирта, являются типичными лигнинами. Низкое содержание метоксильных групп свидетельствует о том, что они, по-видимому, близки к лигнину Браунса, а не к этанол-лигнину, который всегда характеризуется высоким содержанием алкоксигрупп.

Ранее нами и другими исследователями [46] для обозначения водонерастворимой фракции лигнинового комплекса коньячного спирта применялся термин «этанол-лигнин». На основании полученных данных, а также исследований по механизму распада лигнина в коньячном спирте (см. главу V) более правильным будет называть эту фракцию «лигнином Браунса», или водонерастворимым лигнином, а не этанол-лигнином.

Водорастворимый лигнин

Хотя, как указывалось выше, водорастворимая фракция лигнинового комплекса коньячного спирта составляет примерно 85% от общего количества, она исследована весьма слабо. Особенно это относится к нелетучим веществам, растворимым в воде, но нерастворимым в эфире. Можно предположить, что в состав этой фракции входят различные глюкозиды, гемикетали и эфиры, в состав которых входят ароматические компоненты лигнина. В этой же фракции находятся, по-видимому, и метоксилированные соединения нелигнинового характера.

Нелетучие водорастворимые вещества, как видно из табл. 4.11, составляют около 70% от общего количества продуктов распада лигнина. Из них примерно половина осаждается солями свинца. Кожным порошком сорбируется меньше – примерно одна треть. Причем вещества, которые сорбируются кожным порошком, полностью осаждаются свинцом.

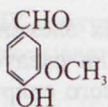
Исследования И. М. Скурихина и Б. Н. Ефимова [47] показали, что водорастворимые вещества лигнинового комплекса коньячного спирта легко окисляются перманганатом в условиях определения дубильных веществ по Левенталю. Таким образом, по этому методу они могут завышать данные анализа танидов в коньячных спиртах.

Ароматические альдегиды

Как указывалось выше, около 30% лигнинового комплекса коньячного спирта представлены веществами, растворимыми в эфире. Наши исследования показали, что в их состав входят ароматические альдегиды и кислоты.

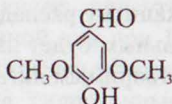
Рассмотрим некоторые свойства ароматических альдегидов, обнаруженных в коньячных спиртах.

Ванилин – $C_8H_8O_3$, молекулярная масса 152, $\rho = 1,056$.



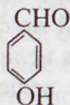
Температура плавления 81,2 °С, плохо растворим в воде (1 часть в 100 частях при 14 °С), легко растворим в спирте, хлороформе, эфире, сероуглероде и растворах щелочей. Обладает темно-синей флуоресценцией, усиливающейся в присутствии паров аммиака.

Сиреневый альдегид – C₉H₁₀O₄, молекулярная масса 182.



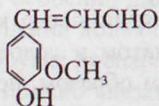
Температура плавления 113 °С, растворим в этаноле, эфире, хлороформе, уксусной кислоте, горячем бензоле, трудно – в воде и лигроине, совершенно нерастворим в петролейном эфире. Соли калия и натрия имеют желтый цвет, растворимы в воде и спирте. Дает темно-синюю флуоресценцию, усиливающуюся при обработке аммиаком.

p-Оксибензальдегид – C₇H₆O₂, молекулярная масса 122.



Температура плавления 115–116 °С, кристаллизуется из воды, сублимируется, растворим в горячей воде, этаноле, эфире, трудно растворим в холодной воде.

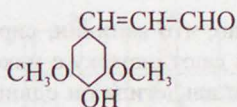
Кониферилловый альдегид – C₁₀H₁₀O₃, молекулярная масса 178.



Встречается в виде *цис*- (α) формы, нестабильной, легко полимеризующейся, и в виде *транс*- (β) формы.

Температура плавления 82,5 °С, кристаллизуется из бензола, растворим в метаноле, этаноле, эфире, хлороформе, лигроине; трудно – в воде. Дает зеленую флуоресценцию. На хроматограммах после обработки 1%-ным флороглюцином в концентрированной соляной кислоте и последующего опрыскивания аммиаком дает ярко-красную флуоресценцию.

Синаповый альдегид – C₁₁H₁₂O₄, молекулярная масса 208.



Температура плавления 108 °С, растворяется в спирте и уксусной кислоте, довольно трудно растворим в воде, бензоле и эфире и трудно – в бензине. В концентрированных минеральных кислотах растворяется с образованием сине-красной окраски. Дает зеленую флуоресценцию. На хроматограммах после обработки 1%-ным флороглюцином в соляной кислоте и последующего опрыскивания аммиаком дает ярко-красную флуоресценцию.

Поскольку ароматические альдегиды имеют решающее значение в образовании букета выдержанных коньяков, их свойства рассмотрим более подробно.

Ароматические альдегиды дают ряд характерных цветных реакций. Наиболее известна реакция с флороглюцином в концентрированной соляной кислоте. И. М. Скурихин, Н. Т. Семененко и Б. Н. Ефимов [48] определили спектры окраски с флороглюцином всех вышеуказанных ароматических альдегидов, которые представлены на рис. 4.2.

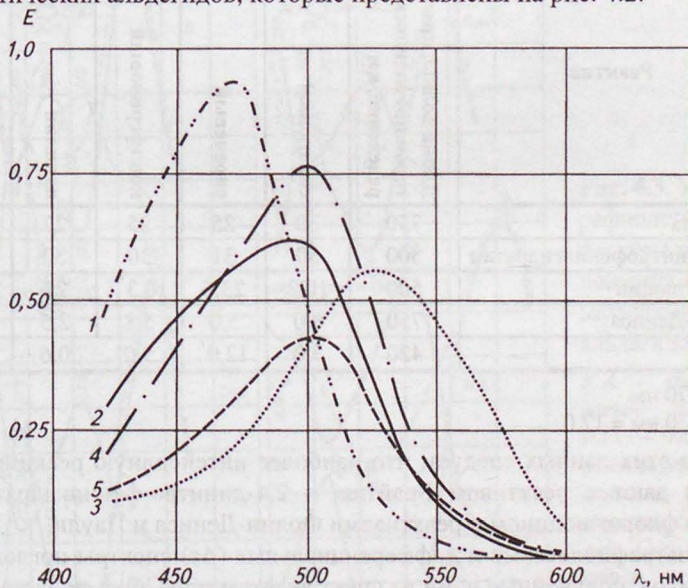


Рис. 4.2. Спектры окраски ароматических альдегидов с флороглюцином в HCl:

1 – *p*-оксибензальдегид; 2 – ванилин; 3 – кониферилловый; 4 – сиреневый; 5 – синаповый альдегид

Из этих данных видно, что ванилин, сиреневый и синаповый альдегиды с флороглюцином дают окраску с максимумом поглощения при 500 нм, у кониферилового альдегида он сдвинут в область более длинных (530 нм), а у *p*-оксибензальдегида – более коротких волн (470 нм).

С реактивом Фолин-Дениса (фосфорно-молибденовой и ортофосфорной кислотами) все альдегиды давали синюю окраску с максимумом поглощения при 760 нм, а с реактивом Брайтша (смесь хлорного железа и железосинеродистого калия) – синюю окраску с максимумом поглощения при 780 нм.

Нами, совместно с Б. Н. Ефимовым, были определены молярные коэффициенты поглощения окраски ароматических альдегидов, возникающей со всеми перечисленными выше реактивами. Эти данные приведены в табл. 4.12.

4.12. Молярные коэффициенты поглощения окраски ароматических альдегидов в $\epsilon \cdot 10^3$

Реактив	Длина волны, при которой проводилось определение, нм	Альдегиды				
		синаповый	сиреневый	кониферильный	ванилин	<i>p</i> -оксибензальдегид
Брайтша	750	30	25	25	27	2,3
2, 4-Динитрофенилгидразин	500	30	31	30	30	30
Флороглюцин	500	10,2	23,6	10,3**	22	20,8
Фолин-Дениса	750	8,0	5,0	5,8	2,5	<0,1
Паули	420	7,0	12,0*	5,0	0,6	0,4

* При 470 нм.

** При 530 нм = 17,0.

Из этих данных следует, что наиболее интенсивную реакцию альдегиды дают с реактивом Брайтша и 2,4-динитро-фенилгидразином, затем с флороглюцином и реактивами Фолин-Дениса и Паули.

Ультрафиолетовые и дифференциальные ($\Delta\epsilon$) спектры поглощения альдегидов, полученные нами на спектрофотометре СФ-4, представлены на рис. 4.3.

Из этих данных видно, что ванилин в нейтральной среде обладает максимумами поглощения при 225, 280 и 310 нм, в щелочной среде – при 255 и 355 нм и с площадкой при 300 нм. Дифференциальный спектр

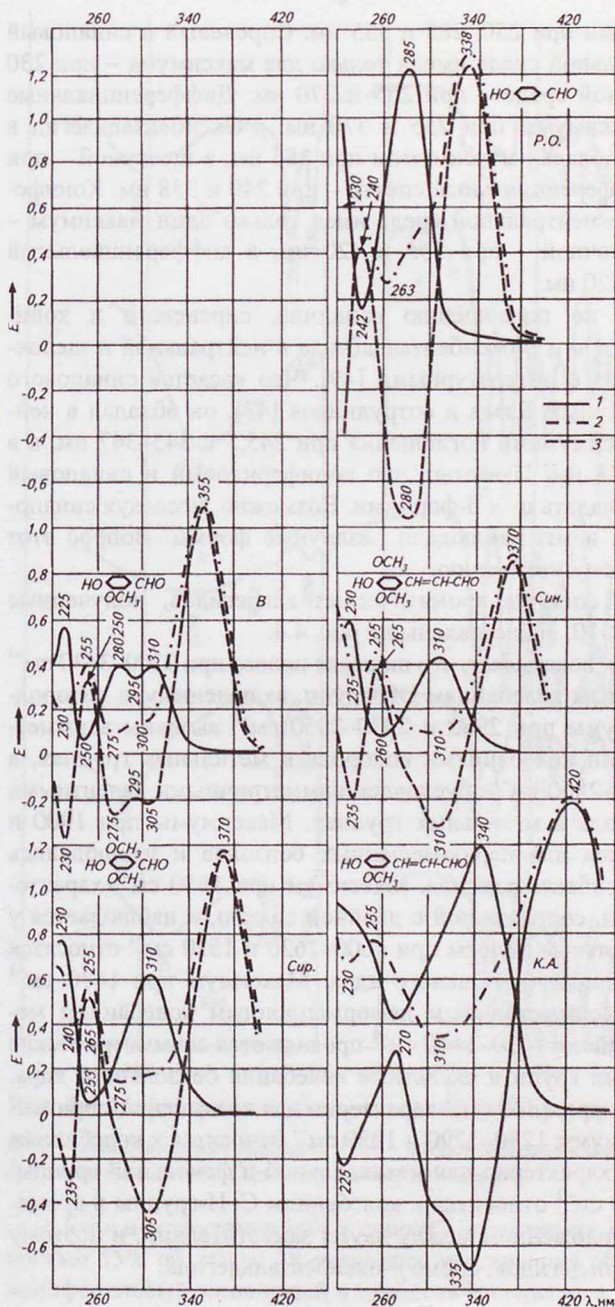


Рис. 4.3. Ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических альдегидов:

К.А. – кониферильный альдегид; Р.О. – параоксибензальдегид; В – ванилин; Син. – синяновый альдегид; Сир. – сиреневый альдегид; 1 – спектры в нейтральном спирте; 2 – спектры в щелочном спирте; 3 – Δε-спектр

обладал максимумами при 250, 285 и 355 нм. Сиреневый и синаповый альдегиды в нейтральной среде имели только два максимума – при 230 и 310 нм, в щелочной среде – при 255 и 370 нм. Дифференциальные спектры имели максимумы при 255 и 370 нм. *p*-Оксибензальдегид в нейтральной среде обладал максимумом при 285 нм, в щелочной – при 230 и 338 нм, а дифференциальный спектр – при 240 и 338 нм. Конифериловый альдегид в нейтральной среде имел только один максимум – при 340 нм, в щелочной – при 255 и 420 нм, а дифференциальный спектр – при 270 и 420 нм.

Наши данные по поглощению ванилина, сиреневого и кониферилового альдегидов и *p*-оксибензальдегида в нейтральной и щелочной среде совпадают с литературными [49]. Что касается синапового альдегида, то, по данным Блэка и сотрудников [49], он обладал в нейтральной среде максимумами поглощения при 245,5 и 345–347 нм, а в щелочной – при 443 нм. Известно, что конифериловый и синаповый альдегиды могут обладать α - и β -формами. Возможно, исследуя синаповый альдегид, Блэк и мы наблюдали различные формы. Вопрос этот подлежит дальнейшему уточнению.

Инфракрасные спектры ароматических альдегидов, полученные нами на приборе UR-10, представлены на рис. 4.4.

Расшифровка их показывает, что широкая полоса при 3200–3430 см^{-1} относится к валентным колебаниям ОН-групп, включенным в водородную связь. Максимумы при 2980 и 2930–2950 см^{-1} вызваны асимметричными валентными колебаниями водорода в метильных группах, а максимум при 2850–2860 см^{-1} обусловлен симметричными валентными колебаниями водорода в метильных группах. Максимумы при 1900 и 1770 см^{-1} характерны для паразамещенных бензолов и наблюдались нами только у *p*-оксибензальдегида. Максимум при 1680 см^{-1} характерен для С=О-группы, сопряженной с двойной связью, и наблюдается у всех альдегидов. Сильные полосы при 1600–1620 и 1520 см^{-1} относятся к скелетным колебаниям бензольного ядра. Максимум при 1470 см^{-1} следует отнести к асимметричным деформационным колебаниям метильных групп. В районе 1430–1440 см^{-1} проявляются асимметрические колебания метильных групп и скелетные колебания бензольного ядра. Наличие максимума при 1340 см^{-1} характерно для соединений сирингилового ряда. Максимумы 1280–1290 и 1220 см^{-1} относятся к колебаниям группы =С–О–, что характерно для метоксильной и фенольной группы. Максимум при 1040 см^{-1} относится к колебаниям С–Н-группы в ароматическом ядре, расположенном между двумя заместителями, и поэтому проявляется у всех альдегидов, кроме *p*-оксибензальдегида.

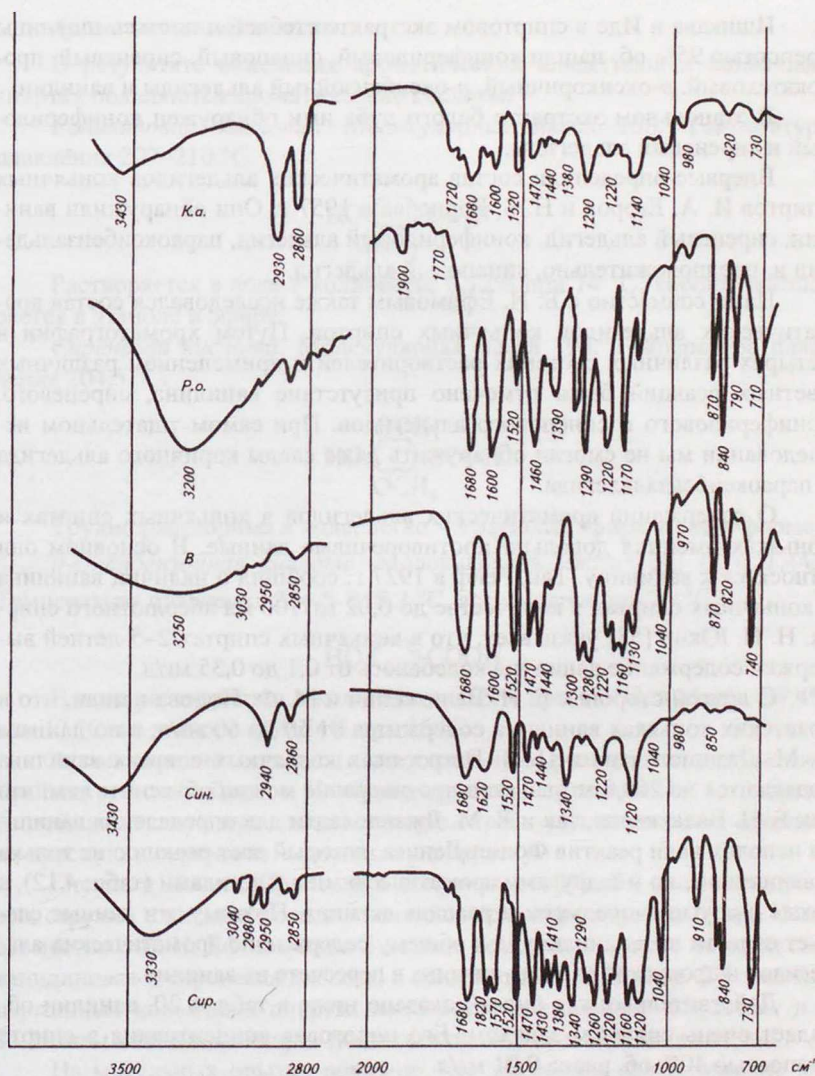


Рис. 4.4. Инфракрасные спектры поглощения ароматических альдегидов: *К.А.* – кониферилловый альдегид; *Р.О.* – параоксибензальдегид; *В* – ванилин; *Син.* – синаповый альдегид; *Сир.* – сиреневый альдегид

Блэк и сотрудники [49] в спиртовом экстракте древесины дуба крепостью 55% об. после 48-месячного настаивания обнаружили ванилин, кониферилловый, синаповый и сиреневый альдегиды.

Ишикава и Иде в спиртовом экстракте стеблей и листьев пшеницы крепостью 95% об. нашли кониферилловый, синаповый, сиреневый, протокатеховый, *p*-оксикоричный, *p*-оксibenзойный альдегиды и ванилин.

В этанольном экстракте белого дуба ими обнаружен кониферилловый и сиреневый альдегиды.

Впервые определили состав ароматических альдегидов коньячных спиртов И. А. Егоров и Н. Б. Борисова в 1957 г. Они обнаружили ванилин, сиреневый альдегид, кониферилловый альдегид, параоксibenзальдегид и, предположительно, синаповый альдегид.

Нами совместно с Б. Н. Ефимовым также исследовался состав ароматических альдегидов коньячных спиртов. Путем хроматографии в четырех различных системах растворителей и применением различных цветных реакций было отмечено присутствие ванилина, сиреневого, конифериллового и синапового альдегидов. При самом тщательном исследовании мы не смогли обнаружить даже следы коричневого альдегида и параоксibenзальдегида.

О содержании ароматических альдегидов в коньячных спиртах и коньяках имеются довольно противоречивые данные. В основном они относятся к ванилину. Так, Рейф в 1927 г. сообщил о наличии ванилина в коньячных спиртах в количестве до 0,02 мг/100 мл абсолютного спирта. Н. П. Юкин [58] указывает, что в коньячных спиртах 2–5-летней выдержки содержание ванилина колебалось от 0,1 до 0,35 мг/л.

С другой стороны, Е. Н. Валуженич и М. Ф. Попова нашли, что в советских коньяках ванилина содержится от 50 до 60 мг/л, а по данным Л. М. Джанполадяна и Ц. Л. Петросян, в коньячных спиртах ванилина содержится до 203,8 мг/л. Такое противоречие можно объяснить тем, что как Е. Н. Валуженич, так и Л. М. Джанполадян для определения ванилина использовали реактив Фолин-Дениса, который дает реакцию не только с ванилином, но и с другими ароматическими альдегидами (табл. 4.12), а также с другими продуктами распада лигнина. Поэтому эти данные следует отнести не к ванилину, а к общему содержанию ароматических альдегидов и продуктов распада лигнина в пересчете на ванилин.

Действительно, как будет показано ниже в табл. 4.20, ванилин обладает очень сильным запахом. Его пороговая концентрация в спирте крепостью 40% об. равна 0,01 мг/л.

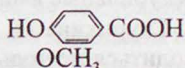
В коньячном спирте пороговая концентрация ванилина повышается до 0,1 мг/л. При больших концентрациях ванилина (30 мг/л) букет коньячного спирта искажается.

Исследования, проведенные нами совместно с Б. Н. Ефимовым (см. табл. 5.17), показали, что в коньячных спиртах до 15 лет выдержки ванилина содержится около 1,6 мг/л, сиреневого альдегида – до 2,8 мг/л, синапового альдегида – до 2,4 мг/л и конифериллового альдегида – до 2,6 мг/л.

Ароматические кислоты

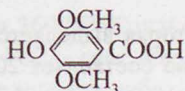
В результате окисления ароматических альдегидов в коньячных спиртах появляются ароматические кислоты.

Ванилиновая кислота. Молекулярная масса 168. Температура плавления 207–210 °С.



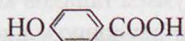
Растворяется в воде в количестве 0,12% при 14 °С, хорошо растворяется в этаноле и эфире.

Сиреневая кислота. Молекулярная масса 198. Температура плавления 204,5 °С.



Трудно растворима в воде, легко – в этаноле, эфире и хлороформе.

p-Оксибензойная кислота. Молекулярная масса 138; $\rho_4^{20} = 1,443$. Температура плавления 214,5–215,2 °С, возгоняется при 76 °С.



В воде растворяется в количестве 0,79% при 15 °С, в эфире – 9,4% при 17 °С и в этаноле – 39,74% при 15 °С.

Ароматические кислоты дают сильную реакцию с реактивами Брайтша и Фолин-Дениса. Наиболее характерна реакция Паули. *p*-Оксибензойная кислота дает светло-желтую окраску, ванилиновая – оранжево-красную и сиреневая – фиолетовую окраску.

Отсука и Имаи [50] нашли в спиртовом (60% об.) экстракте дубовых стружек в виски и бренди ванилиновую и сиреневую кислоты. Нами совместно с Б. Н. Ефимовым в 3-летнем коньячном спирте обнаружены ванилиновая и сиреневая кислоты в количестве по 0,16 мг/л. В более выдержанных коньячных спиртах количество этих кислот возрастает и в 15-летнем коньячном спирте достигает примерно по 0,5 мг/л каждой.

На модельных опытах показано, что указанные ароматические кислоты образуются не только в результате окисления ванилина и сиреневого альдегида, но также при окислении кониферилового и синапового альдегидов и перешедших в коньячный спирт продуктов распада лигнина.

Дубильные вещества и близкие к ним соединения

Непосредственно дубильных веществ, т. е. веществ, способных дубить кожу, в коньячном спирте даже при длительной выдержке сравни-

тельно немного – до 0,25 г/л. Однако в коньячных спиртах имеются в значительном количестве вещества, близкие по химическому строению к дубильным. Общим признаком, позволяющим их объединить, является наличие пирогалловых гидроксильных групп. Поэтому представляется целесообразным весь комплекс веществ, имеющих пирогалловые гидроксилы, обозначить как «дубильные вещества коньячного спирта».

Согласно данным И. М. Скурихина [1, 28], дубильные вещества в коньячном спирте могут находиться не только в свободном состоянии, но и в связанном с лигнином; им также установлено, что таниды коньячного спирта не представляют собой однородного комплекса. В зависимости от способности адсорбироваться кожным порошком и растворимости в водных растворах дубильные вещества можно разделить на три фракции (см. табл. 5.19):

- водонерастворимую, которая выделяется из раствора после отгонки спирта. Ее количество составляет 20–36% (по содержанию пирогалловых гидроксилы) от суммы дубильных веществ, растворимых в коньячном спирте;
- водорастворимую, которая остается в растворе после отгонки спирта и адсорбируется кожным порошком. Ее количество составляет 36–60% от общей суммы танидов коньячного спирта;
- водорастворимую, не сорбирующуюся кожным порошком. Ее количество составляет 20–30% от суммы танидов.

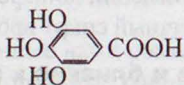
В каждой из этих фракций имеются свободные и связанные с лигнином таниды. О их составе пока ничего не известно.

По данным Хеннига и Буркхардта, в результате гидролиза дубильных веществ в коньячных спиртах в заметных количествах появляются эллаговая и галловая кислоты. Отсука и Имаи [50] нашли в водно-спиртовых растворах древесины дуба, а также в бренди и виски, галловую и эллаговую кислоты.

В настоящее время установлено, что дубильные вещества дуба на 10% состоят из гидролизующихся танидов – сложных эфиров галловой кислоты и ее димеров, но в основном – из конденсированных танинов: 3–8 молекул катехиновой кислоты и лейкоантоцианидинов.

Ниже рассматриваются свойства галловой и эллаговой кислот.

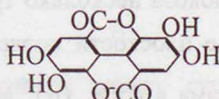
Галловая кислота – $C_7H_6O_5$; молекулярная масса 170.



Из воды кристаллизуется с 1 молекулой H_2O .

Нерастворима в хлороформе, бензоле, в эфире – 2,5%, в спирте крепостью 90% об. – 18,9%, в ацетоне – 29,4%, в уксусно-этиловом эфире – 8,4%. Флуоресцирует в ультрафиолетовом свете. $K_1 = 4 \cdot 10^{-5}$ (при 25 °С), с KCN дает рубиновое окрашивание, с $FeCl_3$ – синее. Обладает антиоксидатным действием по отношению к терпенам и жирным маслам. Встречается в качестве постоянного сопутствующего компонента древесины дуба. Кожным порошком не сорбируется.

Эллаговая кислота – $C_{14}H_6O_8$; молекулярная масса 302.



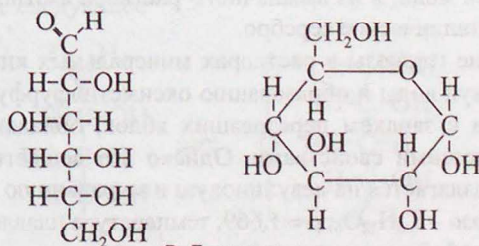
Температура плавления 360 °С. Трудно растворима в воде и спирте, нерастворима в эфире, с $FeCl_3$ дает зеленое окрашивание. Образуется при гидролизе дубильных веществ дуба.

Кроме этих веществ, в коре и листьях дуба, но не в древесине, обнаруживаются такие соединения, как кверцетол (кверцетин) и кверцетозид (кверцитрин). Можно предполагать, что они присутствуют и в коньячных спиртах. Однако надежных доказательств их присутствия пока нет.

Углеводы и продукты их превращений

В коньячных спиртах углеводы представлены главным образом простейшими моносахарами – глюкозой, фруктозой, ксилозой, арабинозой, рамнозой и, возможно, маннозой, а также небольшим количеством декстринов. Кроме того, при купаже коньяка добавляют сахарозу и колер – продукт карамелизации сахарозы.

Глюкоза – $C_6H_{12}O_6$; ρ (безводной) = 1,544, температура плавления (безводной) 146 °С. Представляет собой многоатомный альдегидоспирт следующего строения:



D-Глюкоза

(альдегидная форма) (циклическая форма)

В растворах большинство молекул моносахаридов находится в виде таутомерных циклических форм, являющихся внутримолекулярными полуацетальями, что и определяет многие их реакции.

Альдегидная форма глюкозы обладает четырьмя асимметрическими атомами углерода, а у циклической формы появляется пятый асимметрический атом (входивший в карбонильную группу альдегидной формы). Вследствие этого D-глюкоза может существовать в двух модификациях, названных α - и β -формами и отличающихся некоторыми своими свойствами. α -D-глюкоза несколько труднее растворима в воде и имеет удельное вращение плоскости поляризации $(\alpha)_D^{20} = +110,1^\circ$, а β -D-глюкоза более растворима в воде, $(\alpha)_D^{20} = +19,3^\circ$. В растворах вращение α -D-глюкозы постепенно падает до $+52,3^\circ$, тогда как вращение β -D-глюкозы возрастает до той же величины.

Таким образом, в водных растворах обе формы подвергаются мутаротации, причем устанавливается конечное вращение плоскости поляризации $(\alpha)_D^{20} = +52,3^\circ$, которое далее не изменяется и соответствует состоянию равновесия между α - и β -формами.

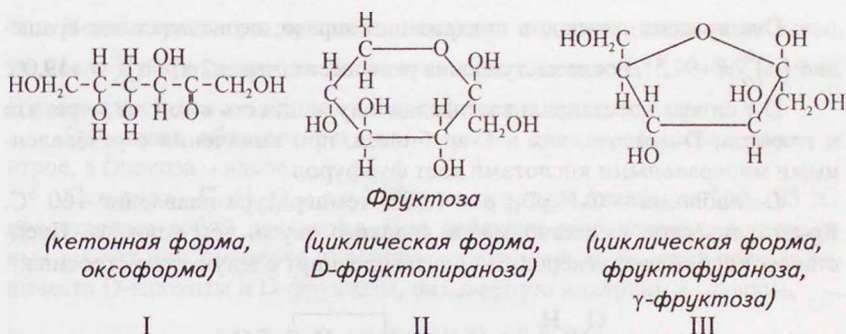
Скорость установления равновесия в значительной степени зависит от температуры, а также от содержания некоторых веществ, действующих как катализаторы. Так, для установления равновесия и достижения постоянного угла вращения раствора глюкозы в чистой дистиллированной воде при отсутствии следов щелочи и температуре $15-20^\circ\text{C}$ требуется 24 ч, а при нагревании до кипения – несколько минут.

Если к раствору прибавить ничтожное количество щелочей – соды или аммиака, – равновесие достигается мгновенно.

Глюкоза, как и все другие моносахариды, является сильным восстановителем. Так, при действии глюкозы из фелинговой жидкости выделяется закись меди, а из аммиачного раствора азотнокислого серебра выделяется металлическое серебро.

Нагревание глюкозы в растворах минеральных кислот приводит к потере 3 молекул воды и образованию оксиметилфурфурола – маслянистой жидкости с запахом перезревших яблок, обладающей сильными восстанавливающими свойствами. Однако это вещество нестойко и в дальнейшем разлагается на левулиновую и муравьиную кислоты.

D-Фруктоза – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; $\rho = 1,669$, температура плавления $102-104^\circ\text{C}$. Представляет собой кетоспирт следующего строения:



Таким образом, фруктоза может существовать в трех стереоизомерных формах – дециклизованной, со свободной кетонной группой (оксоформа) I, циклической с шестичленным кольцом (фруктопираноза) II и циклической с пятичленным кольцом (фруктофураноза) III. Последняя, обозначаемая как γ-фруктоза, входит в состав полисахаридов и гликозидов.

В свою очередь D-фруктопираноза может существовать в двух модификациях: α- и β-формах.

В кристаллах находится всегда β-D-фруктоза.

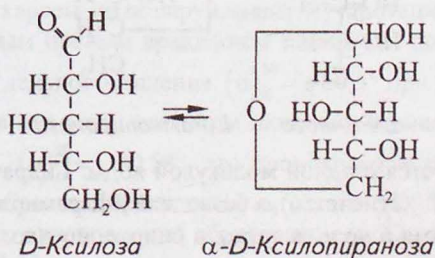
В водных растворах D-фруктоза сильно дециклизована, но одновременно представлена в виде фруктопиранозы и фруктофуранозы.

D-Фруктоза вращает плоскость поляризации влево. Явление мутаротации у нее выражено сравнительно слабо. Начальное вращение $(\alpha)_D^{20}$ равно минус 133° и конечное – минус 93°. Как и глюкоза, она является восстановителем и раствор Фелинга восстанавливает до закиси меди.

D-Ксилоза – C₅H₁₀O₅; ρ = 1,535; температура плавления 154 °С.

Кристаллическое вещество почти в два раза менее сладкое, чем сахароза.

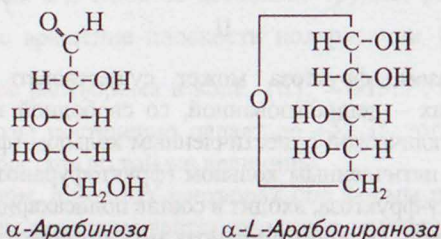
Строение ее следующее:



Она вращает плоскость поляризации вправо; первоначальное вращение $(\alpha)_D^{20} = +92,5^\circ$, после наступления равновесия (через 2 ч) $(\alpha)_D^{20} = +19,0^\circ$.

D-Ксилоза восстанавливает фелингову жидкость в той же мере, что и глюкоза; D-ксилоза, как и L-арабиноза, при кипячении с разбавленными минеральными кислотами дает фурфурол.

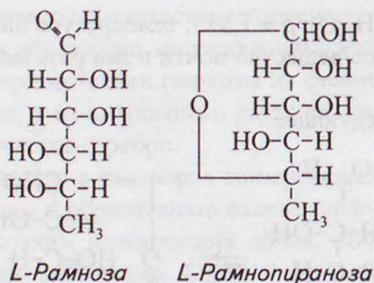
L-Арабиноза – $C_5H_{10}O_5$; $\rho = 1,585$; температура плавления $160^\circ C$. Кристаллическое вещество менее сладкого вкуса, чем глюкоза. Представляет собой пятиуглеродный альдегидоспирт следующего строения:



L-Арабиноза кристаллизуется в виде β -формы; вращает плоскость поляризованного луча вправо $-(\alpha)_D^{20} = +105,5^\circ$; хорошо растворима в воде, труднее – в спирте, в эфире нерастворима. Она восстанавливает фелингову жидкость с образованием закиси меди.

Под действием разбавленных минеральных кислот она теряет 3 молекулы воды и образует фурфурол.

L-Рамноза – $C_6H_{12}O_5$. Представляет собой метилпентозу следующего строения:



Кристаллизуется с одной молекулой воды. Гидрат L-рамнозы плавится около $93-97^\circ C$ (нечетко), а безводная β -L-рамноза при $122-126^\circ C$. Хорошо растворима в воде, а также в спирте, но плохо – в эфире. Безводная L-рамноза на воздухе поглощает воду и переходит в моногидрат.

Инверсия сахарозы протекает при значительно более мягких условиях, чем гидролиз других дисахаридов, например, мальтозы. Так, 0,01–0,02% HCl или 0,03–0,05% H₂SO₄ инвертируют сахарозу в течение 30–60 мин при температуре 80–95 °С.

Константа инверсии *K*, являющаяся мерой скорости гидролиза, сильно возрастает с температурой; при 45° С она в 3,5 раза выше, чем при 35° С. Большое влияние на скорость инверсии оказывает не только концентрация кислоты, но и ее природа (точнее концентрация ионов водорода). Сравнительные константы инверсии для 1,0 молярных растворов кислот (HCl принимаем за 100) следующие:

Бромистоводородная	111,40	Ортофосфорная	6,21
Азотная	100,00	Лимонная	1,72
Серная	53,60	Муравьиная	1,53
Щавелевая	18,57	Яблочная	1,27
Сернистая	15,16	Молочная	1,07
		Уксусная	0,40

Сахароза хорошо растворима в воде. Так, приводятся следующие данные по ее растворимости в 100 г воды: при 12,5 °С – 199 г, при 20 °С – 204 г, при 45 °С – 245 г, при 100 °С – 487 г (по другим данным – 500 г). В абсолютном спирте, даже в горячем, сахароза малорастворима. Спирт, содержащий воду, лучше растворяет сахарозу. В эфире и хлороформе – нерастворима. При растворении сахарозы в воде происходит уменьшение объема (табл. 4.13).

4.13. Контракция растворов сахарозы по Ландольту

Сахароза, %	Контракция, мл на 1 л	Сахароза, %	Контракция, мл на 1 л	Сахароза, %	Контракция, мл на 1 л
0	0,0	40	11,0	80	11,5
10	3,0	50	12,8	90	7,5
20	6,0	60	13,7	100	0,0
30	8,7	70	13,4		

Из приведенной структурной формулы видно, что в сахарозе нет карбонильной группы. Поэтому она не реагирует с фенилгидразином и не восстанавливает Фелинговой жидкости, а также не изменяется под действием разбавленных щелочей.

Колер. Колер представляет собой продукт карамелизации сахарозы. Его получают при нагревании сахарозы при температуре 180–200 °С, т. е. выше температуры ее плавления. При этом происходит дегидратация с образованием различных полимерных продуктов – карамелей, органических кислот и других мало изученных соединений. В зависи-

мости от степени дегидратации различают следующие карамели: карамелан (при отнятии 10,5% воды) – $C_{24}H_{36}O_{18}$; карамелен (при отнятии 14% воды) – $C_{36}H_{50}O_{25}$ и карамелин (при отнятии 18% воды). Последняя карамель трудно растворима даже в горячей воде и поэтому для получения колера карамелизацию прекращают на стадии карамелена. Следует учесть, что окраска колера зависит не от ангидридов сахарозы, т. к. они бесцветны, а от образующихся при этом гуминовых кислот.

Колер содержит обычно от 35 до 60% сахара. Он хорошо растворяется в воде и коньячном спирте. Его окраска при разведении 1 мл в 1 л воды должна соответствовать окраске 10 мл 0,1 н йода в 1 л воды. Плотность колера при обычной температуре приблизительно равна 1,3–1,4.

Качественный состав сахаров впервые исследовал И. М. Скурихин, который методом бумажной хроматографии в 1957 г. обнаружил глюкозу, арабинозу и ксилозу. В дальнейшем Личев и Панайотов в 1958 г. нашли в коньячных спиртах рамнозу. Позднее в них нашли фруктозу. Отсука, Морианага и Имаи [51] обнаружили в виски ксилозу, арабинозу, фруктозу и глюкозу; в бренди – глюкозу, фруктозу и ксилозу; в спиртовых экстрактах древесины дуба – ксилозу, арабинозу, глюкозу, фруктозу и рамнозу.

Сахароза в коньячных спиртах не обнаруживается. Но в коньяках в результате добавления сахарного сиропа она содержится в концентрации до 25 г/л. Колер обычно добавляют в обычные коньяки и редко в марочные. Количество колера в коньяках определяют опытным путем.

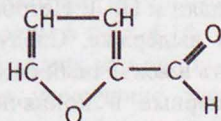
Общее содержание сахаров в коньячных спиртах может достигать значительных величин – до 2 г/л. При выдержке они подвергаются различным превращениям, которые будут более подробно рассмотрены в главе V.

Здесь мы лишь рассмотрим продукты их дегидратации – альдегиды фуранового ряда, которые образуются при выдержке.

Альдегиды фуранового ряда

Из альдегидов фуранового ряда в коньячных спиртах обнаружены фурфурол, метилфурфурол и оксиметилфурфурол.

Фурфурол – $C_5H_4O_2$; $\rho_4^{20} = 1,1598$, $n_D^{20} = 1,5260$, температура плавления –38,7 °С, температура кипения 161,7 °С; 91,5 °С при 60 мм рт. ст.

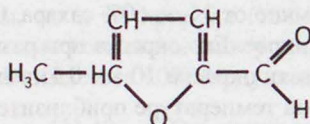


Бесцветная жидкость с характерным запахом. Хорошо растворим в спирте и эфире. В воде растворяется 9,1 г в 100 мл при 13 °С. При хранении медленно разлагается с образованием муравьиной кислоты и гу-

миновых веществ, обладающих коричневой окраской. В кислой среде с анилином дает характерную розовую окраску, которая используется для количественного определения.

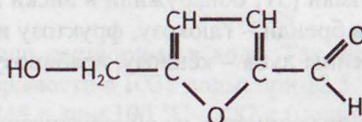
Образуется при дегидратации пентоз (ксилозы, арабинозы).

Метилфурфурол – $C_6H_6O_2$; молекулярная масса 110, масло, температура кипения $187^\circ C$; $\rho_4^{18} = 1,072$. Растворяется в 30 частях воды.



Образуется при дегидратации метилпентоз (например, рамнозы).

Оксиметилфурфурол – $C_6H_6O_3$; температура плавления $35-35,5^\circ C$, температура кипения $114-116^\circ C$, $n_D^{15} = 1,5105$.



Растворим в воде, этаноле, уксусноэтиловом эфире, трудно – в эфире. Перегоняется с паром. Восстанавливает фелингову жидкость. С концентрированной HCl дает красную окраску. Образуется при дегидратации гексоз (например, глюкозы и фруктозы).

Фурфурол в шарантских коньячных спиртах обнаружен в 1931 г. в количестве $2-44$ мг/л (в среднем 24 мг/л). Л. М. Джанполадян и Ц. Л. Петросян в 1950 г. нашли фурфурол в армянских коньячных спиртах $1-47$ лет выдержки, от $0,17$ до $1,43$ мг/100 мл безводного спирта. По Равазу, во французских коньячных спиртах фурфурола содержится от $1,26$ до $2,10$ мг/100 мл а. а.

В арманьяках фурфурола содержится от $0,6$ до $1,0$ мг/100 мл (в среднем $0,7$), в американских коньяках – от следов до $5,0$ мг/100 мл (в среднем $1,7$), в греческих коньяках – от следов до $2,4$ мг/100 мл (в среднем $1,0$).

Валер, Л. М. Джанполадян и Ц. Л. Петросян отмечают увеличение количества фурфурола при выдержке. Следует учитывать, что часть фурфурола может переходить в коньячный спирт при перегонке.

Метилфурфурол – впервые в коньячных спиртах обнаружен Л. М. Джанполадяном и Ц. Л. Петросяном [52] в количествах от $5,4$ до $16,0$ мг/л, причем содержание его с выдержкой увеличивается – примерно так же как и содержание фурфурола в спиртах.

Оксиметилфурфурол – по данным Л. М. Джанполадяна и Р. С. Джаназян [44], в старых отечественных и французских коньяках его содержание значительно превышает содержание фурфурола (81,5–160 мг/л).

Минеральные и другие вещества

По данным Л. М. Джанполадяна и Ц. Л. Петросян, содержание золы колеблется от 0,034 г/л в молодых спиртах (1 года выдержки) до 0,118 г/л в старых спиртах (47 лет выдержки) и составляет в среднем около 1% от экстракта. Во французских коньяках содержание золы обычно колеблется от 50 до 70 мг/л (лишь один образец – 170 мг/л), в армянских зола может достигнуть 200 мг/л. В итальянских бренди зола составляла 150–500 мг/л.

Состав зольных элементов коньячных спиртов и коньяков еще весьма плохо исследован. Исходя из состава золы древесины дуба (см. главу III), можно ожидать присутствия К, Na, Ca, Mg, Cl, P, Si. Кроме того, при перегонке вследствие контакта с медной и железной аппаратурой в коньячный спирт переходит иногда заметное количество железа и меди.

Во французских коньячных спиртах железа содержится от 0,5 до 2,75 мг/л, итальянских – от 0 до 2,5 мг/л. В грузинских коньячных спиртах [11] содержание железа колебалось от 0,5 до 2,5 мг/л, меди – от 1,9 до 4,1 мг/л. Лафон и Куйо обнаружили в коньячных спиртах свинец. Причем в молодых спиртах его было меньше (0,02–0,3 мг/л), чем в старых (0,3–0,5 мг/л), что объясняется концентрированием в результате испарения.

Коньячные спирты, хранящиеся в алюминиевых цистернах без покрытия, могут содержать до 20 мг/л алюминия, что плохо отражается на их вкусе и аромате.

Нами, совместно с А. В. Карякиным и Г. Н. Саенко, проводилось исследование минерального состава грузинских коньячных спиртов, выдержанных в бочках от 2 до 15 лет, а также дубового экстракта, полученного 2,5-суточным настаиванием дубовых опилок со свежеперегнанным коньячным спиртом при комнатной температуре. Проводилось определение сухого остатка, золы и 37 элементов, содержащихся в золе. Си и Fe определяли колориметрически (см. главу VIII), Na, K, Mg и Ca – методом пламенной фотометрии, остальные элементы – спектрально. Результаты анализа приведены в табл. 4.14.

Из данных табл. 4.14 видно, что при выдержке коньячных спиртов происходит закономерное увеличение экстракта и золы, зольность (% золы в экстракте) при этом снижается, что, по-видимому, обусловлено выпадением в осадок ряда элементов.

4.14. Содержание элементов в коньячных спиртах

Показатели	Дубовый экстракт	Коньячные спирты, возраст				
		2 г.	3 г.	7 л.	11 л.	15 л.
Экстрактивные вещества, г/л	1,46	0,74	0,90	1,2	2,0	2,6
Зола, мг/л	65,7	46,4	78,9	71,7	83,1	106,1
Зольность, %	4,5	6,28	8,8	5,98	4,16	4,08
Содержание в спирте, мг/л						
Na	13	5	3	6	9	9
K	3	6	22	18	18	25
Ca	4	0,6	0,7	0,6	0,9	0,8
Mg	10	0,6	1,7	0,5	0,5	0,8
Cu	0,3	3,5	4,7	1,8	0,4	2,1
Fe	0,4	0,8	0,8	0,7	0,6	0,7
Al	0,3	0,5–0,9	0,1	0,1–0,2	0,8–1,6	1,1–2,2
P	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3
Si	>7	>5	>8	>7	>8	>10
Mn	0,07–0,7	0,05–0,5	0,08–0,8	0,07–0,7	0,08–0,8	0,1–1,0
Содержание в спирте, γ/л						
Ba	195	50	160	26	80	50–100
Pb	30–70	5–10	4	2	8–16	3–5
Cr	0,3–0,7	25	4	4	4–8	1–3
Sr	15–20	5	4–8	4	24	20–30
Sn	0,7–2,0	2–5	2–4	2	0,8–2,0	1–3
Zn	7	150	24	21	24	30
Ti	2	5	2	2	8	10
Ni	3–7	25	4–8	20	4	5
Be	0,0	0,2	0,0	0,2	0,2	0,3
Mo	0,3	0,5	0,2	0,0	0,0	0,3
V	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	1
Li	0	0	8	7	24	30
Ag	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2–0,4	0,0
Zr	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0

Примечание. Bi, Co, Sb, Ge, Ta, Tl, W, Ga, Y, In, Ce, La и Cd не обнаружены.

Особенно заметно при выдержке уменьшение Mg, Fe и Cu, что можно объяснить осаждением их в виде труднорастворимых солей дубильных и органических кислот. Содержание K и Na увеличивается, по-видимому, в результате экстракции из древесины и концентрирования вследствие испарения спирта из бочек при выдержке. Закономерных изменений в содержании остальных элементов не наблюдалось. Обра-

щает на себя внимание относительно заметное содержание таких химически активных элементов, как Mn (50–1000 γ /л), Sr (4–30 γ /л), Zn (7–150 γ /л), Ti (2–10 γ /л), Ni (2–25 γ /л), Cr (0,3–25 γ /л) и Sn (0,7–3 γ /л).

Согласно действующим СанПиН 2.3.2.1078-01 в коньячных спиртах и коньяках допускается следующее количество тяжелых металлов.

	Количество, мг/л
Свинец	не более 0,3
Мышьяк	не более 0,3
Кадмий	не более 0,03
Ртуть	не более 0,005
Радиоактивные элементы:	не более, Бк/л
Цезий-137	70
Стронций-9	100

В коньячных спиртах обнаруживаются также азотистые вещества. Ц. Л. Петросян в 1957 г. нашла, что азотистые вещества составляют обычно около 2% от экстрактивных веществ коньячных спиртов. Так, содержание общего азота в 24-летнем коньячном спирте достигло 81,9 мг/л. Среди азотистых веществ выдержанных коньячных спиртов преобладают аминокислоты (глутаминовая кислота, пролин, фенилаланин, гликокол).

Л. М. Джанполадян считает, что в коньячных спиртах часть экстрактивных веществ находится в коллоидном состоянии. Однако состав этих коллоидов им подробно не исследовался.

Ультрафиолетовые спектры поглощения

Впервые ультрафиолетовые спектры (УФ-спектры) поглощения коньячных спиртов и коньяков были получены Н. М. Сисакином, В. Б. Евстигнеевым и И. А. Егоровым [53]. Они установили, что исследованные ими коньяки и коньячные спирты обладали максимумом поглощения при 280 нм и минимумом при 250 нм. Эти авторы считают, что максимум при 280 нм является характерным для выдержанных коньячных спиртов и коньяков, и назвали его «коньячным».

Е. Л. Мнджоян и Р. С. Джаназян нашли максимум поглощения при 275–280 нм в свежеперегнанных коньячных спиртах, причем оптическая плотность спирта в зависимости от сорта заметно колебалась.

Вместе с тем Э. М. Шприцман при исследовании отечественных коньячных спиртов и образца коньяка не обнаружил максимума поглощения при 280 нм. Небольшой максимум при 280 нм был им найден только при исследовании французского коньяка «Мартель».

А. Д. Лащхи [11] при исследовании грузинских коньячных спиртов и коньяков обнаружил максимум поглощения при 280 нм только у коньяков. Коньячные спирты обладали максимумом поглощения при

270 нм. Весьма примечательно, что при опытах с коньяками не наблюдалось какой-либо зависимости между величиной оптической плотности и качеством напитка.

И. А. Егоров и Н. Б. Борисова при сопоставлении спектров поглощения коньячных спиртов и ряда выделенных ими ароматических альдегидов (ванилина, сиреневого альдегида, конифенилового альдегида, *p*-оксисбензальдегида) сделали вывод, что некоторые из альдегидов обуславливают характерный для качественных коньяков максимум поглощения при длине волны 280 нм.

Из приведенных литературных данных видно, что нет единой точки зрения на положение максимума поглощения в ультрафиолетовом свете у коньячных спиртов и коньяков.

В литературе также отсутствуют убедительные данные о веществах, обуславливающих поглощение в ультрафиолетовом свете.

В связи с этим нами проведена работа по выяснению веществ, влияющих на ультрафиолетовое поглощение коньячных спиртов и коньяков.

С этой целью исследовались УФ-спектры поглощения отдельных ароматических альдегидов, найденных в коньячных спиртах, препараты лигнина и танидов, выделенных из коньячного спирта, коньячные спирты разных лет выдержки и хлороформенные вытяжки из них, а также коньяки и сахарный колер, используемый при изготовлении коньяков.

На рис. 4.5 представлены ультрафиолетовые спектры поглощения коньячных спиртов разных лет выдержки. Из этих данных видно, что в нейтральной среде коньячные спирты 1, 3 и 5 лет выдержки имели максимум поглощения около 270 нм, а 9 и 15 лет – около 265 нм, в щелочной – все коньячные спирты имели максимум при 250 и площадку или изгиб – при 280 нм, дифференциальные спектры имели максимум при 250, в районе 285–290 нм (при выдержке 9 лет – 300 нм) и около 360 нм (при выдержке 5 лет – 350 нм). Наличие максимумов $\Delta\epsilon$ -спектров при 285–300 нм свидетельствует о том, что в коньячных спиртах содержатся вещества, обладающие карбонильными группами или двойными связями, как сопряженными, так и не сопряженными через кольцо с фенольными группами.

Наши данные по максимумам поглощения выдержанных коньячных спиртов совпадают, в общем, с данными А. Д. Лашхи [11]. Что касается свежеперегнанного коньячного спирта, то в нейтральной среде он имел максимум поглощения в районе 255 нм, в щелочной – при 230 нм и в $\Delta\epsilon$ -спектре – при 235 нм. Таким образом, поглощения, обусловленного присутствием ароматических соединений, в нем не обнаруживается.

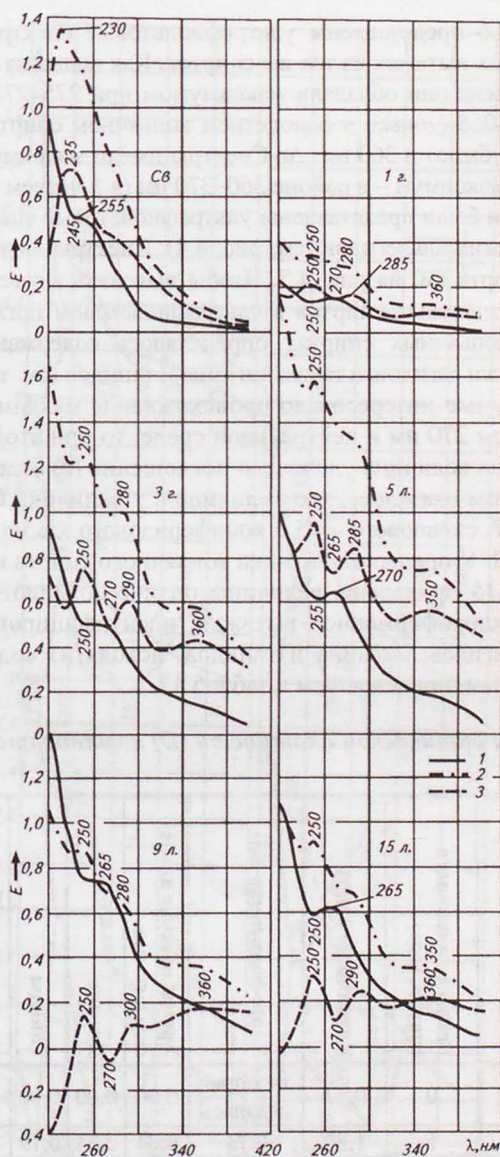


Рис. 4.5. Ультрафиолетовые спектры коньячных спиртов:

Св – свежеперегнаный; 1 г., 3 г., 5 л., 9 л. и 15 л. – продолжительность выдержки (количество лет); 1 – спектр в нейтральном спирте; 2 – спектр в щелочном спирте; 3 – $\Delta\epsilon$ -спектр

На рис. 4.6 представлены ультрафиолетовые спектры поглощения хлороформенных вытяжек из тех же спиртов. Как видно из этих данных, в нейтральной среде они обладали максимумом при 275–278 нм, в щелочной – при 250–255 (только в однолетнем коньячном спирте максимума в этом районе не было) и 360 нм. Δε-Спектры имели максимум при 255 нм, площадку или максимум – в районе 360–370 нм (в 1-летнем – при 380 нм).

Ранее нами были представлены ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических альдегидов (см. рис. 4.4). Спектры лигнина и танидов коньячного спирта см. на рис. 4.7. Чтобы выяснить значение отдельных компонентов коньячных спиртов в ультрафиолетовом поглощении, в исследованных коньячных спиртах определялось содержание отдельных ароматических альдегидов, а также лигнина и танидов (см. табл. 5.17).

Поскольку нас интересовало происхождение максимума в коньячных спиртах при 270 нм в нейтральной среде, то при этой длине волны была определена величина удельного поглощения (ϵ) отдельных компонентов. При этом оказалось, что величина ϵ у ванилина была равна 26, сиреневого – 17, синапового – 25 и кониферилового альдегида – 21, у танидов дуба – 12. У препарата лигнина коньячного спирта $\epsilon = 5,1$.

В табл. 4.15 приведены величины оптической плотности коньячных спиртов, хлороформенной вытяжки, идентифицированных ароматических альдегидов, лигнина и танидов, исходя из содержания их в спирте по данным, приведенным в табл. 5.17.

4.15. Величины оптической плотности (D) компонентов коньячных спиртов

Происхождение	Возраст коньячного спирта, годы	Коньячный спирт	Хлороформенная вытяжка	Ароматические альдегиды, сумма	Лигнин	Таниды	Сумма хлороформенной вытяжки, лигнина и танидов	
							D	% от коньячного спирта
Молдавия	0	0,37	не определялась	0,00	0,00	0,00	-	-
Грузия	1	1,80	0,74	0,04	0,34	0,19	1,27	70
Грузия	3	6,12	1,51	0,12	1,74	2,32	5,57	91
Грузия	5	7,68	1,84	0,10	2,76	2,90	7,50	98
Одесса	9	22,00	3,92	0,17	3,42	8,65	16,09	73
Одесса	15	23,00	4,27	0,19	2,96	9,92	17,15	75

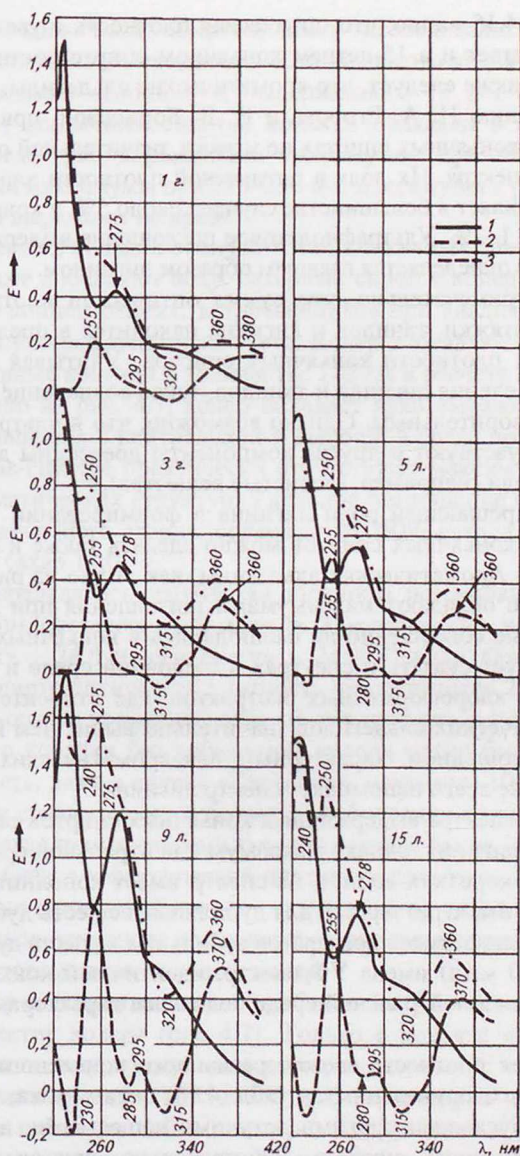


Рис. 4.6. Ультрафиолетовые спектры хлороформных вытяжек коньячных спиртов:

1 г., 3 г., 5 л., 9 л. и 15 л. – продолжительность выдержки (количество лет); 1 – спектр в нейтральном спирте; 2 – спектр в щелочном спирте; 3 – Δε-спектр

Из табл. 4.15 видно, что оптическая плотность с увеличением выдержки возрастает и в 15-летнем коньячном спирте достигает 23,0. Из этих данных также следует, что ароматические альдегиды, в противоположность мнению И. А. Егорова и Н. Б. Борисовой, при обычном их содержании в коньячных спиртах не играют значительной роли в формировании УФ-спектра. Их доля в оптической плотности хлороформенной вытяжки составляет в большинстве случаев около 5%, а коньячного спирта – примерно 1–2%. Ультрафиолетовое поглощение выдержанных коньячных спиртов определяется главным образом лигнином.

Весьма примечательно, что сумма оптической плотности хлороформенной вытяжки, танидов и лигнина находится в пределах 70–98% от оптической плотности коньячных спиртов. Учитывая погрешности методов определения лигнина и танидов, такое совпадение следует признать удовлетворительным. Однако возможно, что в ультрафиолетовом поглощении участвуют и другие компоненты древесины дуба, которые мы не учитывали (например, азотистые вещества).

Вывод о решающей роли лигнина в формировании УФ-спектров выдержанных коньячных спиртов можно сделать также и по характеру этих спектров. Ароматические альдегиды, как видно из рис. 4.3, в нейтральной среде обладают максимумами поглощения при 280, 310 или 340 нм, которые совершенно не наблюдались в коньячных спиртах. То же самое следует сказать о спектрах в щелочной среде и $\Delta\epsilon$ -спектрах. Даже спектры хлороформенных экстрактов, где относительное содержание ароматических альдегидов значительно выше, чем в спиртах, не обладают поглощением, характерным для ароматических альдегидов: их спектр ближе всего напоминает спектр лигнина.

Характер спектра выдержанных коньячных спиртов также в общем ближе всего к лигнину, однако максимум в нейтральной среде смещен в сторону более коротких волн, а $\Delta\epsilon$ -спектр имеет дополнительный максимум при 360 нм, характерный для дубильных веществ дуба.

Действительно, смесь препаратов дубильных веществ дуба (200 мг/л) и лигнина (200 мг/л) имела УФ-спектр, идентичный коньячным спиртам, в частности в нейтральной среде появлялся характерный максимум при 270 нм.

Оптическая плотность свежеперегнанного коньячного спирта, как видно из данных, приведенных в табл. 4.15, очень низка, и его спектр поглощения обусловлен другими летучими веществами, нежели у выдержанных коньячных спиртов. Действительно, при анализе спирта-ректификата обнаружено поглощение в области 260–270 нм, причем чем чище спирт, тем оптическая плотность меньше. По данным Вангера, в этой области наблюдается поглощение ряда летучих примесей спиртов – сивушных масел, этилацетата, ацетальдегида, уксусной кислоты.

Помимо коньячных спиртов, нами исследовались также УФ-спектры коньяков 3 и 5 «звездочек» Кишиневского коньячного завода и марочного коньяка «Кишинеу», выдержанного 12 лет (см. рис. 4.7). В отличие от коньячных спиртов коньяки обладали в нейтральной и щелочной среде ярко выраженным максимумом при 278–280 нм, Δε-спектры имели максимумы при 245–250 нм; максимумы в районе 290–300 и 350–360 нм выражены не ярко.

Как известно, коньяки отличаются от коньячных спиртов тем, что в них при купаже добавляют воду, сахарный сироп и колер. Вода и сахарный сироп в концентрациях, встречающихся при анализе коньяков, не поглощают в ультрафиолетовом свете. Колер добавляют главным образом в обычные коньяки в количестве 1–2 г/л в расчете на сахар.

Как видно из рис. 4.7, колер обладает ярко выраженными максимумами поглощения в нейтральной и щелочной среде при 280 нм. Вместе с тем в Δε-спектре практически отсутствуют максимумы, характерные для ароматических структур. Удельное поглощение образца колера Одесского коньячного завода, содержащего 50% сахара, было равно в пересчете на сахар 12,0.

Нами определялась оптическая плотность исследовавшихся коньяков. При этом оказалось, что коньяк 3 «звездочки» имел $D = 15,4$; 5 «звездочек» – 24,6 и «Кишинеу» – 24,9. Однако даже в 15-летнем коньячном спирте оптическая плотность не превышала 23,0. Поскольку при купаже коньяка коньячные спирты, как правило, в полтора раза разбавляются, то коньяки без добавления колера могли бы иметь оптическую плотность, даже в случае «Кишинеу», максимум 10–15*D*. Вместе с тем даже при сравнительно небольшом добавлении колера 1 г/л (по сахару) оптическая плотность коньяка увеличилась бы на 12*D* и составила 22–27*D*, что близко к фактической плотности коньяков. Таким образом, из полученных данных следует, что в отличие от коньячных спиртов в случае коньяков основным компонентом, определяющим поглощение в ультрафиолетовом свете, является колер.

Характер спектров коньяков, особенно 3 и 5 «звездочек», довольно близок к спектру колера (рис 4.7). Только в коньяке «Кишинеу», где колера, по-видимому, содержится мало, в Δε-спектре обнаруживается заметный максимум при 295 и 360 нм, характерный для коньячных спиртов и не наблюдавшийся в колере. Однако даже в коньяках 3 и 5 «звездочек» влияние лигнина и танидов коньячных спиртов все же чувствуется – максимум в Δε-спектре при 245–250 нм, характерный для этих соединений, выражается более ярко, чем в колере.

По-видимому, отсутствие корреляции между величиной оптической плотности и качеством коньяков, найденное А. Д. Лашхи [11], объяс-

няется тем, что в марочные коньяки колер добавляют, как правило, в меньших количествах, чем в обычные.

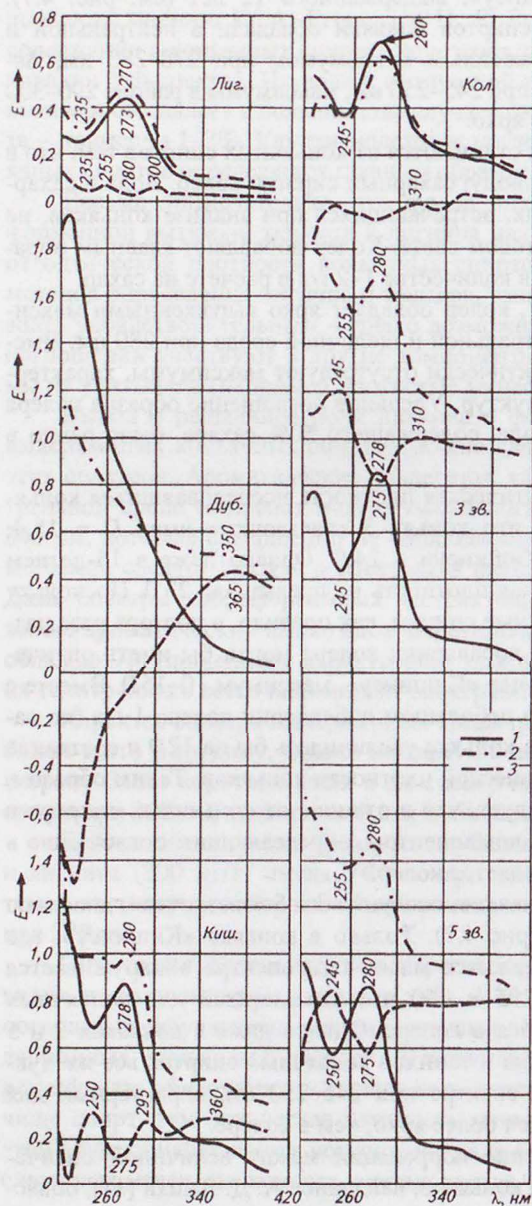


Рис. 4.7. Ультрафиолетовые спектры образцов:

Л – лигнина 9-летнего коньячного спирта; Дуб. – дубильных веществ дуба; Кол. – колера; 3 зв. – коньяка «Три звездочки»; 5 зв. – коньяка «Пять звездочек»; Киш. – марочного коньяка «Кишинеу»; 1 – спектр в нейтральном спирте; 2 – спектр в щелочном спирте; 3 – $\Delta\epsilon$ -спектр

Инфракрасные спектры поглощения

Несмотря на большие возможности ИК-спектроскопии, этот современный метод исследования органических соединений при изучении коньячных спиртов применялся весьма ограниченно. Известны всего две работы, которые посвящены лигнину коньячного спирта. Вместе с тем в состав выдержанных коньячных спиртов входят также дубильные вещества, сахара, ароматические альдегиды и другие соединения. Поэтому мы решили исследовать состав экстрактивных (нелетучих) и летучих компонентов коньячных спиртов методом ИК-спектроскопии.

Для изучения нелетучих соединений образцы коньячных спиртов выпаривали на водяной бане, а затем в сушильном шкафу при 105 °С до удаления следов влаги. В результате получались сухие остатки. Для получения летучих компонентов проводилась экстракция коньячных спиртов хлороформом. Исследованию подвергались также препараты лигнина и дубильных веществ коньячного спирта и смесь глюкозы, фруктозы, арабинозы и ксилозы в равных отношениях, подобно тому, как это наблюдается в выдержанных коньячных спиртах.

На рис. 4.8 представлены ИК-спектры сухих остатков коньячных спиртов разных лет выдержки, а также препаратов лигнина, дубильных веществ и сахаров.

Широкая полоса в области 3400–3440 см⁻¹ относится к валентным колебаниям ОН-группы, включенным в водородную связь.

Максимум при 2940 см⁻¹ вызван асимметричными валентными колебаниями С–Н в метильных группах. Максимум при 1730 см⁻¹ характерен для валентных колебаний С=О-групп, не сопряженных с двойной связью (например, в сложных эфирах). Максимумы при 1600–1620 и 1520 см⁻¹ относятся к колебаниям С–Н бензольного ядра. Максимум при 1470 см⁻¹ приписывается к асимметричным деформационным колебаниям метоксильных групп. Максимум при 1330–1340 см⁻¹ связан с наличием 1, 2, 3, 5-замещения в бензольном ядре, максимум при 1220 см⁻¹ – с колебаниями группы =С–О– и может быть отнесен как к колебаниям метоксильных, так и фенольных групп.

Для препаратов лигнина и танидов характерно поглощение, обусловленное присутствием ароматического ядра (пики при 1620, 1520, 1330 см⁻¹). Препарат лигнина в отличие от танидов обладает поглощением, зависящим от наличия метоксильных групп (пики при 2940, 2860 и 1470 см⁻¹). Для смеси сахаров, встречающихся в коньячных спиртах, характерно поглощение при 1640, 1070 и 790 см⁻¹ и отсутствие поглощения, обусловленного присутствием ароматических ядер.

Изучение ИК-спектров сухих остатков спиртов разных лет выдержки и препаратов лигнина, танидов и сахаров показывает, что коньячные спирты по возрасту могут быть разделены на три группы.

В спиртах более старых (7, 11 и 15 л.) помимо поглощения, обусловленного ароматическим ядром, наблюдаются колебания метоксильных групп (пики при 2940 см^{-1} , 1470 см^{-1}), характерные для лигнина, фенольных гидроксидов (пик при 1220 см^{-1}), характерные для танидов и лигнина, и поглощение при $1330\text{--}1340\text{ см}^{-1}$, наблюдающееся как у лигнина, так и у танидов. У очень старого коньячного спирта (19 л.) не наблюдалось заметного поглощения, обусловленного присутствием ароматических веществ (отсутствуют пики при 1620 , 1520 , 1470 , 1330 см^{-1}), но зато наблюдалось поглощение при 1080 , 780 и 1640 см^{-1} , характерное для сахаров, – последнее, как известно, обусловлено постоянным присутствием кристаллизационной воды в препаратах сахаров. Характер спектра 19-летнего коньячного спирта, как видно на рис. 4.8, весьма близок к спектру смеси сахаров. Это становится понятным, если учесть наши данные [28] о том, что в старых коньячных спиртах основным компонентом сухого остатка являются сахара.

Из полученных данных следует, что по характеру ИК-спектров сухих остатков можно с известным приближением определить возраст коньячных спиртов.

Исследование хлороформенных экстрактов коньячных спиртов разных лет выдержки показало (см. рис. 4.9), что так же, как и сухие остатки, их можно разделить по возрасту и характеру спектров на три группы.

В однолетнем коньячном спирте практически отсутствуют соединения, обладающие ароматическими ядрами (нет пиков при $1600\text{--}1610$ и 1340 см^{-1} , а пик при 1520 см^{-1} очень слабый). Вместе с тем там присутствуют вещества, обладающие метильными группами (пики при 2940 , 2860 , 1470 , 1330 см^{-1}), сложноэфирной группировкой (пик при 1740 см^{-1}), а также вещества, обладающие группировкой $=\text{C}-\text{O}-$, например, спирты и простые эфиры (пик при 1290 см^{-1}).

Таким образом, в хлороформенном экстракте однолетнего коньячного спирта, по-видимому, в основном находятся алифатические спирты, эфиры, кислоты и близкие к ним по строению вещества.

Спектры хлороформенных экстрактов относительно длительно выдержанных коньячных спиртов (3, 5 и 9 л.) очень близки между собой и по характеру напоминают спектр лигнина (см. рис. 4.8). Однако в отличие от последнего характеризуются заметным максимумом поглощения при 1280 см^{-1} .

Спектры старых коньячных спиртов (15 и 20 л.) также близки к спектру лигнина, но помимо поглощения при 1280 см^{-1} , они имеют заметный максимум при 1680 см^{-1} . Для выяснения характера групп или связей, вызывающих эти пики поглощения, были сняты спектры ароматических альдегидов: ванилина, сиреневого, синапового и кониферилового, которые, как было показано выше, находятся в выдержанных коньячных спиртах

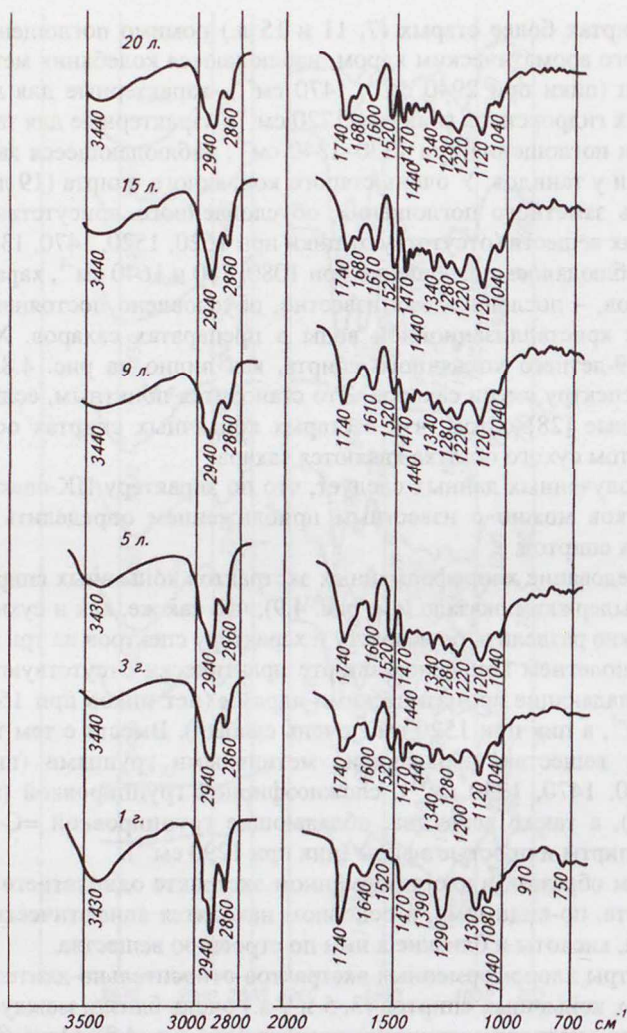


Рис. 4.9. Инфракрасные спектры хлороформных экстрактов коньячных спиртов:

1 г., 3 г., 5 л., 9 л., 15 л. и 20 л. – продолжительность выдержки (количество лет)

и переходят при экстракции в хлороформ. Из рис. 4.4 видно, что ароматические альдегиды, в отличие от лигнина, обладают сильным максимумом поглощения при 1680 см^{-1} , который относится к карбонильной группе, сопряженной с двойной связью, например, с бензольным ядром.

Кроме того, для ароматических альдегидов характерен максимум при $1280\text{--}1290\text{ см}^{-1}$, обусловленный колебаниями группы $=\text{C}-\text{O}-$. Таким образом, из данных ИК-спектроскопии следует, что в хлороформенных экстрактах коньячных спиртов, выдержанных от 3 до 20 лет, содержатся вещества лигниновой природы, а также ароматические альдегиды, причем в наиболее старых (15–20-летних) последних содержится больше, что обуславливает появление дополнительного максимума поглощения при 1680 см^{-1} . Следовательно, по характеру ИК-спектра хлороформенных экстрактов также можно с известным приближением определить возраст спиртов.

Физико-химические свойства коньячных спиртов и коньяков

Физико-химические свойства коньячных спиртов и коньяков исследованы еще очень мало. Большинство из них в первом приближении довольно близки к свойствам водно-спиртовых растворов, которые были рассмотрены выше. Это в основном относится к свежеперегнанным коньячным спиртам. В выдержанных коньячных спиртах и коньяках из-за присутствия экстрактивных компонентов свойства несколько меняются. В ряде случаев, как, например, при определении относительной плотности и коэффициента теплового расширения, свойства выдержанных коньячных спиртов и коньяков близки к свойствам тройной системы спирт – вода – сахар, т. е. экстрактивные вещества обычно влияют так же, как и сахар соответствующей концентрации. Это тем более справедливо, что в выдержанных коньячных спиртах сахара составляют около половины экстракта, а в коньяках до 90%.

Л. М. Джанполадян и Ц. Л. Петросян [55] определили некоторые физико-химические показатели коньячных спиртов разных лет выдержки (анализ произведен в 1949 г.), в том числе динамическую вязкость (в $\text{мН}\cdot\text{сек}/\text{м}^2$ при $20\text{ }^\circ\text{C}$), кинематическую вязкость (в $\text{м}^2/\text{сек}\cdot 10^6$), показатель преломления (n_D), удельную рефракцию, плотность (ρ_{20}^{20}), поверхностное натяжение ($\text{мДж}/\text{м}^2$). Эти данные приведены в табл. 4.16.

Из таблицы видно, что при выдержке коньячных спиртов повышается динамическая и кинематическая вязкость. Вследствие уменьшения крепости увеличиваются плотность и поверхностное натяжение. Плотность также увеличивается и вследствие увеличения экстрактивности.

Термические коэффициенты коньячных спиртов находятся в пределах $0,00085\text{--}0,00095$.

Для коньяка приводится коэффициент $0,0007$.

4.16. Физико-химические показатели коньячных спиртов

Год закладки	Динамическая вязкость	Кинематическая вязкость	Показатель преломления	Удельная рефракция	Относительная плотность	Поверхностное натяжение
1902	2,075	2,23	1,3955	0,2417	0,9287	31,2
1914	2,020	2,19	1,3655	0,2431	0,9205	30,6
1917	2,078	2,25	1,3360	0,2446	0,9195	30,0
1936	1,908	2,10	1,3670	0,2495	0,9031	28,9
1937	1,913	2,10	1,3650	0,2473	0,9073	29,7
1939	1,909	2,13	1,3650	0,2477	0,9063	29,6
1941	1,914	2,11	1,3660	0,2469	0,9071	29,7
1945	1,846	2,04	1,3675	0,2489	0,9014	29,4
1948	1,865	2,07	1,3674	0,2491	0,8993	29,2

Весьма часто в коньячном производстве по показателю относительной плотности коньячного спирта определяют так называемую «видимую» крепость, т. е. без учета содержания в спирте экстрактивных веществ. «Видимая» крепость всегда ниже «истинной», причем эта разница зависит от содержания экстрактивных веществ. При содержании экстрактивных веществ от 0,5 до 2,5 г/л разница между «истинной» и «видимой» крепостью составляет 0,1–0,5% об.

Химический состав и органолептические свойства коньяков

Выше мы рассмотрели химический состав коньячных спиртов и коньяков. Однако влияние отдельных веществ на органолептические свойства коньяков неодинаково. К сожалению, этот важный вопрос еще исследован недостаточно.

Известно, что интенсивность запаха или вкуса того или иного вещества можно определить по величине пороговой (предельной) концентрации – минимальной концентрации вещества, которая может быть определена дегустаторами. Чем меньше пороговая концентрация, тем более интенсивным запахом или вкусом обладает вещество.

Величина пороговых концентраций для данного вещества не является постоянной величиной. Она зависит от природы раствора, в котором находится исследуемое вещество, и присутствия других веществ. Есть вещества как уменьшающие пороговые концентрации, так и увеличивающие их.

Кроме того, для характеристики запаха и вкуса веществ используется определение минимально различаемых концентраций вещества (минимальное различие концентраций, которое может быть определено

дегустатором). Эта величина также зависит от природы раствора и содержания примесей. Однако, кроме того, она зависит от концентрации вещества. С увеличением общей концентрации вещества минимально различаемые концентрации возрастают.

Техника проведения дегустаций

Проведение дегустаций коньячных спиртов и коньяков весьма сложное дело. Во-первых, спирт подавляет рецепторные ощущения дегустатора и поэтому правильно дегустировать по аромату и вкусу можно за один прием не более 5-6 образцов коньяка. Коньячный спирт по вкусу можно дегустировать после разбавления до крепости 40% об. Дегустация проводится, по стандарту ИСО, в изолированной кабине [56]. Дегустаторы должны быть отобраны по их способности определять тот или иной оттенок аромата или вкуса. Пример отбора дегустаторов для вин описан в работе И. М. Скурихина и Б. И. Зезюкина [57].

Значение летучих веществ

Общие представления о том, что без наличия определенного количества нужных «примесей» получить высококачественный коньяк невозможно, сформировались уже давно.

Были предприняты многочисленные попытки расшифровать состав летучих примесей различных коньяков с тем, чтобы выяснить, какие вещества отличают хорошие коньяки от плохих или коньяки одного типа от другого. Часть этих сведений имеется. Однако до сих пор еще не найдено какого-либо одного вещества или даже группы веществ, которые создают «коньячный» тон в букете. По-видимому, следует признать, что букет коньяка создается путем сочетания запахов многочисленных соединений. При этом имеет значение как соотношение между веществами, так и наличие, иногда в ничтожных количествах, сильнопахнущих соединений.

Нами ранее [62, 69] была предпринята попытка выяснить значение некоторых наиболее часто встречающихся летучих компонентов, которые обуславливают качество коньяков и коньячных спиртов. Ниже излагаются результаты этих опытов, которые были в дальнейшем дополнены.

Были определены пороговые и минимально различаемые концентрации по запаху и вкусу ряда кислот, спиртов, эфиров и альдегидов, которые были обнаружены в коньяках. Поскольку на величину этих характеристик большое влияние оказывает крепость спирта, то определение производилось в безальдегидном и бессивушном спирте (готовили из свежего абсолютного спирта, лишённого какого-либо запаха) крепостью 40% об., т. е. близкой к крепости коньяков.

Кислоты. Исследовались жирные кислоты с числом углеродных атомов от C_1 до C_{18} . В чистом виде кислоты имеют, как правило, весьма неприятный запах: у кислот C_2 – C_5 чувствуется резкость, у кислот C_6 – C_{10} – тон прогорклого топленого масла. Кислотам C_{12} – C_{18} присущ, кроме того, сальный оттенок. При разбавлении острота запаха остается только у уксусной кислоты, а у остальных запах меняется и появляется характерный маслянисто-цветочный тон, довольно общий для всех кислот.

В табл. 4.17 приведены результаты определения пороговых и минимально различаемых концентраций исследованных кислот по запаху и вкусу.

4.17. Пороговые и минимально различаемые концентрации кислот

Кислоты и число углеродных атомов в них	Пороговые концентрации, г/л		Минимально различаемые концентрации, г/л	
	по запаху	по вкусу	по запаху при 0,1 г/л	по вкусу при 1 г/л
Муравьиная (C_1)	1,0	0,05	1000*	150
Уксусная (C_2)	0,5	0,05	200*	150
Пропионовая (C_3)	0,1	0,08	50	200
Масляная (C_4)	0,01	0,1	30	300
Изовалериановая (C_4C_1)	0,1	0,1	50	500
Валериановая (C_5)	0,1	0,5	50	500
Капроновая (C_6)	0,01	0,5	30	500
Энантовая (C_7)	0,1	0,5	50	500
Каприловая (C_8)	0,01	1,0	30	1000
Пеларгоновая (C_9)	0,1	1,0	50	1000
Каприновая (C_{10})	0,01	1,0	30	1000
Лауриновая (C_{12})	1	1,0	500*	2000**
Миристиновая (C_{14})	10	1,0	5000**	2000**
Пальмитиновая (C_{16})	10	1,0	5000**	2000**
Стеариновая (C_{18})	100	1,0	1000**	2000**

* При содержании 1 г/л.

** При содержании 100 г/л.

Из табл. 4.17 видно, что наиболее сильным запахом обладают кислоты с четным числом углеродных атомов: C_4 , C_6 , C_8 и C_{10} , пороговая концентрация которых равна 0,01 г/л. Пороговая концентрация нечетных кислот в 10 раз выше – 0,1 г/л.

Примерно такая же закономерность между интенсивностью запаха и длиной углеродной цепи была замечена Эрдманом [54].

Наименьшие минимально различаемые концентрации по букету у кислот C_3 – C_{10} .

Вкус всех кислот в разбавленных растворах очень неприятный, жгучий. Он усиливается с возрастанием константы диссоциации кислот.

Поэтому пороговые концентрации по вкусу у кислот C_1 – C_4 меньше, чем у более высококипящих.

При смешении разбавленных растворов всегда наблюдался маслянисто-цветочный аромат и жгучий вкус.

Содержание летучих кислот в коньячных спиртах чаще всего находится в пределах 80–1000 мг/л, а иногда и выше. Основное количество (до 80%) из них составляет уксусная кислота. Однако она в любом разведении придает остроту букету и жгучесть вкусу, и в заметных количествах ее присутствие нежелательно.

Остальные высшие жирные кислоты составляют 40–200 мг/л и могут, по-видимому, оказывать определенное положительное влияние на букет.

Эфиры. Исследовались этиловые эфиры жирных кислот от C_1 до C_{18} , а также изоамилацетат.

В чистом виде этиловые эфиры жирных кислот обладают приятным фруктовым ароматом, который у эфиров кислот C_9 – C_{16} переходит в цветочный. При разбавлении запах смягчается и становится у всех эфиров кислот от C_3 до C_{18} приятным с плодовым оттенком. Пороговые и минимально различаемые концентрации исследованных эфиров приведены в табл. 4.18.

4.18. Пороговые и минимально различаемые концентрации эфиров

Наименование эфира и число углеродных атомов в нем	Пороговые концентрации, г/л		Минимально различаемые концентрации, мг/л	
	по букету	по вкусу	по букету при 0,05 г/л	по вкусу при 0,1 г/л
Этилформиат ($C_1 \cdot C_2$)	0,1	0,1	100*	100*
Этилацетат ($C_2 \cdot C_2$)	0,1	0,1	100*	100*
Этилпропионат ($C_3 \cdot C_2$)	0,1	0,1	50*	50
Этилизовалерианат ($C_4 \cdot C_1 \cdot C_2$)	0,01	0,02	20	30
Этилвалерианат ($C_5 \cdot C_2$)	0,01	0,02	15	30
Этилкапронат ($C_6 \cdot C_2$)	0,01	0,02	10	30
Этилэнантат ($C_7 \cdot C_2$)	0,01	0,02	15	30
Этилкаприлат ($C_8 \cdot C_2$)	0,005	0,02	10	30
Этилпеларгонат ($C_9 \cdot C_2$)	0,01	0,02	15	30
Этилкапринат ($C_{10} \cdot C_2$)	0,01	0,02	10	30
Этиллаурат ($C_{12} \cdot C_2$)	1,0	1,0	500*	2000**
Этилмиристанат ($C_{14} \cdot C_2$)	10	1,0	10000**	2000**
Этилпальмитат ($C_{16} \cdot C_2$)	10	1,0	10000**	2000**
Этилстеарат ($C_{18} \cdot C_2$)	100	1,0	10000**	2000**
Изоамилацетат ($C_2 \cdot C_5$)	0,0001	0,0005	0,001	0,005

* При содержании 0,5 г/л.

** При содержании 100 г/л.

Как видно из табл. 4.18, наиболее интенсивный запах среди этиловых эфиров жирных кислот у этилкаприлата (пороговая концентрация 0,005 г/л), затем у эфиров кислот C_6 – C_{10} (0,01 г/л). Обобщенный термин «энантовые эфиры» французские исследователи почему-то относят к эфирам кислот C_8 + C_{10} + C_{12} , хотя с точки зрения органолептики, по нашему мнению, более правильно применять этот термин к эфирам кислот C_6 + C_8 + C_{10} .

Об остальных эфирах можно сообщить следующее.

У этиловых эфиров кислот C_{12} – C_{18} весьма слабый запах. Очень сильный, но неприятный запах наблюдается у изоамилацетата.

Этиловые эфиры жирных кислот в разбавленных растворах имеют, как правило, приятный вкус с ореховым оттенком. Наиболее ярко выражен вкус у эфиров кислот C_5 – C_{10} . Неприятный, но сильный вкус имел изоамилацетат. Максимально различаемые концентрации у этиловых эфиров кислот C_5 – C_{10} по букету и вкусу выше, чем у соответствующих им кислот.

Содержание сложных эфиров в коньячных спиртах обычно колеблется в пределах 300–1600 мг/л. Основную массу их представляет уксусноэтиловый эфир, который обладает слабым и довольно простым фруктовым ароматом.

Высококипящих эфиров, обладающих приятным букетом, в коньячных спиртах содержится обычно 50–150 мг/л. Они состоят главным образом из этиловых эфиров высших жирных кислот, входящих в состав энантовых эфиров.

Как указывалось выше [40], основную часть этиловых эфиров составляют этилкапринат (40–53%) и этиллаурат (15–30%).

Остальные эфиры содержатся в меньших количествах: этилкаприлат 3,5–8%, этилпеларгонат – 14%, этилмиристант – 2,7%, этилпальмитат – 3,1%, этилстеарат – 0,4%.

Однако, как видно из табл. 4.18, наиболее сильным запахом обладают эфиры кислот C_8 , C_9 и C_{10} , а более высококипящие не обнаруживаются по запаху в концентрациях до 1000 мг/л. Таким образом, основными носителями аромата являются этилкапринат, этилкаприлат и этилпеларгонат, которые составляют 57–62% от общего содержания энантовых эфиров. Значительная часть (около 40%) энантовых эфиров в концентрациях, обычно встречающихся в коньячных спиртах и коньяках, не обладает запахом и является с этой точки зрения «балластом».

Нами испытывался образец энантового эфира, полученный из осадочных винных дрожжей.

Его пороговая концентрация была равна 0,001 г/л, т. е. выше, чем у любого этилового эфира исследованных жирных кислот. Однако в разведении меньше чем 0,01 г/л в его букете чувствовались заметные сиушные тона.

По-видимому, в образце энантового эфира, полученном из дрожжей, содержатся в незначительных количествах другие сильнопахнущие соединения, которые и определяют сивушный оттенок. Действительно, в сивушных маслах вин часто находили заметные количества изоамилацетата, обладающего сильным сивушным запахом. Не исключено, что и в энантовом эфире он также содержится в небольших количествах и наряду с другими сильнопахнущими веществами участвует в создании его сложного букета.

Спирты. Исследовались алифатические спирты от C_1 до C_{10} . В отличие от кислот, сложных эфиров и альдегидов у спиртов наблюдается большое разнообразие запахов в зависимости от их строения. При этом особо выделяется группа «среднекипящих» спиртов: *n*-амиловый, *n*-гексилый и *n*-гептиловый, которые при разбавлении приобретают фруктовый аромат, напоминающий запах соответствующих кислот и их этиловых эфиров.

Специфический запах имеют «высококипящие спирты»: *n*-октиловый, *n*-нониловый и *n*-дециловый, которые при разбавлении приобретают цветочный запах с тонами розы.

Сивушным оттенком, остающимся при любом разбавлении, обладают *n*-бутиловый и изоамиловый спирты. Изопропиловый и *n*-пропиловый спирты при разведении обладают приятным маслянисто-цветочным запахом, метиловый спирт – гнилостно-пряным.

Пороговые и минимально различаемые концентрации исследованных спиртов приведены в табл. 4.19.

Наиболее интенсивным запахом обладают октиловые спирты (пороговая концентрация 0,005 г/л), затем нониловый, дециловый, *n*-бутиловый и изоамиловый (0,01 г/л), далее *n*-гексилый, *n*-гептиловый (0,02 г/л) и изопропиловый (0,1 г/л), и самым слабым запахом обладает метиловый спирт (1 г/л). Минимально различаемые концентрации спиртов от C_5 до C_{10} составляют 30–40 мг/л при начальном содержании 0,1 г/л, для спиртов C_3 – C_4 они равны 40–100 мг/л.

Вкус спиртов даже при большом разведении остается жгучим, причем эта жгучесть увеличивается с возрастанием молекулярной массы спиртов. Однако значительные по вкусу концентрации спиртов в сочетании с такими же концентрациями эфиров и других летучих примесей производят смягчение вкуса коньяков. Примером служит грузинская водка «чача», которая обладает значительно более мягким вкусом, чем обычная «столичная» той же крепости. Такой же эффект можно наблюдать у старых французских коньяков, типа ОХ (более 10 лет выдержки), которые по летучим веществам более концентрированы из-за испарения алкоголя при хранении.

4.19. Пороговые и минимально различаемые концентрации спиртов

Спирты и число углеродных атомов в них	Пороговые концентрации, г/л		Минимально различаемые концентрации, мг/л	
	по букету	по вкусу	по букету при 0,1 г/л	по вкусу при 0,1 г/л
Метилловый (C ₁)	1	10	500*	2000**
Изопропиловый (C ₂ C ₁)	0,1	1	100	300*
н-Пропиловый (C ₃)	0,1	0,5	100	200*
Изобутиловый (C ₃ C ₁)	0,1	0,5	100	200*
н-Бутиловый (C ₄)	0,01	0,1	40	50
Изоамиловый (C ₄ C ₁)	0,01	0,02	30	40
н-Амиловый (C ₅)	0,1	0,02	40	50
н-Гексиловый (C ₆)	0,02	0,02	40	50
н-Гептиловый (C ₇)	0,02	0,02	40	50
н-Октиловый (C ₈)	0,005	0,01	30	40
н-Октиловый вторичный (C ₈)	0,005	0,01	30	40
н-Нониловый (C ₉)	0,01	0,01	30	40
н-Дециловый (C ₁₀)	0,01	0,01	30	40

* При содержании 1 г/л.

** При содержании 10 г/л.

Пороговые и минимально различаемые концентрации спиртов по вкусу в общем довольно близки к таковым по букету, но обычно немного выше.

Высшие спирты представляют главную массу летучих веществ коньячных спиртов. Их обычно находят от 1000 до 3000 мг/л, но иногда и более.

Они представлены главным образом изоамиловым, изобутиловым, а также н-пропиловым спиртами. Остальные высшие спирты составляют не более 10–15% от общего количества.

Поскольку изоамиловый спирт не только преобладает среди высших спиртов, но и имеет довольно сильный запах, то он, по-видимому, и определяет тот неприятный сивушный тон, который всегда присущ сивушным маслам, выделенным из коньяков. Кроме того, следует учесть, что в них всегда присутствует некоторое количество изоамилацетата – вещества, также обладающего сильным сивушным запахом.

Из всех высших спиртов, обнаруживаемых в коньячных спиртах и коньяках, самым нежелательным является изоамиловый спирт. Поэтому необходимо провести исследования, которые могли бы выяснить, как можно уменьшить его содержание при брожении виноградного сусла, где он в основном образуется, а также при перегонке вина на коньячный спирт.

Альдегиды. Исследовались алифатические альдегиды от C_1 до C_{12} , ароматические альдегиды, фурфурол и ацеталь.

Жирные альдегиды от C_1 до C_5 в неразбавленном виде обладают острым букетом с фруктовым оттенком. При разбавлении острота запаха у всех альдегидов, кроме уксусного, исчезает. Вместо этого у альдегидов C_3 – C_5 появляется пряный оттенок, близкий, особенно у изовалерианового и масляного альдегидов, к запаху разбавленных растворов фурфурола («ржаной корочки»).

Альдегиды C_7 – C_{12} обладали при большом разбавлении интенсивным плодовым запахом.

Ароматические альдегиды при большом разведении обладали приятным плодово-ванильным запахом. Ацеталь в разбавленных растворах обладал простым плодовым ароматом, фурфурол в любом разбавлении имел характерный запах.

Пороговые и минимально различаемые концентрации альдегидов приведены в табл. 4.20.

4.20. Пороговые и минимально различаемые концентрации альдегидов

Альдегиды и число углеродных атомов в них	Пороговые концентрации, г/л		Минимально различаемые концентрации, мг/л	
	по букету	по вкусу	по букету при 0,02 г/л	по вкусу при 0,02 г/л
Муравьиный (C_1)	1	0,1	500*	50**
Уксусный (C_2)	0,1	0,01	50**	30**
Пропионовый (C_3)	0,01	0,01	20	20
Изомасляный (C_3C_1)	0,01	0,01	20	20
Масляный (C_4)	0,001	0,002	4	10
Изовалериановый (C_4C_1)	0,0001	0,001	3	10
Энантовый (C_7)	0,0001	0,001	3	10
Пеларгоновый (C_9)	0,001	0,002	4	10
Каприновый (C_{10})	0,001	0,002	4	10
Лауриновый (C_{12})	0,001	0,002	4	10
Фурфурол (C_5)	0,01	0,01	15	15
Ацеталь (C_2C_2)	0,01	0,01	15	20
Коричный (C_6C_3)	0,00001	0,0001	0,1***	0,1***
Ванилин (C_7C_1)	0,00001	0,0001	0,1***	0,1***
Сиреневый (C_8C_1)	0,05	0,1	30**	50**
Кониферилловый (C_7C_3)	0,003	0,01	4	20
Синаповый (C_8C_3)	0,2	0,2	40**	200**
p-Оксибензальдегид (C_6C_1)	0,4	0,2	400*	200*

* При содержании 1 г/л.

** При содержании 0,2 г/л.

*** При содержании 0,001 г/л.

Как видно из табл. 4.20, из альдегидов жирного ряда наиболее интенсивным запахом обладают альдегиды C_5 и C_7 (пороговая концентрация 0,0001 г/л). Фурфурол и ацеталь обладают сравнительно слабым запахом (0,01 г/л), еще более слабый запах у уксусного альдегида (0,1 г/л). Из всех исследованных альдегидов самым сильным запахом обладают ароматические альдегиды – ванилин и коричный альдегид, пороговая концентрация которых достигает 0,00001 г/л. Довольно сильный запах наблюдается у кониферилового альдегида (0,003 г/л). Сиреневый и синаповый альдегиды и *p*-оксисбензальдегид обладают сравнительно с другими ароматическими альдегидами слабым запахом.

Вкус разбавленных растворов альдегидов очень специфичен – в нем отмечается легкая приятная горечь, которая у ароматических альдегидов сопровождается ванильным оттенком.

Содержание алифатических альдегидов в коньячных спиртах колеблется обычно в пределах от 30 до 300 мг/л.

Основную массу их составляет уксусный альдегид, который придает, как указывалось выше, резкость букету.

Более высококипящие альдегиды, содержание которых не превышает, по-видимому, 50 мг/л, а чаще всего значительно ниже, обладают при этих концентрациях приятным плодовым ароматом и могут облагораживать букет коньяка (например, альдегиды C_3 – C_5 имеют запах ржаной корочки).

Из ароматических альдегидов, как показали наши исследования, проведенные совместно с Б. Н. Ефимовым, большая часть (синаповый и сиреневый альдегиды) в концентрациях, встречающихся в коньячных спиртах (до 2,8 мг/л), не влияют, по-видимому, на букет. Только ванилин (обнаружен до 1,6 мг/л) и, возможно в меньшей степени конифериловый альдегид (встречающийся до 2,6 мг/л) участвуют в создании ванильно-плодового тона в выдержанных коньяках.

Фурфурол обычно содержится в коньячных спиртах в количествах, близких к пороговой концентрации – 10 мг/л. Его влияние на букет маловероятно, тем более что жирные альдегиды C_3 – C_5 , встречающиеся в коньячных спиртах, обладают подобным, но несравненно более сильным запахом.

Ацеталь также содержится в коньячных спиртах в количествах, близких к пороговой концентрации – 10 мг/л. И хотя в больших количествах роль ацетала благоприятна, его значение из-за низкого содержания, по-видимому, ограничено.

Все приведенные выше данные касались только чистых растворов тех или иных веществ. Однако мы исследовали также и смеси веществ [62], причем испытывали сочетания, которые могут встретиться в коньячном спирте или коньяке.

Выяснилось, что весьма интересные сочетания получались при смешивании этиловых эфиров жирных кислот с высшими спиртами. Опыты, проведенные с растворами эфиров и спиртов концентрацией 0,02 г/л, показали, что в смеси появлялись типичные «коньячные» тона. Хотя имеет значение состав и соотношение эфиров и спиртов, главную роль в качестве оттенка запаха играют высшие спирты. Так, если в смеси преобладали спирты C_6 – C_{10} , то в запахе появлялся цветочный оттенок, если преобладали *n*-бутиловый и изоамиловый спирты, то сивушный. Влияние спиртов было также заметно и во вкусе (жгучесть). Высшие жирные кислоты в смеси со спиртами, они же с эфирами или с теми и с другими давали в букете своеобразный оттенок маслянистости. Особо следует остановиться на альдегидах. Уксусный альдегид в любых сочетаниях придает запаху остроту. Более высококипящие альдегиды, как правило, облагораживают запах эфиров и спиртов.

Известно, что букет коньячных спиртов сразу после перемешивания заметно обостряется. Но через некоторое время хранения он снова становится прежним. Это улучшение обычно приписывалось прохождению определенных восстановительных процессов. Однако все известные в настоящее время вещества, входящие в состав эфирных масел винограда, букета вин и коньяков (альдегиды, эфиры, кетоны, спирты, кислоты), не могут восстанавливаться при выдержке. Для выяснения причин улучшения букета при хранении растворы испытываемых кислот, эфиров, спиртов и альдегидов выдерживали как в полных, так и неполных (на 1/10 объема) склянках 14 недель. В результате почти во всех случаях наблюдалось заметное смягчение и «округление» запаха при хранении. Поскольку это явление происходило также и в склянках с большой воздушной камерой, то исключалось прохождение восстановительных процессов. Смягчение запаха в этих случаях можно объяснить другими, нам пока неизвестными, физико-химическими процессами (например, агрегацией, или в случае альдегидов – образованием полуацеталей). Таким же образом происходит, очевидно, улучшение запаха вин и коньяков при хранении.

Закономерной связи между запахом и строением веществ до сих пор еще не найдено. Однако некоторые наблюдения в этом отношении представляют интерес. Запах жирных кислот от C_5 до C_{10} , по нашим наблюдениям, при больших разбавлениях был довольно близок к запаху соответствующих им этиловых эфиров. Из спиртов близким к ним запахом обладали спирты нормального строения от C_5 до C_7 . Запах альдегидов по своему характеру заметно отличается от запаха соответствующих спиртов и кислот. Интенсивность запаха, как видно из табл. 4.17–4.20, возрастает с увеличением длины углеродной цепи, достигает максимума

(у соединений C_5-C_{10}) и затем резко уменьшается. Соединения с четным числом углеродных атомов обладают, как правило, более сильным запахом, чем с нечетным. Предельные концентрации кислот, спиртов и эфиров в спирте крепостью 40% об. по букету довольно близки и составляют для наиболее пахучих соединений около 10 мг/л (0,01 г/л). Соответствующие им альдегиды отличаются более интенсивным (в десятки и сотни раз) запахом. Предельные концентрации по вкусу более разнообразны. Меньше всего они у альдегидов, затем у спиртов и эфиров, и больше всех у кислот.

Минимально различаемые концентрации по букету и по вкусу обычно всегда меньше у тех соединений, которые обладают более сильным букетом или вкусом.

Все указанные выше закономерности установлены нами, как указывалось выше, на растворах чистого спирта-ректификата крепостью 40% об.

В коньяках и особенно в коньячных спиртах предельные и минимально различаемые концентрации, как правило, значительно повышаются. Это зависит главным образом от наличия других примесей, а в коньячных спиртах – от их крепости.

При увеличении спиртуозности предельные и минимально различаемые концентрации увеличиваются, при снижении – уменьшаются. Особенно это характерно для альдегидов.

В воде предельные концентрации альдегидов C_3-C_5 по запаху снизились до 0,001 мг/л. По данным В. И. Нилова и К. К. Алмаши, в спиртовом растворе крепостью 13% об. предельные концентрации по запаху изомасляного альдегида равны 0,0013 мг/л, изовалерианового – 0,0038 мг/л.

По данным Берга [64], предельная концентрация ацетальдегида в воде равна 0,013–0,015 мг/л.

Для водных растворов этилацетата Берг определил пороговую концентрацию 8–11 мг/л. Минимально различаемая концентрация при начальном содержании этилацетата 30 мг/л была равна 40 мг/л.

Эти данные несколько ниже, чем полученные нами в спирте крепостью 40% об. – 100 мг/л (см. табл. 4.18).

С другой стороны, в крепких спиртах предельные концентрации значительно увеличиваются. Так, в коньячном спирте крепостью 70% об. предельная концентрация фурфурола была равна 50 мг/л, тогда как при разбавлении его до 40% об. она снизилась до 20 мг/л. Поэтому для получения сравнимых результатов мы все опыты с коньячными спиртами и коньяками проводили при одной и той же крепости – 40% об.

Предельные и минимально различаемые концентрации веществ в присутствии примесей коньячных спиртов увеличиваются, причем чем

больше коньячный спирт или коньяк содержит примесей, тем больше повышаются пороговые и минимально различаемые концентрации. В опытах с болгарским и одесскими свежеперегнанными коньячными спиртами мы убедились, что в большинстве случаев обе эти концентрации повышались по сравнению с чистым спиртом-ректификатом крепостью 40% об. примерно в 2 раза.

В грузинском коньячном спирте, богатом примесями и разбавленном до 40% об., пороговые и минимально различимые концентрации веществ повысились примерно в 3 раза.

Однако это повышение не для всех примесей было одинаковым: в некоторых случаях, например с ванилином, пороговая концентрация в коньячном спирте крепостью 40% об. повышалась по сравнению с ректификатом в 10 раз (0,1 мг/л).

Интересно отметить, что при повышении концентрации ванилина в коньячных спиртах до 1 мг/л в нем начинают чувствоваться цветочные тона, которые при 30 мг/л переходят в резкие ванильные тона, искажающие букет.

На предельные и минимально различаемые концентрации летучих веществ коньячных спиртов по вкусу большое влияние оказывают экстрактивные вещества, которые значительно повышают эти характеристики, особенно в выдержанных спиртах.

Представляет несомненный интерес определение предельных и минимально различимых концентраций для основных групп летучих веществ коньячных спиртов и коньяков. Однако поскольку коньячные спирты и коньяки содержат различное количество летучих примесей, влияющих на интенсивность запаха, каких-то точных характеристик, по-видимому, дать невозможно.

Причем, если условно принять, что в коньяках и коньячных спиртах (разведенных до 40% об.) пороговые и минимально различаемые концентрации всех летучих компонентов увеличиваются в 2 раза, то эти характеристики для ряда основных групп веществ могут быть представлены следующими величинами (табл. 4.21).

Единственное исключение в табл. 4.21 сделано для ванилина, где приведены прямые экспериментальные данные, так как влияние примесей в этом случае, как указывалось выше, особенно велико.

Данные по вкусу приведены только для свежеперегнанных коньячных спиртов, не содержащих экстрактивных веществ.

Весьма интересно, что минимально различаемые концентрации для уксусного альдегида и уксусноэтилового эфира оказались весьма близкими к таким же данным для вина. Так минимально различаемая концентрация ацетальдегида в сухом белом вине равна 125 мг/л, а в красном

сухом вине – 100 мг/л, для этилацетата соответственно – 175 и 200 мг/л (при исходном содержании эфиров 212 мг/л для белого и 308 мг/л для красного вина).

4.21. Пороговые и минимально различаемые концентрации основных летучих веществ коньяков и коньячных спиртов, разбавленных до 40% об

Соединения	Пороговые концентрации, г/л		Минимально различаемые концентрации, мг/л	
	по букету	по вкусу	по букету	по вкусу
Летучие кислоты (на уксусную)	1,0	0,1	400 ^а	300 ^а
Высшие жирные кислоты (на каприновую)	0,02	2,0	100 ^а	2000 ^а
Сложные эфиры (на уксусноэтиловый)	0,2	0,2	200 ^б	200 ^б
Энантовые эфиры (на этилкапринат)	0,02	0,04	20 ^в	60 ^г
Высшие спирты (на изоамиловый)	0,02	0,04	60 ^г	80 ^г
Летучие альдегиды (на уксусный)	0,2	0,02	100 ^д	60 ^д
Высшие алифатические альдегиды (на масляный)	0,002	0,004	8 ^е	20 ^е
Фурфурол	0,02	0,02	30 ^е	40 ^е
Ацетали (на диацеталь)	0,02	0,02	30 ^е	40 ^е
Ванилин	0,0001	0,0001	0,2 ^ж	0,3 ^ж

^а при 1 г/л; ^б при 0,5 г/л; ^в при 0,05 г/л; ^г при 0,1 г/л; ^д при 0,2 г/л; ^е при 0,02 г/л; ^ж при 0,0005 г/л.

Проведенные исследования позволяют, правда с известной долей приближения, оценить требования к необходимой точности методов анализов летучих компонентов коньячных спиртов и коньяков, которые применяются для характеристики качества продукции. Методы, которые дают точность, меньшую, чем величина минимально различаемой концентрации определяемого компонента, непригодны для оценки качества. Например, методы определения ванилина с точностью меньше $\pm 0,1$ мг/л по этой причине не могут быть признаны удовлетворительными. С другой стороны, полученные данные позволяют отобрать менее сложные, хотя и обладающие меньшей точностью, методы анализа без ущерба оценки качества продукции.

Например, сложный метод определения летучих кислот в коньяках, обеспечивающий точность ± 1 мг/л, не имеет никаких преимуществ в смысле оценки качества перед более простым методом, который дает точность ± 50 мг/л.

Разумеется, что в тех случаях, когда рассматриваются химические процессы или другие специальные вопросы, не связанные непосредственно с оценкой качества, следует пользоваться самыми точными методами.

Из приведенных исследований также вытекает, что изменения в содержании тех или иных летучих компонентов, находящихся в пределах минимально различаемых концентраций, нельзя непосредственно связывать с изменением качества коньяка или коньячного спирта.

Например, изменение содержания в коньяке летучих кислот от 300 до 400 мг/л (т. е. на 100 мг/л) или уксусного альдегида от 100 до 150 мг/л (т. е. на 50 мг/л) не может непосредственно отразиться на качестве коньяка. В связи с этим становятся понятны неудачные попытки связать изменения, обуславливающие качество коньяка или коньячного спирта, с изменениями в содержании некоторых групп соединений.

Проведенные исследования показали, что уксусная кислота, уксусный альдегид, уксусноэтиловый эфир, ацеталь, изоамиловый спирт, которые представляют основную массу летучих компонентов коньячных спиртов, мало или даже совсем не облагораживают букет коньяка. Основная роль в создании характерного букета коньяка принадлежит более высококипящим соединениям, содержащимся, как правило, в значительно меньших количествах.

Однако все давно известные методы, которыми последние 50 лет пользовались в лабораторной практике для анализа летучих компонентов коньяка, как раз определяют главным образом простейшие соединения (уксусную кислоту, ацетальдегид, этилацетат, ацеталь), тогда как более высококипящие соединения этими методами не определяются совсем или определяются лишь частично вместе с простыми компонентами.

Поэтому ближайшей и важнейшей задачей в области химии коньяка является разработка методов анализа высококипящих летучих соединений коньяка, что является задачей О.И.В. и важнейших научных центров стран СНГ.

В этом отношении весьма перспективными являются методы газовой и газожидкостной хроматографии (см. гл. VIII).

Значение нелетучих веществ

Хотя нелетучие вещества коньячных спиртов и коньяков оказывают большое влияние на вкус и, возможно, на букет, их значение почти не исследовано. Имеющиеся немногочисленные данные относятся главным образом к вину. Тем не менее эти сведения полезно привести.

Сахара смягчают вкус коньячных спиртов и коньяков. Однако в зависимости от строения сладость сахаров различна. Так, если принять сладость сахарозы за 100, то относительная сладость основных сахаров, встречающихся в коньячном спирте и коньяке, будет следующей:

Сахароза	100
Фруктоза	173
Инвертный сахар	130
Глюкоза	74
Ксилоза	40
Арабиноза	40
Рамноза	32

Пороговые концентрации в водных растворах для фруктозы равны 1,3–1,5 г/л, для глюкозы – 4,0–4,4 г/л [64]. Величина минимально различаемых концентраций зависит от первоначальной концентрации. Так, для глюкозы при концентрации водного раствора 10 г/л минимально различаемые концентрации равны 4–7 г/л, при 50 г/л – 6–7 г/л, при 100 г/л – 8 г/л и при 150 г/л – 10–11 г/л. Спирт увеличивает сладость сахарных растворов (понижает пороговые концентрации). Дубильные вещества увеличивают как пороговые концентрации, так и минимально различаемые концентрации сахаров.

Мы определяли пороговые и минимально различаемые концентрации сахаров в спирте-ректификате крепостью 40% об. с рН 4,0. Для исследования брали смесь сахаров глюкозы, фруктозы, арабинозы и ксилозы в равных отношениях, т. е. примерно такую же, как в коньячных спиртах. Пороговая концентрация смеси указанных сахаров составляла 0,15 г/л, минимально различаемая при исходной концентрации 0,20 г/л равна 150 мг/л. В присутствии дубильных веществ дуба (0,2–0,4 г/л) пороговая концентрация сахаров повысилась до 0,2 г/л, лигнин в концентрациях до 0,2 г/л не влиял на пороговые концентрации сахаров.

Дубильные вещества играют в сложении качества коньяка двоякую роль. С одной стороны, они участвуют в образовании характерного цвета, окисленные таниды (с содержанием пирогалловых гидроксидов от 10 до 4%) смягчают вкус коньяка. С другой стороны, неокисленные таниды (с содержанием пирогалловых гидроксидов от 25 до 15%) обладают неприятным кислым дубовым привкусом, который трудно скрыть добавлением сахара или другого вещества. По исследованиям Берга и сотрудников [64], пороговая концентрация энотанина в воде равна 200 мг/л. Пороговая концентрация танидов дуба в спирте крепостью 40% об. с рН 4,0, по нашим данным, была равна 0,15 г/л, минимально различаемая концентрация при начальном содержании 0,2 г/л – 150 мг/л. Сахара в концентрации даже 0,2 г/л повышают пороговую концентрацию танидов до 0,25 г/л. Лигнин в концентрациях до 0,2 г/л не влиял на пороговые концентрации танидов. Из всех экстрактивных веществ дуба на вкус коньяка, помимо углеводов, наибольшее влияние оказывают дубильные вещества. Неокисленные с содержанием пирогалловых гидроксидов выше

15% придают кислый тон вкусу, сильно окисленные с содержанием пирогалловых гидроксидов меньше 10% смягчают вкус напитка независимо от их содержания.

Лигнин. Пороговая концентрация лигнина коньячного спирта, по нашим данным, почти в 2 раза выше, чем у сахаров и танидов дуба. В спирте крепостью 40% об. с рН 4,0 она равна 0,25 г/л, минимально различаемая концентрация при исходном содержании лигнина 0,3 г/л равна 200 мг/л. Фактически лигнин во вкусовом отношении в коньяке играет нейтральную роль. В присутствии сахаров и танидов минимально различаемые концентрации лигнина повышаются.

В коньячном спирте, разбавленном до концентрации 40% об., пороговые и минимально различаемые концентрации сахаров, лигнина и танидов были, по нашим данным, примерно такие же, как и в спиртерефектате.

Минеральные вещества. Обычно содержание меди в коньяке 2–4 мг/л, железа 0,1–0,3 мг/л, Mn 0,1–1 мг/л, Pb 0–0,3 мг/л, Mg – ниже 1 мг/л, Ca – ниже 2 мг/л.

Действие коньяка на человеческий организм

Коньяк нельзя причислить к пищевым продуктам, хотя он и содержит некоторое количество веществ, имеющих пищевые свойства. Коньяк не относится также, в строгом смысле этого слова к вкусовым продуктам, т. е. таким же, как перец, горчица и т. д., хотя способен возбуждать и повышать аппетит. Коньяк является, к сожалению, наркотическим продуктом, хотя и слабым, и содержит ряд веществ, полезных для человеческого организма.

Мы не рассматриваем вредного действия алкоголя на организм человека, так как этот вопрос более подробно освещен в нашей монографии [59]. Что касается способа потребления и доз, то это зависит от традиций и обычаев страны-потребителя. Во Франции, например, коньяк часто используют как аперитив перед обедом и с десертом и чашечкой кофе. Коньяк часто используют для приготовления коктейлей. Мы уже отмечали, что более 90% собственного коньяка французы экспортируют, предпочитая за столом употреблять преимущественно сухое вино. В странах СНГ коньяк потребляют как водку во время всего застолья. Поэтому говорить о 50 мл коньяка, как норме потребления для французов, было бы некоторым преувеличением, а говорить о 100 мл, как норме потребления коньяка для русского, было бы некоторым преуменьшением: для расчетов можно условно принять 50 мл коньяка.

Что касается специфического действия коньяка на человеческий организм, то немногочисленные данные по этому вопросу сводятся к следующему.

Г. Г. Демирчоглян, Л. М. Джанполадян и М. А. Алахвердян показали, что при приеме малых доз коньяка (так же как и водки), падает световая чувствительность темноадаптированного глаза. При этом экстрактивные вещества усиливают действие спирта. В связи с этим интересны опыты Г. Г. Демирчоглыана, Л. М. Джанполадяна и сотрудников, которые показали, что медь, содержащаяся обычно в экстракте коньяка, оказывает в длительных опытах на кроликах подавляющее действие на функциональные свойства сетчатки глаз. Экстракт, свободный от меди, уже не оказывал такого действия.

Опыты Э. С. Габриэляна и Л. М. Джанполадяна с лягушками показали, что смолистые вещества и лигнин обладают сильным угнетающим влиянием на аппарат кровообращения и дыхания. При внутривенном введении лигнина сразу падает кровяное давление и тормозится дыхание. Затем кровяное давление повышается, однако не доходит до исходного уровня. Отмечается также резкое сокращение сердечного ритма и значительное увеличение амплитуды пульсовой волны. Дубильные вещества и углеводы действуют наоборот – они повышают кровяное давление, которое постепенно нарастает и продолжительно держится на высоком уровне. В целом экстрактивные вещества коньячного спирта повышают кровяное давление.

Нами совместно с И. А. Егоровым и Н. Н. Ерофеевой [60] исследовалось Р-витаминное действие дубильных веществ дуба, переходящих при выдержке в коньячный спирт. Из литературных данных известно, что многие полифенолы обладают заметным Р-витаминным действием, причем их активность оказалась пропорциональной содержанию фенольных гидроксильных групп. Поскольку дубильные вещества дуба обладают высоким содержанием фенольных гидроксильных групп – 25% от массы (веса) [45], то было изучено их Р-витаминное действие в сравнении с аналогичным действием катехинов чая. Опыты с крысами показали (табл. 4.22), что у подопытных животных по сравнению с контрольной группой петехии (точечные кровоизлияния) появлялись позже, т. е. время, по которому оценивается Р-витаминная активность, значительно увеличивалось с применением препарата катехинов чая, и особенно – дубильных веществ дуба. Следовательно, дубильные вещества, переходящие при выдержке в коньячный спирт, обладают Р-витаминным действием.

4.22. Влияние препаратов на прочность капилляров у крыс
(в % к контролю)

Номер группы	Добавки	Время до появления петехий					
		на брюшке животного			на правой задней конечности животного		
		%	Pst	% ошибки	%	Pst	% ошибки
1	Контроль	100	—	—	100	—	—
2	Катехины чая	210	0,01	1	160	0,01	1
3	Дубильные вещества дуба	246	0,01	1	210	0,01	1

Поскольку вещества, обладающие Р-витаминной активностью, способствуют сохранению в организме витамина С, то становится объяснимым обычай, введенный еще русским императором Николаем II, закусывать коньяк лимоном. В этом случае действие витамина С, содержащегося в лимоне, пролонгируется.

Летучие вещества коньячных спиртов исследовались Л. М. Джан-поладяном, который указывает, что среди них содержатся вещества, понижающие кровяное давление и угнетающие дыхание. К. С. Попов и сотрудники испытывали действие отгонов вин на рост дрожжевых клеток и регенерацию экспериментальных ран у кроликов. Ими было установлено, что хвостовые фракции отгонов вин, особенно находившихся длительное время с дрожжевым осадком, оказывали благоприятное действие как на рост дрожжей, так и на заживление ран кроликов.

Среди летучих веществ коньячных спиртов содержатся сивушные масла – в основном изоамиловый спирт, обладающий высокой токсичностью (в 9,25 раза токсичнее этанола), и метанол, отрицательно влияющий на зрение. Однако данных о влиянии их в дозах, которые могут встретиться при обычном потреблении коньяка, совершенно нет.

Таким образом, следует признать, что действие коньяка на человеческий организм весьма сложно и плохо изучено. Исследования в этом направлении весьма желательны.

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЫДЕРЖКЕ КОНЬЯЧНЫХ СПИРТОВ В ДУБОВЫХ БОЧКАХ

Созревание коньячного спирта в дубовых бочках – это совокупность сложных химических и физико-химических процессов.

Для удобства рассмотрения химические процессы, так же как в главе IV, можно разделить на два вида – превращения летучих и нелетучих компонентов. Однако следует учесть, что в этом случае такое разделение еще более условно, так как, с одной стороны, компоненты, экстрагируемые из древесины, активно взаимодействуют с веществами, перешедшими в спирт при перегонке, а с другой – некоторые летучие вещества (спирты, кислоты) влияют на превращения экстрактивных веществ.

Все эти превращения осложняются еще тем, что кислород, растворенный в спирте, взаимодействует со многими летучими и нелетучими веществами, вследствие чего образуются разнообразные продукты.

Помимо химических процессов, при выдержке коньячных спиртов происходят интенсивные физико-химические процессы – испарение спирта, воды и ряда летучих компонентов. В результате происходит концентрирование трудно летучих и нелетучих веществ, что затрудняет исследование химических процессов.

Химические процессы при выдержке коньячных спиртов

Превращения летучих веществ

Частично превращения летучих веществ были рассмотрены в главе IV.

Изменения в содержании летучих компонентов при выдержке коньячных спиртов наступает довольно медленно. При этом происходит как минимум три процесса. Большинство летучих примесей при крепости коньячного спирта имеют коэффициент испарения больше единицы и будет испаряться быстрее этанола (неопределенность в этот процесс вносит изменение крепости самого коньячного спирта при выдержке).

Например, жирные кислоты вновь образуются в результате окисления спиртов или гидролиза соответствующих эфиров. С другой стороны, они могут вступать в реакции с образованием новых эфиров. Особенно трудно предсказать поведение алифатических альдегидов. Это наиболее реакционноспособные соединения, они легко вступают во

взаимодействии с летучими и нелетучими соединениями коньячных спиртов. Поэтому при обсуждении поведения летучих веществ при выдержке можно говорить о *тенденциях* к изменению.

В этом отношении представляют интерес работы, выполненные в течение ряда лет на одном и том же коньячном спирте. А. Д. Лашхи [11] проследил в течение 5 лет за изменением содержания летучих кислот, альдегидов, ацеталей, летучих эфиров, высших спиртов и фурфурола (без учета самоиспарения) в коньячных спиртах 2-, 6-, 7-, 9-, 15- и 22-летней выдержки. В результате он установил, что содержание летучих кислот в коньячном спирте 5-летней выдержки остается почти без изменений или незначительно увеличивается. Содержание высших спиртов практически в ходе выдержки не меняется. Фурфурол при выдержке накапливается только у молодых спиртов. В выдержанных спиртах (старше 6 лет) содержание фурфурола остается без изменений. Содержание альдегидов, ацеталей и летучих эфиров при выдержке несколько увеличивается. Однако в некоторых случаях их содержание неожиданно снижается.

Исследование изменений летучих компонентов коньячных спиртов при длительной выдержке в бочках весьма сложно. Выдержка производится иногда до 50 лет. Невозможно залить спирт в бочку и затем постоянно исследовать его в течение нескольких десятков лет. Приходится исследовать спирты разных лет перегонки и считать, что перегонка каждый год давала примерно один и тот же состав (хотя, как видно из табл. 2.2, это невозможно). Если при этих условиях проанализировать спирты разных лет выдержки, то можно лишь заметить соответствующую тенденции. Так, из работ J.-L. Puech [65] следует, что при длительной выдержке происходит постепенное накопление жирных кислот и этиловых эфиров жирных кислот (см. табл. 5.3–5.5).

В этом отношении весьма интересной по изучению динамики изменения некоторых нелетучих и летучих компонентов при выдержке спирта является работа Либмана и Шерла [66], которые в течение 8 лет наблюдали за изменениями химического состава виски из 469 бочек. На основании статистической обработки полученных данных была составлена табл. 5.1, в которой приведены средние значения. Наиболее резкие изменения в содержании всех компонентов наблюдались в течение первого года выдержки. Особенно быстро увеличивалось содержание титруемых и нелетучих кислот, экстракта и танидов.

Содержание альдегидов и фурфурола после двух лет выдержки виски оставалось практически постоянным, а количество эфиров довольно равномерно увеличивалось в течение всего срока хранения. Количество высших спиртов в процессе выдержки возрастало, хотя и незначительно, значение рН резко снижалось в первый год выдержки, а начиная с третьего года было постоянным и в среднем равным 4,25. Ин-

тенсивность окраски наиболее резко увеличивалась в первые два года выдержки и постоянно возрастала в последующие.

5.1. Изменение химического состава американского виски (в г/л 50%-ного спирта)

Возраст виски		Крепость, % об	Титруемые кислоты	Нелетучие кислоты	Эфиры	Альдегиды	Фурфурол	Высшие спирты	Экстракт	Интенсивность окраски (условные единицы)	Таниды	pH
год	месяц											
–	0	50,9	5,9	0,8	16,7	1,4	0,2	111	8,7	0,032	0,7	4,92
–	1	50,7	20,4	3,7	17,2	2,1	1,2	123	44,1	0,156	12	4,62
–	3	50,7	32,2	5,3	18,5	2,8	1,5	131	66,6	0,205	21	4,46
–	6	50,7	42,5	6,6	21,8	3,3	1,6	131	87,7	0,243	28	4,38
1	12	51,0	53,4	8,3	26,8	4,1	1,7	132	111,1	0,282	35	4,38
	18	51,3	58,1	9,0	31,1	4,8	1,8	132	127,6	0,308	39	4,29
2	24	51,6	61,8	9,2	35,5	5,5	1,8	134	137,5	0,328	42	4,29
	30	51,8	64,1	9,3	38,9	5,8	1,9	136	147,7	0,341	44	4,28
3	35	52,1	65,8	9,3	41,8	6,0	1,8	135	152,7	0,352	47	4,27
	42	52,4	67,8	9,4	44,7	6,0	1,9	137	157,7	0,360	48	4,26
4	48	52,6	69,2	9,4	47,6	6,1	1,8	138	165,6	0,365	48	4,26
	54	52,8	69,7	9,4	48,0	6,1	1,7	–	166,0	0,357	49	4,26
5	60	53,0	70,2	9,5	51,9	6,2	1,7	–	173,0	0,368	49	4,26
	66	53,4	72,0	9,5	55,6	6,3	1,8	–	174,2	0,359	49	4,26
6	72	53,7	71,6	9,5	57,6	6,5	1,8	–	181,5	0,380	49	4,24
	78	54,0	74,4	9,6	61,2	7,0	1,8	–	186,0	0,385	50	4,24
7	84	54,3	76,2	9,7	62,0	7,0	1,8	–	198,6	0,389	50	4,23
	90	54,5	79,4	9,7	64,4	7,0	2,0	–	198,9	0,413	50	4,22
8	96	54,7	81,9	9,7	64,8	7,0	2,0	–	209,6	0,449	53	4,20

Авторы, математически обработав полученные данные, нашли, что ход изменения всех исследованных компонентов (кроме высших спиртов) можно выразить гиперболическим уравнением типа:

$$y = \frac{t}{a + bt} = y_0,$$

представляющим асимптоту, приближающуюся к максимальной величине, где t – время; y – исследуемая величина; y_0 – ее значение при $t = 0$;

a и b – константы, характерные для каждого компонента. Так, для титруемых кислот $a = 0,109$, $b = 0,013$; для эфиров $a = 1,353$, $b = 0,0053$; для альдегидов $a = 2,104$, $b = 0,61$; для фурфурола $a = 1,250$, $b = 0,57$; для экстракта $a = 0,061$, $b = 0,0047$; для танидов $a = 0,125$, $b = 0,0178$; для окраски $a = 18,717$, $b = 2,483$; для pH $a = 4,907$, $b = 1,352$.

В общем, концентрация большинства летучих компонентов увеличивалась в значительной степени благодаря испарению спирта и воды при хранении виски (естественное «концентрирование»). Но резкое увеличение альдегидов, эфиров происходит за счет других реакций.

Либман и Шерл нашли, что между общей кислотностью и содержанием эфиров существует при выдержке прямая пропорциональность.

Изменение содержания летучих компонентов при выдержке коньячных спиртов зависит от возраста бочки. А. Л. Сирбиладзе показал, что в коньячных спиртах, выдержанных в течение 4 лет в новых бочках, летучих кислот было больше (308–416 мг/л), чем в коньячных спиртах, выдержанных в старых бочках (234–336 мг/л). Аналогично изменялось содержание общих и нелетучих кислот. Содержание эфиров, наоборот, было выше при выдержке в старых бочках. Содержание ацеталей и альдегидов в зависимости от возраста бочки изменялось незакономерно.

Исследование изменений в содержании летучих (а также и нелетучих) компонентов коньячных спиртов на одном и том же образце за продолжительное время (15–20 лет и более), как указывалось выше, весьма затруднительно, так как эксперимент очень затягивается. Поэтому многие исследователи анализировали спирты разных лет выдержки, хотя и неодинакового происхождения, пытаясь найти при этом определенные закономерности. В большинстве случаев такие опыты оказались успешными.

Перейдем к более подробному рассмотрению изменения основных групп летучих веществ коньячных спиртов.

Эфиры. Ордонно указывает, что при выдержке спирта происходит непрерывное новообразование эфиров и что в течение года образуется около 1 г эфиров на 1 гл спирта (т. е. 10 мг/л), поэтому по величине содержания эфиров можно даже вычислить возраст спирта.

Белле [67], исследовав в течение 24 лет изменения химического состава шарантского коньячного спирта, нашел, что количество эфиров за этот период практически не изменилось (колебания в пределах 108–116 мг/100 мл спирта). Однако существенно изменилось распределение сложных эфиров по фракциям (в зависимости от температуры кипения). Эти данные приведены в табл. 5.2.

5.2. Изменение содержания эфиров по фракциям при выдержке коньячного спирта, мг/100 мл а. а.

Возраст коньячного спирта, годы	Общее содержание сложных эфиров	Содержание сложных эфиров по фракциям				Содержание высших спиртов во фракциях сложных эфиров	Общее содержание высших спиртов	Содержание альдегидов
		I	II	III	IV			
3	112	16	22	31	45	53	205	5
12	108	28	22	31	23	50	195	26
24	116	46	26	23	19	51	180	38

Поскольку содержание сложных эфиров в I фракции увеличилось почти в 3 раза, а общее содержание высших спиртов не повысилось, то Белле допускает, что сложные эфиры высших спиртов в значительной своей части превратились в эфиры низших спиртов.

Белле считает, что основной химической реакцией, происходящей во время старения коньяка, является алкоголиз сложных эфиров (алкоголиз – замена одних спиртов в эфирах другими). В результате происходит освобождение высших спиртов, которые медленно окисляются до альдегидов. Окисление, по его мнению, является вторичной реакцией, происходящей при старении коньяка. Этим он объясняет, почему попытки ускоренного созревания молодых коньячных спиртов при помощи окисления не дали результатов.

Работы J.-L. Puech с сотрудниками [68] показали (табл. 5.3) правильность выводов Белле о том, что при выдержке происходит частичная замена легколетучих спиртов более труднолетучими. Этот же вывод вытекает из исследований И. А. Егорова и А. К. Родопуло [32] коньячных спиртов методом газовой хроматографии. Аналогичные выводы вытекают из исследований J. Lafon и сотрудников [3].

Несомненно, что при длительной выдержке коньячного спирта происходит алкоголиз эфиров. Однако следует учитывать и другой фактор. При длительном хранении коньячного спирта происходит постоянное окисление этанола до ацетальдегида и уксусной кислоты. Последняя с этиловым спиртом образует уксусноэтиловый эфир. Однако этот эфир при выдержке может легко испаряться. В зависимости от условий хранения он может или испаряться, или накапливаться. Более высококипящие эфиры естественно испаряются труднее. По-видимому, этим обстоятельством также можно объяснить различные результаты опытов Белле, И. А. Егорова и А. К. Родопуло.

5.3. Содержание этиловых эфиров в выдержанных спиртах, в мг/л

Год хранения	0	2	3	5	10	15	25	50
Этилацетат	348,0	365,0	419,0	484,9	668,0	662,0	971,0	1458,0
Этилпропионат	2,4		1,7	2,0	1,3	1,8	3,7	0,7
Этилкапронат	3,9	2,4	5,0		5,9	3,7	8,4	9,4
Этилкаприлат	23,4	19,7	36,9	26,9	51,7	47,9	63,0	116,0
Этилкапринат	64,2	56,3	85,6	56,5	82,2	64,9	95,4	128,0
Этиллаурат	34,4	29,3	39,3	24,9	31,0	24,9	40,8	51,7
Этилмиристат	8,8	6,7	6,3	4,3	6,6	6,6	10,5	13,8
Этилпальмитат	13,0	11,4	13,0	8,2	13,7	18,8	18,5	36,5
Этилпальмитолеат	2,0	1,3	1,7	1,2	2,3	2,7	2,2	3,8
Этилстеарат	0,8	0,9	0,7	0,4	0,9	1,5	1,3	3,0
Этилолеат	2,0	2,1	1,7	1,3	2,8	4,2	4,4	15,6
Этиллинолеат	10,8	9,6	10,1	6,1	12,0	15,3	12,7	20,6
Этиллиноленат	3,0	2,5	2,6	2,6	3,1	3,1	2,2	3,3

Брокманн в 1950 г. на основании анализа литературных данных показал, что между суммой кислот и эфиров (пересчитанных на эквивалентную концентрацию уксусной кислоты) и экстрактом существует прямая зависимость. Если выразить сумму кислот и эфиров (в пересчете на уксусную кислоту), а также содержание экстракта в граммах на 100 мл 50%-ного спирта, то тангенс угла наклона на номограмме для спиртов 40-летней выдержки будет равен 0,49–0,54.

Эфиры коньячного спирта делят на средние и кислые. По данным Ц. Л. Петросян, количество кислых эфиров при выдержке постоянно возрастает (с 15 м-экв/л в однолетнем возрасте до 65 м-экв/л в 45-летнем), содержание средних эфиров после 5–6 лет выдержки остается довольно постоянным (в пределах 12–14 м-экв/л), а на процесс эфиобразования большое влияние оказывает величина pH. В среде с pH 3,6 эфиров образуется в 20 раз больше, чем при pH 6,8.

Альдегиды. Белле отмечает, что при выдержке коньячного спирта возрастает количество альдегидов [67].

Продолжительность выдержки, годы	9	12	24
Содержание альдегидов, мг/100 мл абсолютного спирта	5	26	38

Однако Эвекоз, проанализировав шарантские спирты различного возраста, нашел, что такого увеличения альдегидов при выдержке не происходит (табл. 5.4).

О. С. Гелашвили и Т. Г. Мурванидзе, проанализировав коньячные спирты разного возраста (с 1951 по 1932 гг.), также не нашли какой-

либо закономерности в изменении содержания их в зависимости от длительности выдержки.

5.4. Изменение содержания альдегидов при выдержке коньячного спирта

Сорт винограда	Продолжительность выдержки, год	Альдегиды, мг/100 мл абсолютного спирта
Гранд Шампань	1	5
Фэн буа	5	4
Бордери	13	6
Гранд Шампань	21	5

Имеются и другие сведения. Так, в коньячном спирте, выдержанном 5 лет, найдены уксусный альдегид – 15 мг/л, изомасляный – 4 мг/л, фурфурол – 3 мг/л, изовалериановый или оптически активный валериановый – 0,5 мг/л. При выдержке возрастает только содержание уксусного альдегида, тогда как количество остальных веществ уменьшается.

Такие противоречивые данные объясняются тем, что альдегиды весьма реакционноспособны и количество их в зависимости от меняющихся условий, в том числе условий испарения, может колебаться в широких пределах. Кроме того, анализировались спирты разных годов выдержки, что несомненно отражалось на их составе.

Не подлежит сомнению, что при созревании коньячного спирта происходит окисление этилового спирта и образуется ацетальдегид, который в свою очередь окисляется до уксусной кислоты. Альдегиды и кислоты с этиловым спиртом образуют ацетали и эфиры. Однако все эти соединения летучи и их коэффициенты испарения (кроме уксусной кислоты и высших спиртов) при крепости 60% больше 1, т. е. они будут испаряться быстрее этилового спирта.

Поэтому, несмотря на непрерывное образование альдегидов, эфиров, ацеталей и кислот, происходит столь же непрерывное их удаление за счет испарения или реакций с другими летучими соединениями.

Ц. Л. Петросян показала, что в присутствии древесины дуба образование альдегидов и ацеталей резко (в 5–7 раз) усиливается. Из компонентов древесины каталитическую ролью в образовании альдегидов обладают таниды и лигнин. Эти реакции усиливаются при повышении температуры, особенно при температуре выше 55 °С и в присутствии кислорода.

Образование альдегидов и ацеталей при выдержке спирта зависит от состава и строения древесины дуба. А. Д. Лашхи наблюдал повышенное образование альдегидов и ацеталей в бочках из дуба видов

Q. iberica и *Q. macranthera*, в которых имеется большое количество мелких пор и активная удельная поверхность больше, чем в бочках из *Q. ineretina* и *Q. longipes*.

Ацетали. По Року, в шарантских коньячных спиртах количество ацеталей в пересчете на уксусный альдегид в мг/100 мл абсолютного спирта колебалось от 3,8 до 33,5 (среднее 14,6 мг).

А. Д. Лашхи в старых коньячных спиртах (1898–1918 гг.) нашел ацеталей от 82,7 до 195,0 мг/л.

Л. М. Джанполадян и Ц. Л. Петросян [8] различают летучие ацетали, которые легко перегоняются, и нелетучие, которые остаются в колбе при отгонке.

Высшие спирты. Белле [67] при исследовании коньячных спиртов в течение 24 лет, как видно из табл. 5.5, заметил некоторое снижение общего содержания высших спиртов, с 205 мг/100 мл абсолютного спирта в 3-летнем до 180 мг/100 мл абсолютного спирта в 24-летнем.

J.-L. Pusch [65] не установил жесткой корреляции содержания высших спиртов с возрастом коньячного спирта.

5.5. Содержание высших спиртов в выдержанных французских спиртах, мг/л

Год хранения	0	1	3	5	10	15	25	50
Метанол	440,0	394,0	227,0	288,0	228,0	238,0	154,0	82,0
Пропанол	271,0	250,0	267,0	363,0	307,0	393,0	285,0	358,0
Изобутанол	788,0	839,0	453,0	644,0	706,0	882,0	855,0	1835,0
Бутанол-1	3,4	2,9	5,3	4,7	4,7	4,8	5,4	6,2
Бутанол-2							2,1	9,3
Гексанол	14,8	11,6	13,9	13,2	18,8	17,3	16,5	33,0
2-фенилэтанол		26,0	26,8	14,7	29,3	16,8	15,4	45,4
Метил2, метил3, бутанол1	1891	2076	1346	1493	1743	2168	2199	5243

Это зависело от несколько различающегося состава спиртов в разные годы закладки на выдержку и от разнообразных химических реакций между летучими компонентами, происходящих при выдержке, а также от условий испарения коньячного спирта.

В общем, можно говорить о тенденции к сохранению постоянства состава высших спиртов при выдержке.

И. А. Егоров и А. К. Родопуло [32] исследовали состав пентановых экстрактов коньячных спиртов разных лет выдержки методом газовой хроматографии. Во всех образцах происходило закономерное уменьшение количества изобутанола, н-пентанола и н-гексанола; уменьшение содержания высших спиртов, по-видимому, объясняется тем, что в про-

цессе длительной выдержки коньячных спиртов происходит окисление в соответствующие кислоты.

Ц. Л. Петросян указывает, что высшие спирты в присутствии древесины дуба окисляются с заметной скоростью в соответствующие альдегиды.

Кислоты. J.-L. Puech [65] с сотрудниками подробно исследовал некоторые жирные кислоты коньячных спиртов методом газовой хроматографии. Результаты J.-L. Puech приведены в табл. 5.6.

5.6. Содержание некоторых жирных кислот во французских коньячных спиртах, в мг/л

Год хранения	0	1	3	5	10	15	25	50
Капроновая	2,3	2,3	6,5	1,8	1,3	6,3	3,2	6,4
Каприловая	16,4	11,0	48,4	36,9	42,7	25,9	29,2	55,2
Каприновая	36,8	22,3	52,7	39,1	50,4	36,6	49,0	49,7
Лауриновая	11,1	5,6	17,8	11,8	13,9	5,2	23,5	6,0
Миристиновая	6,2	4,1	3,9	3,6	4,1	3,4	6,2	5,4
Пальмитиновая	6,4	4,9	6,6	6,8	9,4	7,2	19,7	10,5
Пальмитолеиновая	0,8	0,38	0,6	0,7	1,5	0,9	1,3	1,4
Стеариновая	0,2	0,2	0,35	0,40	0,7	0,3	0,6	0,6
Олеиновая	0,7	0,26	0,70	0,90	1,5	1,0	1,7	2,5
Линолевая	1,1	0,80	2,85	2,90	5,8	4,7	6,9	6,2
Линоленовая	0,8	0,20	0,40	0,40	1,0	0,9	1,2	0,7

И. А. Егоров и А. К. Родопуло [32] также исследовали коньячные спирты разных лет выдержки.

Из их данных видно, что качественный состав летучих кислот коньячных спиртов был почти одинаков. Во всех образцах были найдены муравьиная, уксусная, пропионовая, изомасляная, изовалериановая, капроновая, каприловая и другие кислоты. В процессе выдержки общее количество летучих кислот несколько возрастает.

Спиртуозность. Во Франции и странах СНГ свежеперегнанные спирты, крепостью 68–70% об., заливают, как правило, в новые бочки. В зависимости от температуры и влажности хранилища происходит улетучивание спирта и воды. При нормальной температуре (20–25 °С) и влажности (80%) потери (во Франции они называются «доля ангелов») составляют 2–3%, в результате крепость снижается за 10 лет до 65% об., а за 50 лет – до 45% об. У нас (в России и СНГ) потери из-за температурных и влажностных условий и состояния бочек обычно в 2 раза выше. В США спирты перед выдержкой разбавляют до крепости 50–51% об. Это опти-

мальная спиртуозность для экстракции дубильных веществ. Кроме того общие потери коньячных спиртов сокращаются почти в 2 раза.

А. Д. Лашхи [11] проследил изменение крепости коньячного спирта при 5-летней выдержке коньячных спиртов и в разных хранилищах (табл. 5.7).

5.7. Изменение крепости спирта (в % об.) в процессе выдержки

Время отбора проб, год выдержки	Шестое хранилище		Пятое хранилище	Бутовое отделение	Пятое хранилище	Шестое хранилище	Бутовое отделение	
	Енисели 22-летний	Енисели 22-летний	Шилда 15-летний	Шилда 9-летний	Шилда 7-летний	Гурджани 6-летний	Гурджани 2-летний	Шилда 2-летний
Первый	64,0	64,0	68,6	66,5	67,9	65,9	64,4	68,7
Второй	64,2	64,9	68,6	66,5	67,9	65,7	64,3	68,7
Третий	65,0	65,0	68,6	66,6	67,8	67,0	64,6	68,6
Четвертый	66,0	65,3	68,4	66,1	67,7	67,0	64,9	68,4
Пятый	66,0	65,5	68,5	66,3	67,3	67,0	64,0	67,7

Из данных табл. 5.7 видно, что спирты, хранившиеся в шестом хранилище, увеличили в течение пяти лет крепость на 1,5–2% об. В пятом хранилище изменения в крепости были незначительны – уменьшение на 0,1–0,4% об. В бутовом отделении наблюдалось значительное снижение крепости коньячного спирта – от 0,2 до 1,0% об. Это обусловлено тем, что в шестом хранилище по сравнению с другими помещениями была относительно высокая температура и низкая относительная влажность.

Превращения нелетучих компонентов

Нелетучие вещества коньячных спиртов образуются в результате растворения компонентов древесины бочки.

На этот процесс оказывают влияние емкость бочки, температура выдержки, спиртуозность и кислотность коньячного спирта, а также «возраст» (срок использования) бочки.

Экстракция компонентов дубовой древесины при выдержке коньячного спирта в дубовых бочках

Влияние емкости бочки. Толберт с сотрудниками [70] исследовали динамику экстракции танидов коньячным спиртом в зависимости от емкости бочки и времени выдержки. Результаты проведенной работы представлены в табл. 5.8 и 5.9.

5.8. Содержание танидов в коньячных спиртах при выдержке в новых бочках в пересчете на первоначальный объем, мг/л

Варианты опыта	Емкость бочек, дал				
	2,27	4,54	6,81	11,35	22,7
После одного года выдержки	320	287	231	238	226
После двух лет выдержки	336	302	266	264	286

5.9. Количество танидов, экстрагированных из новых бочек, в пересчете на 1 см³ внутренней поверхности

Емкость бочек, дал	Поверхность, см ²	Количество танидов (в мг/см ²), экстрагированных в течение		
		1-го года	2-го года	всего за 2 года выдержки
2,27	3965	1,47	0,08	1,55
4,57	6200	1,69	0,09	1,78
6,81	9100	1,45	0,20	1,65
11,35	12200	1,86	0,20	2,06
22,7	18440	2,22	0,59	2,81

Как видно из данных, приведенных в табл. 5.8 и 5.9, скорость экстракции в малых бочках после первого года выдержки существенно замедляется, так как быстро уменьшается разница между концентрацией танидов в древесине и спирте.

Толберт с сотрудниками [70] исследовали изменение титруемой кислотности, летучих кислот и рН в зависимости от времени выдержки и емкости бочек. Полученные ими данные приведены в табл. 5.10.

Из данных табл. 5.10 видно, что величина рН коньячных спиртов в течение первого года выдержки уменьшалась довольно быстро, а в дальнейшем – медленнее, и за три года снизилась приблизительно с 5 до 4. В бочках большей емкости изменение рН и кислотности происходило медленнее, чем в малой.

Авторы объясняют это тремя причинами:

- в малых бочках вследствие большой удельной поверхности наблюдается более интенсивная экстракция веществ древесины, имеющих кислый характер;
- из-за больших потерь на испарение в бочках небольшой емкости и соответствующего увеличения относительного объема воздушной камеры ускоряется процесс окисления этилового спирта в уксусную кислоту;
- в малых бочках вследствие большего испарения происходит усиленное концентрирование кислот.

5.10. Изменение рН, титруемой кислотности и летучих кислот в мг/100 мл коньячного спирта (в пересчете на уксусную кислоту) при выдержке в бочках разной емкости

Варианты опыта	Емкость бочек, дал				
	2,27	4,54	6,81	11,85	22,7
Титруемая кислотность					
При закладке на выдержку	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
После 1 года выдержки	58,2	63,0	51,0	55,7	45,4
После 2 лет выдержки	60,6	66,5	56,4	49,1	48,6
После 3 лет выдержки	91,1	70,2	73,0	51,1	49,9
Летучие кислоты					
При закладке на выдержку	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
После 1 года выдержки	45,3	49,4	42,6	37,5	32,6
После 2 лет выдержки	53,8	61,5	52,0	45,4	44,6
После 3 лет выдержки	78,6	59,8	65,1	40,1	41,2
Величина рН					
При закладке на выдержку	5,37	5,37	5,37	5,37	5,37
После 1 года выдержки.	4,12	4,14	4,30	4,21	4,21
После 2 лет выдержки	4,10	4,12	4,16	4,17	4,18
После 3 лет выдержки	4,01	4,05	4,06	4,09	4,08

Влияние спиртуозности и кислотности. Исследования, посвященные влиянию спиртуозности и рН коньячного спирта на экстракцию компонентов древесины дуба, касались главным образом общей суммы экстрактивных веществ.

Гезелер и Миссельхорн [71] выдерживали стружки дуба, в том числе предварительно обработанные горячей водой, в водно-спиртовых растворах 20, 35, 50, 65 и 85% об. в течение 1 и 8 недель. Эти авторы установили, что наибольшее количество экстрактивных веществ извлекается в водно-спиртовых растворах крепостью 35–50% об., причем максимум зависит как от длительности выдержки, так и от обработки стружек. Наибольшее количество кислот извлекается при крепости коньячного спирта 50% об., дубильных веществ – при 65% об., максимум окраски водно-спиртового раствора наблюдается при крепости его 35–50% об.

Синглетон и Диана Драпер [72] также выдерживали стружки и опилки дуба, в том числе обработанные водой, в нейтральном спирте крепостью 5, 10, 15, 20, 40, 55 и 95% об. и показали, что максимальное количество экстрактивных компонентов извлекается при крепости спирта 55% об.

Влияние крепости виски на извлечение экстрактивных компонентов при выдержке в дубовых бочках изучали Боруф и Ритшор. Авторы испытывали виски с содержанием спирта 55, 59, 63,5 и 77% об. и при

этом установили, что наибольшая экстрактивность и титруемая кислотность наблюдались при спиртуозности 55% об. При повышении крепости эти показатели уменьшались.

Таким образом, вышеуказанные работы показали большую зависимость экстракции древесины дуба от спиртуозности. Однако в них не рассматривалось влияние крепости на извлечение отдельных компонентов экстракта, в том числе лигнина, сахаров, ароматических альдегидов. В связи с этим мы провели соответствующие исследования. В лабораторных опытах использовали мелкие брусочки древесины дуба (размером 1×1×10 см), предварительно обработанные 0,5%-ным NaOH в течение 3 суток при температуре 25 °С и промытые водой, которые погружали в водно-спиртовые растворы крепостью 20, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 и 80% об. из расчета поверхности 150 см²/л (т. е. примерно как в бочке емкостью 5 дал) и выдерживали при температуре 25 °С в течение 6 месяцев. Большинство опытов проводилось с растворами, имеющими первоначальное значение рН 4,0 (величина, которая обычно наблюдается при выдержке). Кроме того, несколько опытов проводилось с растворами с исходным рН 3,0 и 6,0, а также с древесиной дуба, выдержанной в течение 6 месяцев с коньячным спиртом.

Анализ образцов по содержанию экстракта, сахаров и лигнина проводился по ранее описанным методам [1]: танидов – путем вычета из экстракта содержания сахара и лигнина; ароматических альдегидов по флороглюциновому методу [1]; кислотности – потенциометрическим титрованием 10 мл образца 0,1 н. NaOH до рН 8,0; интенсивности окраски (величина экстинкции для кюветы шириной 1 см) фотометрически при светофильтре $\lambda_{\text{макс}} = 530$ нм по сравнению с 0,01 н раствором йода. Результаты анализов и дегустационная оценка представлены в табл. 5.11 и на рис. 5.1. На рис. 5.2 приведены данные по изменению содержания лигнина, сахаров и танидов в процентах от общего количества экстракта.

Из приведенных данных следует, что максимальное количество экстрактивных веществ независимо от величины рН извлекается при крепости водно-спиртовых растворов 45% об., что совпадает с максимумом экстракции дубильных веществ. Кроме того, извлечение экстрактивных веществ зависело от исходного значения рН. При одной и той же крепости водно-спиртового раствора оно было минимальным при рН 4,0, несколько возрастало при рН 3,0 и значительно увеличивалось при рН 6,0. Однако, если при рН 6,0 это увеличение происходило за счет дубильных веществ, то при рН 3,0 за счет всех основных компонентов экстракта – лигнина, сахаров и танидов. Извлечение лигнина зависело от спиртуозности и исходного рН. Абсолютное содержание лигнина было наивысшим при рН 3,0 и самым низким – при рН 6,0. Максимум извлечения лигнина в зависимости от спиртуозности был

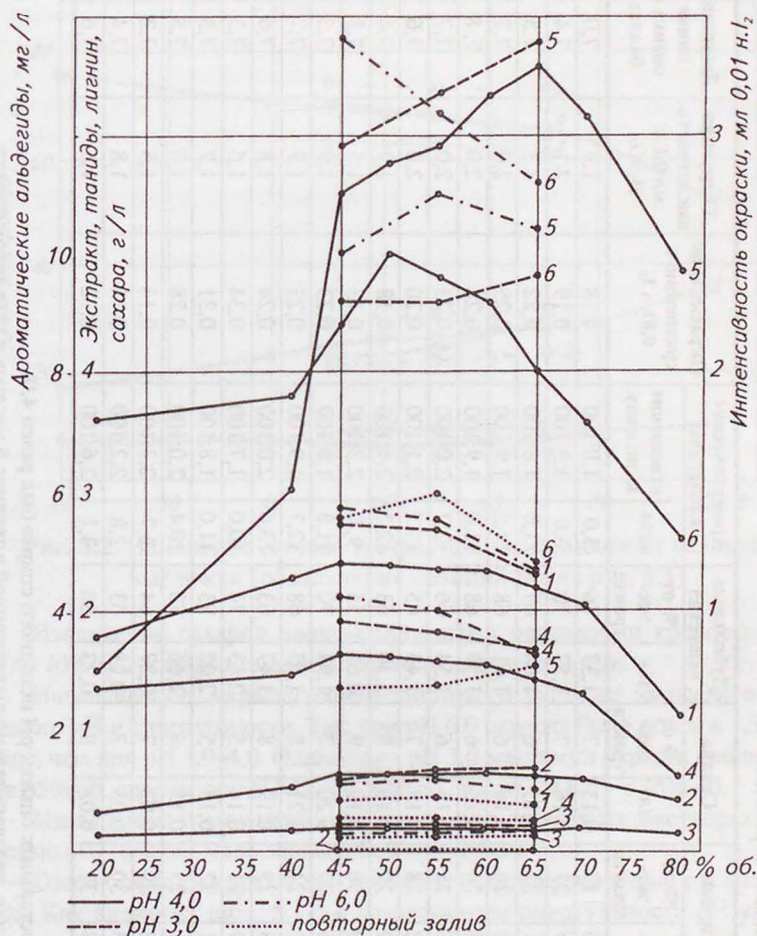


Рис. 5.1. Зависимость химического состава коньячных спиртов от условий выдержки:

1 – экстракт; 2 – лигнин; 3 – сахара; 4 – таниды; 5 – ароматические альдегиды; 6 – окраска по сравнению с 0,01 н раствором йода

выше, чем у танидов, и также зависел от исходного pH. При pH 3,0 он наблюдался в 65% об. спирте, при pH 4,0 – в 60% об. и при pH 6,0 – в 55% об. спирте. Наибольшее количество ароматических альдегидов образовывалось в 65% об. спирте независимо от pH. Однако отношение их к лигнину (величина, характеризующая распад лигнина) было пропорционально спиртуозности и достигало максимума в 80%-ном спирте.

5.11. Характеристика опытных образцов

№ пп.	Условия выдержки		Общий экстракт, г/л	Лигнин		Сахара		Дубильные вещества		Ароматические альдегиды		Окраска Е по сравнению с 0,01 н I ₂	Титруемая кислотность, мл 0,1 н Н ₂ SO ₄	Дегустационная оценка в баллах
	крепость, % об.	рН		г/л	% от экстракта	г/л	% от экстракта	г/л	% от экстракта	мг/л	отношение к лигнину			
1	20	3,6	1,80	0,30	17	0,13	7	1,37	76	3,0	1,0:100	0,18	1,9	7,0
2	40	3,6	2,24	0,51	23	0,16	7	1,57	70	6,0	1,2:100	0,19	2,1	7,4
3	45	3,7	2,40	0,61	25	0,15	6	1,64	69	11,0	1,8:100	0,22	2,1	7,5
4	50	3,8	2,39	0,62	26	0,16	6	1,61	68	11,5	1,9:100	0,25	2,0	7,7
5	55	3,9	2,38	0,63	26	0,16	6	1,59	68	11,8	1,9:100	0,24	2,0	7,8
6	60	4,0	2,34	0,65	28	0,15	6	1,54	66	12,7	2,0:100	0,23	2,0	7,7
7	65	4,0	2,20	0,62	28	0,15	7	1,43	65	13,2	2,1:100	0,20	2,0	7,6
8	70	4,0	2,05	0,59	29	0,16	8	1,30	63	12,3	2,1:100	0,18	1,9	7,4
9	80	4,2	1,10	0,40	36	0,10	9	0,60	55	9,7	2,3:100	0,13	1,5	7,3
10	45*	3,2	2,79	0,65	29	0,20	7	1,94	70	11,8	1,8:100	0,23	1,9	7,5
11	55*	3,5	2,73	0,67	24	0,21	8	1,85	68	12,7	1,9:100	0,23	1,9	7,7
12	65*	3,6	2,34	0,68	29	0,19	8	1,47	63	13,6	2,0:100	0,24	1,8	7,6
13	45**	5,2	2,86	0,59	21	0,14	5	2,13	74	10,0	1,7:100	0,34	1,6	7,3
14	55**	5,4	2,78	0,61	22	0,15	5	2,02	73	11,0	1,8:100	0,31	1,7	7,3
15	65**	5,4	2,36	0,61	23	0,15	5	1,66	73	10,4	2,0:100	0,28	1,6	7,5
16	45***	4,0	0,42	0,12	29	0,03	7	0,27	64	2,7	2,3:100	0,14	1,5	7,2
17	55***	4,0	0,44	0,13	30	0,03	7	0,28	63	2,8	2,2:100	0,15	1,8	7,4
18	65***	4,1	0,38	0,12	32	0,03	8	0,23	60	3,1	2,6:100	0,12	1,6	7,6

* Исходный спирт с рН 3.

** Исходный спирт с рН 6. В остальных опытах рН исходного спирта был равен 4,0.

*** Опыты ставились на древесине, предварительно выдержанной в течение 6 месяцев в коньячком спирте.

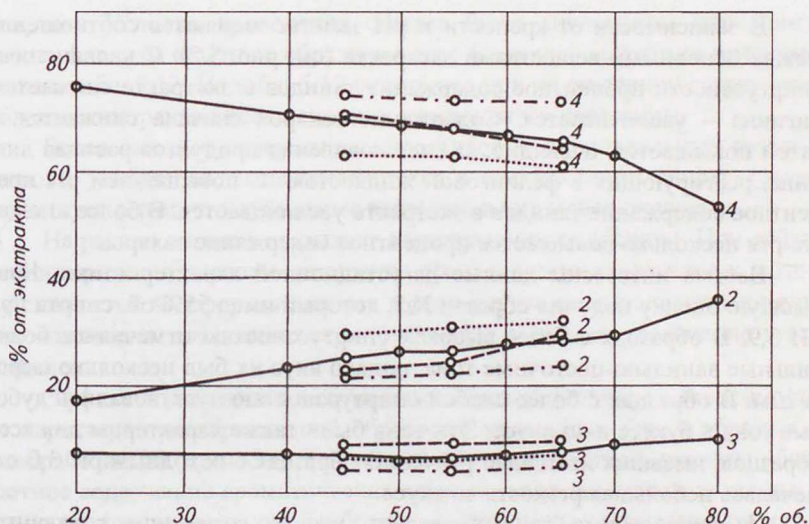


Рис. 5.2. Изменение состава экстракта в зависимости от условий выдержки (обозначения позиций см. на рис. 5.1)

Извлечение сахаров водно-спиртовыми растворами крепостью от 40 до 70% об. довольно мало зависело от спиртуозности.

Интенсивность окраски водно-спиртового раствора зависела от исходного рН и спиртуозности. Так, при рН 6,0 окраска была почти в 1,5 раза выше, чем при рН 3,0–4,0. Однако при рН 3,0 максимум окраски наблюдался в 65% об. спирте, при рН 4,0 – в 50% об., и при рН 6,0 – в 45% об.

Извлечение титруемых кислот в водно-спиртовых растворах крепостью 40–70% об. мало зависело от спиртуозности.

Однако при выдержке, как правило, исходная величина рН изменялась. Как видно из табл. 5.11, с возрастанием спиртуозности рН увеличивался. Это можно объяснить двумя причинами. Во-первых, при более низкой спиртуозности происходит более интенсивная экстракция танидов дуба, являющихся довольно сильными кислотами. В результате, например, в опытах с рН 6,0 и 4,0 (ниже 60% об.) величина рН снизилась. Во-вторых, спирт подавляет диссоциацию карбоксильных групп танидов, поэтому даже при одной и той же титруемой кислотности в более крепком спирте рН заметно выше.

При экстрагировании древесины дуба, выдержанной с коньячным спиртом, максимальное количество экстракта извлекалось не при 45% об., а при 55% об., что обусловлено повышенным содержанием в экстракте лигнина, который экстрагируется при более высокой крепости.

В зависимости от крепости и рН заметно меняются соотношения между основными веществами экстракта (см. рис. 5.2). С увеличением спиртуозности процентное содержание танидов в экстракте снижается, лигнина – увеличивается. Содержание сахаров сначала снижается, а затем повышается, очевидно, за счет появления продуктов распада лигнина, реагирующих с фелинговой жидкостью. С повышением рН процентное содержание танидов в экстракте увеличивается. В более кислом спирте несколько повышается процентное содержание сахаров.

Весьма интересны данные дегустационной характеристики. Наивысшую оценку получил образец №5, который имел 55% об. спирта при рН 3,9. В образцах с более высокой спиртуозностью отмечались более сильные ванильно-цветочные тона, однако вкус их был несколько сыроватым. В образцах с более слабой спиртуозностью чувствовались дубовые тона в букете и во вкусе. Эти тона были также характерны для всех образцов, имевших исходный рН 6,0. В образцах с исходным рН 3,0 отмечалась небольшая резкость во вкусе.

Из приведенных данных следует, что на созревание коньячных спиртов большое влияние оказывает спиртуозность. Наибольшее количество экстрактивных веществ извлекается при крепости спирта 45–55% об. Очевидно, этим обстоятельством объясняется то, что при получении виски, рома и бренди спирт перед выдержкой всегда разбавляют до 50–55% об. По-видимому, при изготовлении ординарных коньяков для достижения большей экстрактивности разбавление спиртов перед выдержкой до 50–55% об. также будет целесообразно. Кроме того, следует учесть, что при купаже ординарных коньяков разбавление низкоградусных спиртов до необходимых кондиций (40–42% об.) будет меньшим, чем разбавление высокоградусных коньячных спиртов, и это обстоятельство также приведет к увеличению экстрактивности и улучшению качества ординарных коньяков. Однако для получения высококачественных марочных коньяков разбавлять коньячные спирты перед выдержкой, по-видимому, не всегда целесообразно, так как при естественной крепости коньячных спиртов (около 65% об.) происходит максимальное извлечение лигнина и образование ароматических альдегидов, улучшающих качество коньяка.

С целью более подробного изучения влияния кислотности на ход созревания коньячных спиртов были поставлены дополнительные опыты по подкислению спирта различными кислотами, в том числе сернистой, серной и фосфорной. Для опытов использовали спирт крепостью 60% об. Опыты проводились с древесиной дуба без обработки, обработанной слабой щелочью и с древесиной, предварительно обработанной слабой щелочью и выдерживавшейся затем 12 месяцев с коньячным

спиртом. Условия проведения опытов были аналогичны описанным выше. Анализы опытных образцов после 6 месяцев выдержки представлены в табл. 5.12. Из табл. 5.12 видно, что при подкислении спирта усиливается экстракция всех основных компонентов древесины.

Более высокое содержание пирогалловых гидроксильных групп в танидах у образцов, выдерживавшихся в подкисленном спирте, свидетельствует о том, что дубильные вещества в них менее окислены.

На распад лигнина оказывает влияние природа кислоты. При добавлении сернистой кислоты отношение ароматических альдегидов к лигнину снижается. Фосфорная кислота в этом случае оказывает незначительное влияние, а добавление серной кислоты вызывает увеличение этого отношения.

Эффект подкисления спирта может быть различным в зависимости от характера предварительной обработки древесины. Так, в образцах с необработанной древесиной при добавлении сернистой кислоты абсолютное содержание ароматических альдегидов увеличилось, тогда как в опытах с предварительно обработанной древесиной количество ароматических альдегидов снизилось. Подкисление образцов с древесиной, выдерживавшейся ранее с коньячным спиртом, вызывало более резкое увеличение танидов, чем в опытах с необработанной древесиной или обработанной слабой щелочью.

Органолептическая оценка показала, что наивысшую оценку получил образец с древесиной, предварительно обработанной слабой щелочью без дополнительного подкисления спирта.

Образцы с подкисленным спиртом имели более грубый вкус (особенно образец с серной кислотой), что объясняется не только влиянием рН, но и меньшей степенью окисленности танидов (как известно, при окислении вкус танидов смягчается). По аромату выделились образец с подкислением серной кислотой и образец с необработанной древесиной и подкисленный сернистой кислотой. В них чувствовались приятные ванильно-цветочные тона.

Таким образом, из данных, приведенных в табл. 5.11 и 5.12, следует, что оптимальная величина рН при созревании коньячных спиртов находится, по-видимому, в слабокислой зоне около рН 4,0–4,5, что соответствует величине рН, наблюдавшейся у выдержанных спиртов.

Влияние температуры. Нами было изучено влияние температуры на созревание спирта. С этой целью были поставлены опыты по выдержке коньячного спирта (60% об., рН 4,0) с древесиной дуба при температуре 10, 25 и 50 °С в условиях, аналогичных описанным выше. Результаты анализов приведены на рис. 5.3, где представлены также данные

5.12. Влияние кислотности спирта на химический состав

Способ обработки древесины	Количество минеральной кислоты, добавленной в спирт	Сухой остаток, г/л	Лигнин		Сахара		Таниды		Ароматические альдегиды		Пирогалло-вые гидро-кислы		Дегустацион-ная характе-ристика (по 8-балльной шкале)	
			г/л	% к сухому остатку	г/л	% к сухому остатку	г/л	% к сухому остатку	г/л	% к сухому остатку	отноше-ние к лигнину	мг/л		% от тани-дов
Без обработки	100 мг/л SO ₂	1,94	0,61	31	0,15	8	1,38	61	9	1,5:100	103	7,5	4,0	7,3
	—	2,86	0,88	30	0,20	7	1,80	63	12	1,4:100	180	10,0	3,3	7,4
Обработка 0,075 н NaOH при 25° С в течение 2,5 суток	100 мг/л SO ₂	1,29	0,51	39	0,08	6	0,70	55	8	1,6:100	45	5,8	4,5	7,7
	100 мг/л SO ₂	1,71	0,64	38	0,10	6	1,01	55	8	1,3:100	100	10,1	3,5	7,5
	100 мг/л H ₃ PO ₄	1,31	0,47	36	0,08	6	0,75	58	7	1,5:100	60	8,0	4,2	7,5
	H ₂ SO ₄ (до рН 2,0)	1,95	0,58	30	0,30	15	1,02	55		1,9:100	115	10,3	2,5	7,5
Предвари-тельная вы-держка с коньячным спиртом	—	0,31	0,14	45	0,03	10	0,14	45	3	2,1:100	17	8,1	4,4	7,3
	100 мг/л SO ₂	0,51	0,20	40	0,03	6	0,29	54	2	1,0:100	27	9,3	3,4	7,2

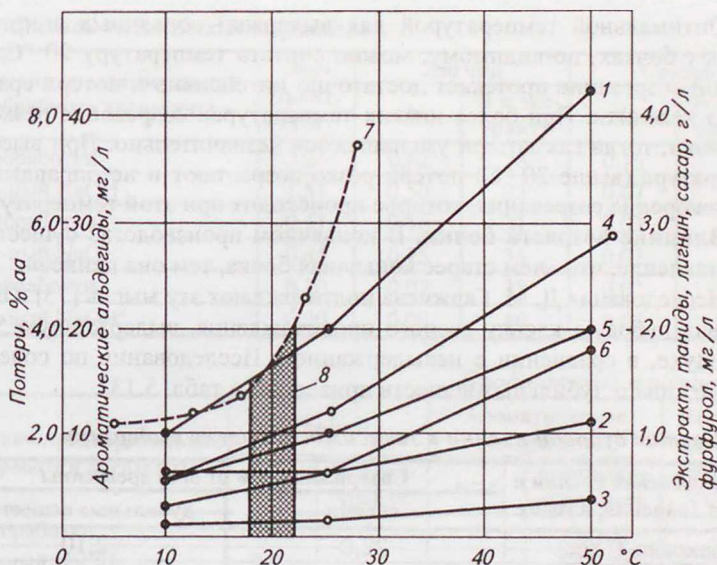


Рис. 5.3. Изменение состава коньячных спиртов и величины потерь в зависимости от температуры хранения:

1 — экстракт; 2 — лигнин; 3 — сахара; 4 — таниды; 5 — ароматические альдегиды; 6 — фурфурол; 7 — потери спирта; 8 — оптимальная температура выдержки коньячных спиртов в бочках

по величине потерь в дубовых бочках в зависимости от температуры (приведены средние цифры результатов двухлетних наблюдений по 620 бочкам Одесского коньячного завода).

Из этих данных видно, что при повышении температуры выдержки количество экстрактивных компонентов, особенно танидов, значительно увеличивается. При 50 °C весьма резко возрастает содержание фурфурола (в 3 раза по сравнению с выдержкой при температуре 10 или 25 °C). Дегустационная оценка была наиболее высокая у образца, выдержанного при 25 °C. В букете образца, хранившегося 6 месяцев при 50 °C, появлялись несвойственные коньяку ромовые тона, что, по видимому, обусловлено повышенным содержанием фурфурола. Спирт, хранившийся при 10° C, характеризовался как недостаточно развитый, с сырыми тонами.

Потери коньячного спирта при температуре от 5 до 20 °C сравнительно невелики и находятся в пределах 2,1–2,9% абсолютного алкоголя. Однако при дальнейшем возрастании температуры они резко увеличиваются и достигают 7,2% а.а. при температуре 25–30 °C.

Оптимальной температурой для выдержки коньячных спиртов в дубовых бочках, по-видимому, можно считать температуру 20 °С, при которой созревание протекает достаточно интенсивно и потери сравнительно невелики. При более низких температурах созревание резко замедляется, тогда как потери уменьшаются незначительно. При высокой температуре (выше 20 °С) потери резко возрастают и не оправдывают того ускорения созревания, которое происходит при этой температуре.

Влияние возраста бочки. В коньячном производстве существует представление, что «чем старше коньячная бочка, тем она ценнее».

Исследования Д. М. Гаджиева подтверждают эту мысль [73]. Он исследовал дубовую клепку разного происхождения, выдержанную 5 лет на воздухе, в сравнении с невыдержанной. Исследования по содержанию лигнина и дубильных веществ приведены в табл. 5.13.

5.13. Состав дубовой клепки в зависимости от ее выдержки

Происхождение клепки и время хранения, в годах	Содержание, в% от веса древесины	
	лигнин	дубильные вещества
Карабахская, 0 лет	22,0	2,10
5 лет	27,7	1,65
Казанская, 0 лет	21,3	2,40
5 лет	24,1	1,65
Ленкоранская, 0 лет	18,0	2,41
5 лет	16,4	2,40
Белорусская, 0 лет	17,7	2,48
5 лет	18,6	1,80

Наилучшими были коньяки из карабахского и казанского дуба – они оказались наиболее богатыми, особенно после 5-летнего хранения клепки, лигнином и дубильными веществами, что подтверждает необходимость длительной воздушной сушки дубовой клепки.

Французы предпочитают свежие спирты заливать в новые бочки и после годичной выдержки переливать в «старые».

С целью проверки полезности этого положения нами были поставлены опыты, в которых использовалась древесина дуба, выдерживавшаяся ранее 1 или 2 раза по 6 месяцев со спиртом. Часть древесины перед первой заливкой была предварительно обработана 0,5% NaOH 2 суток при температуре 25 °С с последующей промывкой водой. Результаты опытов представлены в табл. 5.14. Из табл. 5.14 видно, что с увеличением срока использования древесины из нее экстрагируется меньше танидов и больше лигнина, и в результате спирты получаются более высокого качества. Различие в составе и качестве образцов с обработанной и необработанной древесиной дуба при этом сглаживается.

5.14. Состав опытных экстрактов

Условия предварительной обработки древесины	Экстракт, г/л	Лигнин		Сахара	
		г/л	% к экстракту	г/л	% к экстракту
Без обработки	2,25	0,62	28	0,15	7
0,5%-ный NaOH	1,51	0,50	33	0,07	5
Без обработки ¹	0,51	0,16	31	0,03	6
0,5%-ный NaOH ¹	0,45	0,15	34	0,03	7
Без обработки ²	0,20	0,07	35	0,02	10
0,5%-ный NaOH ²	0,20	0,08	40	0,02	10

Продолжение таблицы 5.14

Условия предварительной обработки древесины	Таниды		Ароматические альдегиды		Дегустационная оценка в баллах
	г/л	% к экстракту	мг/л	отношение к лигнину	
Без обработки	1,48	65	10	1,6:100	7,4
0,5%-ный NaOH	0,94	62	8	1,6:100	7,8
Без обработки ¹	0,32	63	3	1,9:100	7,7
0,5%-ный NaOH	0,26	57	3	2,0:100	8,0
Без обработки ²	0,11	55	1,5	2,2:100	7,6
0,5%-ный NaOH	0,10	50	1,7	2,1:100	7,7

¹ Древесину предварительно выдерживали с коньячным спиртом 6 месяцев.² Древесину предварительно выдерживали с коньячным спиртом два раза по 6 месяцев.

Наилучшее качество спиртов в лабораторных опытах наблюдалось при вторичной заливке. При дальнейшем использовании древесины оно снижалось из-за меньшей экстрактивности спиртов. Подобные явления происходят, по-видимому, и в бочках при выдержке коньячных спиртов.

Превращение лигнина

При выдержке коньячного спирта в дубовых бочках происходит увеличение абсолютного содержания лигнина. Из данных И. М. Скурихина [69], приведенных в табл. 5.15, видно, что относительное содержание лигнина среди экстрактивных веществ коньячных спиртов сначала (до 6 лет) несколько увеличивается, но после 10 лет выдержки уменьшается. Это обусловлено тем, что продукты распада лигнина коньячного спирта являются химически активными соединениями, которые, вступая в разнообразные реакции с различными веществами коньячного спирта, частично выпадают в осадок.

5.15. Содержание лигнина в коньячных спиртах

Годы выдержки	Экстракт, г/л	Лигнин	
		г/л	% к экстракту
1	0,45	0,11	25
2	0,63	0,15	24
5	1,97	0,69	35
6	1,40	0,39	28
10	2,71	0,55	18
15	3,17	0,64	20
20	3,39	0,76	22
21	3,28	0,55	17

Действительно, Ц. Л. Петросян указывает на активную роль лигнина в альдегидо- и ацеталеобразовании, И. М. Скурихин подчеркивает, что лигнин частично связан с танидами коньячного спирта.

Кроме того, часть нелетучих продуктов при выдержке распадается с образованием ароматических альдегидов, которые при анализе не определяются как лигнин коньячного спирта.

Поскольку из всех экстрактивных компонентов коньячных спиртов наиболее устойчивы углеводы, то доля лигнина в экстракте, несмотря на постоянное увеличение абсолютного содержания, постепенно при выдержке снижается.

Лигнин дубовой клепки распадается при выдержке с образованием нелетучих веществ и ароматических альдегидов (см. табл. 4.11). Модельные опыты, проведенные нами с диоксан-лигнином дуба и пихты (мол. масса 200–600) в дозе 0,6 г/л показали, что через 5 месяцев выдержки с коньячным спиртом в опытных образцах появлялся сильный ванильный аромат, близкий к аромату выдержанных коньячных спиртов, золотисто-желтый цвет и мягкий вкус. При этом заметной разницы между спиртами, выдержанными с диоксан-лигнином дуба или с диоксан-лигнином пихты, не было обнаружено.

А. Д. Лашхи [11] также наблюдал улучшение аромата и вкуса коньячного спирта при добавлении препарата лигнина дуба в дозах до 0,6 г/л.

Как видно из табл. 4.11, хотя абсолютное содержание продуктов распада лигнина в коньячном спирте при выдержке возрастает, закономерных изменений в соотношении отдельных фракций лигнинового комплекса при этом не происходит. Наиболее интересно проследить за превращениями ароматических альдегидов, так как они существенно влияют на букет коньяков.

Нами совместно с Б. Н. Ефимовым [74] была проведена работа по выяснению условий, влияющих на распад лигнина до ароматических альдегидов. Для этого в спирт различной крепости и рН вносили препа-

рат лигнина Браунса, выделенный из дуба, и эфирную вытяжку из спиртового экстракта, получающегося в результате настаивания дубовых опилок при комнатной температуре. В опытных образцах периодически определяли органолептически интенсивность ванильного тона (количество знаков + обозначает силу запаха, ± – слабый запах) и количество ароматических альдегидов. Результаты анализа представлены в табл. 5.16.

5.16. Изменение содержания ароматических альдегидов при добавлении препаратов, выделенных из спиртового экстракта древесины дуба

Условия опыта		Исходный образец		Время отбора пробы (продолжительность выдержки образца в месяцах)							
				2,5		6		8		27	
спиртуозность	рН	ароматические альдегиды, мг/л	ванильный тон	ароматические альдегиды, мг/л	ванильный тон	ароматические альдегиды, мг/л	ванильный тон	ароматические альдегиды, мг/л	ванильный тон	ароматические альдегиды, мг/л	ванильный тон
				Эфирная вытяжка							
50	2,6	11	±	-	-	-	±	11	±	10	±
50	9,3	11	±	-	-	1	±	11	±	9	±
96	2,6	11	±	-	-	-	±	13	±	11	+
96	9,3	11	±	-	-	1	+	12	+	9	+
Лигнин Браунса											
50	2,6	5	±	8	±	-	-	9	±		
50	9,3	5	±	7	±	-	-	7	±		
96	2,6	5	±	17	++	-	-	18	++		
96	9,3	5	±	12	+	-	-	13	+		

Из табл. 5.16 видно, что при увеличении спиртуозности и кислотности (уменьшении рН) возрастает содержание ароматических альдегидов и интенсивность ванильного тона.

При длительном хранении эфирной вытяжки (до 27 месяцев) содержание ароматических альдегидов в ней несколько уменьшалось, что может быть объяснено окислением их до ароматических кислот. Данные по влиянию спиртуозности и рН совпадают с результатами опытов по экстракции древесины дуба водно-спиртовыми растворами, приведенными в табл. 5.11.

Содержание ароматических альдегидов при выдержке, как отмечают Л. М. Джанполадян и Ц. Л. Петросян, а также И. М. Скурихин и сотрудники, закономерно увеличивается. Используя более точные газохрома-

тографические методы анализа [75], удалось выяснить некоторые аспекты их превращений, при выдержке во Франции и СНГ (см. табл. 5.17).

5.17. Содержание некоторых ароматических альдегидов в бочках разного возраста и происхождения, мг/л

Возраст хранения (ссылка)	Характеристика бочки	Содержание сиреневого альдегида	Содержание ванилина
1 (68)	Евр (30–35 дал)	1,44	0,88
1 (1)	СНГ (55–60 дал)	0,2	0,1
2 (68)	Евр (30–35 дал)	5,17	2,47
3 (1)	СНГ (55–60 дал)	2,0	1,2
3 (68)	Евр (30–35 дал)	3,47	1,80
3 (1)	СНГ (55–60 дал)	1,02	0,62
4 (75)	СНГ (55–60 дал)	0,734	0,513
5 (68)	Евр (30–35 дал)	4,12	2,20
4 (75)	СНГ (55–60 дал)	0,734	0,513
5 (1)	СНГ (55–60 дал)	1,9	0,7
6 (75)	СНГ (55–60 дал)	1,02	0,62
6 (68)	Евр (30–35 дал)	5,42	3,87
9 (75)	СНГ (55–60 дал)	2,786	1,044
9 (1)	СНГ (55–60 дал)	1,6	2,7
12 (75)	СНГ (55–60 дал)	3,27	1,00
15 (65)	Евр (30–35 дал)	7,15	4,2
25 (75)	СНГ (55–60 дал)	4,83	1,818
25 (65)	Евр (30–35 дал)	9,1	5,5
50 (65)	Евр (30–35 дал)	15,7	8,6

Наиболее значительным различием является то, что во Франции используются обычно бочки емкостью 30–35 дал, в странах СНГ – 55–60 дал. Естественно, экстрактивных веществ, в том числе лигнина и продуктов его распада, включая ароматические альдегиды, во французских спиртах обычно накапливается за 10 лет выдержки как минимум в 2 раза больше, чем в спиртах СНГ. Соотношение между ванилином и сиреневым альдегидом, характерное для натуральных коньячных спиртов, равное примерно 1:2, выдерживалось как во французских, так и в спиртах СНГ. Правильно поступают специалисты, заливающие свежие спирты в новые бочки, которые имеют запас спиртоизвлекаемого лигнина больше, чем старые.

Нами совместно с Б. Н. Ефимовым определялось содержание отдельных ароматических альдегидов в коньячных спиртах разных лет выдержки после их хроматографического разделения и анализа по флюороглюциновому методу. Эти данные представлены в табл. 5.18.

5.18. Содержание ароматических альдегидов, лигнина и танидов в коньячных спиртах, мг/л

Место производства коньячного спирта	Продолжительность выдержки (годы)	Ароматические альдегиды				Сумма	В пересчете на ванилин	Хлороформный экстракт в пересчете на ванилин	По методу [1] на ванилин	Содержание альдегидов в пересчете на ванилин, %		Лигнин	Таниды
		синаповый	сиреневый	кониферильный	ванилин					от количества хлороформного экстракта	от количества альдегидов, определенных по методу [1]		
Грузия	1	0,7	0,2	0,9	0,1	1,9	0,9	6,2	11,9	14,5	7,6	66	16
Грузия	3	0,8	2,0	1,7	1,2	5,7	2,3	14,4	17,8	15,9	12,9	330	192
Грузия	5	0,5	1,9	1,6	0,7	4,7	4,3	19,9	24,5	21,6	17,5	540	240
Одесса	9	1,2	2,7	2,5	1,6	8,0	5,6	36,0	68,4	15,5	8,2	670	720
Одесса	15	2,4	2,8	2,6	0,9	8,7	4,9	27,3	41,7	17,9	11,8	580	824

Содержание альдегидов в хлороформном экстракте, определенное по методу [1]

В табл. 5.18 также приведены данные по общему количеству ароматических альдегидов в коньячных спиртах и в их хлороформенных экстрактах, определенному по флороглюциновому методу [1], лигнина и танидов. Интенсивность окраски отдельных ароматических альдегидов с флороглюцином пересчитывали на ванилин и в результате получили сумму ароматических альдегидов, что позволило сравнить эти данные с результатами определения веществ типа ароматических альдегидов в хлороформенной вытяжке и в коньячных спиртах по флороглюциновому методу [1].

Из этих данных видно, что содержание ароматических альдегидов в хлороформенной вытяжке в пересчете на ванилин составляло 14,5–21,6%, а в коньячных спиртах – 7,6–17,5% от количества веществ, реагирующих с флороглюцином.

Из данных табл. 5.18 видно также, что в хлороформ переходит около 50–80% веществ, реагирующих с флороглюцином. Остальные вещества представляют более высокомолекулярные продукты распада лигнина. Действительно, водонерастворимый лигнин коньячного спирта, который нерастворим также и в хлороформе, давал реакцию с флороглюцином, соответствующую 0,62% ванилина в препарате.

Как видно из полученных данных, содержание ароматических альдегидов при выдержке постоянно увеличивается, достигая в сумме 8,7 мг/л в 15-летнем коньячном спирте. Соотношение между простыми ароматическими альдегидами и альдегидами с двойной связью (синаповым и кониферилловым) с выдержкой изменялось незакономерно. Однако следует отметить, что в 1-летнем коньячном спирте последние заметно преобладали.

Из табл. 5.19 видно, что из ароматических альдегидов относительно наиболее устойчив к окислению ванилин [65].

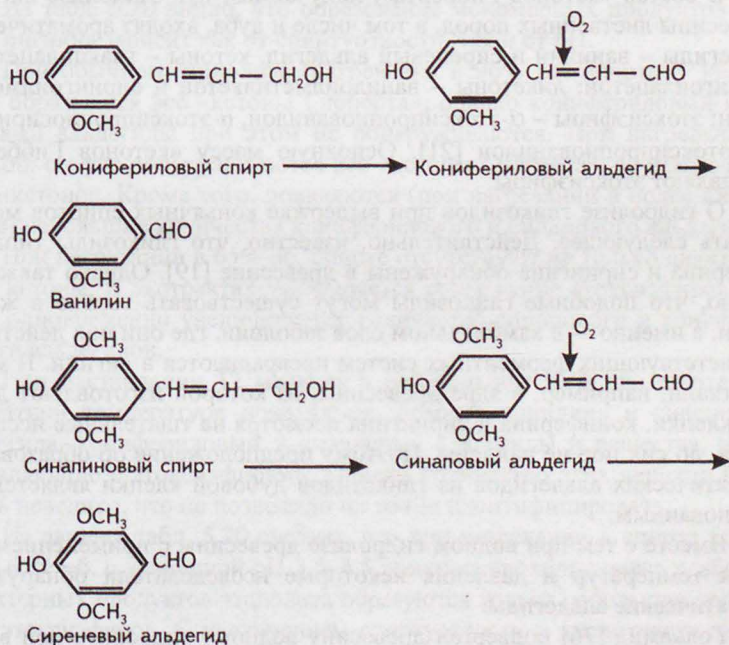
5.19. Ароматические кислоты во французских коньячных спиртах [65]

Кислоты	Выдержка, в годах									
	1	2	3	4	5	6	10	15	25	50
Протокатеховая	0,12	0,23	0,26	0,37	0,46	0,47	0,30	0,72	0,95	2,27
<i>p</i> -Оксибензойная	0,02	0,04	0,04	0,08	0,09	0,11	0,16	0,15	0,32	0,48
Ванилиновая	0,20	0,66	0,46	0,64	0,89	0,77	0,77	0,93	1,98	3,77
Сирингиловая	0,48	1,61	1,01	1,51	1,80	1,89	2,08	2,70	5,95	8,21
<i>p</i> -Кумаровая	0,04	0,02	0,02	0,05	0,05	0,05	0,05	0,42	0,32	0,45
Феруловая	0,05	0,15	0,15	0,28	0,40	0,38	0,21	0,46	0,37	1,61
Циннамовая	0,03	0,11	0,08	0,17	0,07	0,15	0,07	0,45	0,16	0,30

Наибольшее количество ароматических кислот представлено сирингиловой и ванилиновой, которые образовались из соответствующих

альдегидов при окислении во время выдержки. По поводу механизма распада лигнина дубовой клепки в коньячном спирте при выдержке существует несколько мнений. С. М. Манская в 1947 г. на основании теоретических соображений о строении лигнина пришла к выводу о возможности медленного этанолиза компонентов лигнина при выдержке коньячного спирта.

И. М. Скурихин в 1957 г. на основании опытов с дубовыми опилками пришел к заключению, что, поскольку коньячный спирт имеет заметную кислотность и высокую спиртозность, происходит этанолиз лигнина с образованием ароматических альдегидов. По мнению И. М. Скурихина [1], при выдержке коньячного спирта из кониферилового и сирингилового спиртов образуются соответствующие альдегиды, которые затем вследствие окисления по двойной связи в боковой цепи распадаются с образованием ванилина и сиреневого альдегида (см. схему).



Поскольку простые ароматические альдегиды (ванилин – особенно, а также сиреневый альдегид) обладают более интенсивным ванильным запахом, чем соединения, из которых они образовались, при окислении интенсивность ванильного тона в аромате коньячных спиртов увеличивается. И. А. Егоров и Р. Х. Егофарова также считают, что лигнин при

выдержке коньячного спирта подвергается распаду с образованием ароматических альдегидов.

Особой точки зрения на механизм образования ароматических альдегидов с 1963 г. придерживается Э. М. Шприцман. Он считает, что ароматические альдегиды типа ванилина в коньячном спирте образуются в результате гидролиза гликозидов типа кониферина и сирингина. Однако в древесине дуба они до сих не обнаружены.

О возможных путях распада лигнина при этанолизе и гидролизе в процессе выдержки коньячного спирта известно следующее.

При этанолизе древесины образуются в основном два типа соединений – разного рода ароматические альдегиды, кетоны и этоксиэфиры, которые известны под названием «кетоны Гибберта», а также водонерастворимые продукты, дополнительно содержащие заметное количество этоксигрупп, которые называются «этанол-лигнином».

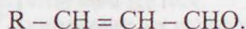
В состав «кетонов Гибберта», получаемых при этанолизе лигнина древесины лиственных пород, в том числе и дуба, входят ароматические альдегиды – ванилин и сиреневый альдегид, кетоны – гваяцилацетон и сирингоилацетон; дикетоны – ванилоилметилкетон и сирингоилметилкетон; этоксиэфиры – α -этоксипропиованилон, α -этоксипропиосирингон и β -этоксипропиованилон [21]. Основную массу «кетонов Гибберта» составляют этоксиэфиры.

О гидролизе гликозидов при выдержке коньячных спиртов можно сказать следующее. Действительно, известно, что гликозиды типа кониферина и сирингина обнаружены в древесине [19]. Однако также известно, что подобные гликозиды могут существовать только в живой ткани, а именно – в камбиальном слое заболони, где они под действием соответствующих ферментных систем превращаются в лигнин. В мертвой ткани, например, в ядре древесины, из которой изготовляют дубовые клепки, кониферина и сирингина несмотря на тщательные исследования, до сих пор не найдены. Поэтому предположение об образовании ароматических альдегидов из гликозидов дубовой клепки является необоснованным.

Вместе с тем при водном гидролизе древесины с применением высоких температур и давления некоторые исследователи обнаружили ароматические альдегиды.

Гольдмид [76] подвергал древесину водному гидролизу при высокой температуре (175° С) и нашел в гидролизате главным образом ванилин и кониферилловый альдегид, а также в меньших количествах кумаровый альдегид, 5-оксиметилфурфурол, ванилоилметилкетон, α -оксипропиованилон. Хигуши [77] при подобном же гидролизе древесины бамбука обнаружил синаповый, кониферилловый, *p*-оксикумаровый альдегиды, ванилин, сиреневый альдегид и *p*-оксибензальдегид.

Таким образом, в отличие от этанолиза при гидролизе преобладают ароматические альдегиды с двойной связью в боковой цепи типа



Нами совместно с Б. Н. Ефимовым исследовался вопрос о распаде лигнина при выдержке коньячного спирта. С этой целью дубовые опилки как без обработки, так и предварительно обработанные водой (обездубленные экстракцией водой) подвергали экстракции спиртом разной крепости, кислотности и при различной температуре с последующим хроматографическим разделением продуктов распада лигнина.

Результаты опытов представлены в табл. 5.20, где знак минус означает отсутствие вещества, а плюс – наличие его. Относительное содержание вещества обозначалось количеством знаков плюс. Этоксифиры определяли без разделения на гваяциловые и сирингиловые производные.

Из табл. 5.20 видно, что образование мономерных продуктов распада лигнина зависит как от спиртуозности, так и от рН.

При обычном этанолизе (нагревание в 96% об. спирте с 3%-ной HCl) образуются все «кетоны Гибберта», однако кониферилловый и синаповый альдегиды при этом не обнаруживаются. При нагревании в 90% об. спирте обнаруживаются все «кетоны Гибберта», за исключением дикетонов. Кроме того, появляются (при нагревании в более кислой среде) небольшие количества кониферилового и синапового альдегидов.

При нагревании в 65% об. спирте отсутствуют не только дикетоны, но и кетоны. В экстрактах уменьшается содержание этоксифиринов, однако одновременно увеличивается количество синапового и кониферилового альдегидов.

При настаивании 12 месяцев в нейтральном 96% об. спирте при комнатной температуре появляются, помимо ванилина и сиреневого альдегида, кониферилловый и синаповый альдегиды и вещества, по *R_f* совпадающие с этоксифиринами. Однако количество этих веществ было очень невелико, что не позволило их точно идентифицировать.

Из данных табл. 5.20 следует, что при нагревании в спирте крепостью 65% об. с величиной рН 3,5–4,5 этанолиз проходит очень слабо. Из характерных продуктов этанолиза образуются только небольшие количества этоксифиринов. С увеличением спиртуозности и кислотности этанолиз усиливается. Однако имеет значение и температура экстракции: при комнатной температуре даже в 96% об. спирте этанолиз не происходит или выражен в незначительно.

Весьма интересным является механизм образования кониферилового и синапового альдегидов при нагревании дубовых опилок в водно-спиртовых растворах.

Наличие в лигнине группировок типа кониферилового альдегида в настоящее время доказано [21]. Однако в условиях этанолиза, как видно из табл. 5.20, эти вещества не выделяются.

С другой стороны, при понижении спиртуозности содержание ароматических альдегидов увеличивается с одновременным уменьшением ряда основных продуктов этанолиза (дикетонов, кетонов и этоксифиров). Этот факт позволяет предположить, что как кониферильный и синановый альдегиды, так и «кетоны Гибберта» образуются из какого-то общего вещества, возможно, из гипотетического β-оксикониферилового или β-оксисирингилового спирта



как это полагает Кратцль [84]. Эти превращения изображены на рис. 5.4.

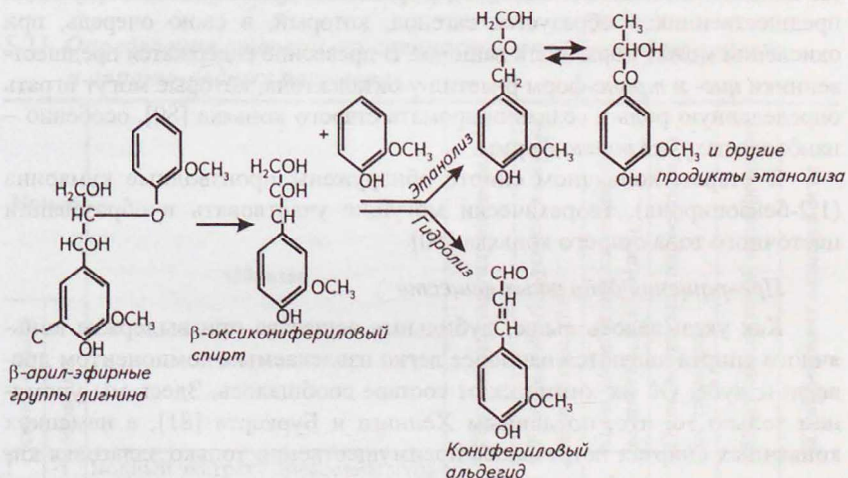


Рис. 5.4. Принципиальная схема распада лигнина при этанолизе и гидролизе

Выше мы отмечали, что водонерастворимый лигнин коньячного спирта по содержанию метоксильных групп более близок к лигнину Браунса, чем к этанол-лигнину.

Таким образом, из всех приведенных выше работ вытекает, что основным процессом распада лигнина при выдержке коньячного спирта является, по-видимому, не этанолиз (к сожалению, в начале исследований, до опытов, приведенных в таблице 5.20, мы высказали подобное ошибочное предположение), а растворение и гидролиз лигнина до ароматических альдегидов типа кониферилового альдегида, которые в свою очередь при окислении по двойной связи в бо-

ковой цепи образуют ароматические альдегиды типа ванилина. Во время выдержки могут происходить и другие процессы. Ароматические альдегиды могут конденсироваться с образованием нерастворимых осадков, или разрушаться с образованием более простых соединений (типа гваякола), или окисляться до соответствующих кислот. Наличие в коньячных спиртах заметных количеств ароматических кислот типа ванилиновой доказано экспериментально нами и другими исследователями. Э. Я. Мартыненко [79] методом жидкостной хроматографии обнаружил гаммовые относительно точные количества коричной, *n*-оксисбензойной, сиреневой и феруловой кислот, а также галловую кислоту в молодых и выдержанных коньячных спиртах. Считается, что они частично образовались из вина при перегонке, частично – при окислении экстрактивных веществ клепки. По данным Л. А. Оганесянца [19], в древесине дуба из соответствующих предшественников образуется евгенол, который, в свою очередь, при окислении может образовать ванилин. В древесине содержатся предшественники *цис*- и *транс*-форм β -метил- γ -окталактона, которые могут играть определенную роль в создании аромата старого коньяка [80], особенно – наиболее пахучие *транс*-формы.

В старом коньячном спирте обнаружены производные кумарина (1,2-бензопирона), теоретически могущие участвовать в образовании цветочного тона старого коньяка [80]

Превращения дубильных веществ

Как указывалось выше, дубильные вещества при выдержке коньячного спирта являются наиболее легко извлекаемым компонентом древесины дуба. Об их химическом составе сообщалось. Здесь мы упомянем только то, что, по данным Хеннига и Буркарта [81], в немецких коньячных спиртах встречалась преимущественно только эллаговая кислота, тогда как во французских – эллаговая и галловая кислоты.

Одним из наиболее важных свойств дубильных веществ в коньячных спиртах является их способность окисляться под действием кислорода воздуха.

Окисление танидов происходит, по всей вероятности, вследствие реакций гидроксильных групп, как полагает акад. А. Л. Курсанов. Вместе с тем Л. М. Джанполадян и Е. Л. Мнджоян в 1957 г. наблюдали выделение углекислоты при окислении дубильных веществ (как, впрочем, и углеводов), однако они не могли установить, происходит ли это за счет окисления дубильных веществ или других полифенолов коньячного спирта. Выделение CO_2 при окислении танидов, по данным А. Л. Курсанова, носит вторичный характер и характеризует распад ароматического ядра.

И. М. Скурихин [82] исследовал окисление дубильных веществ дуба в зависимости от рН. Им были получены водные и спирто-водные (60% об.) экстракты дубовых опилок, которые доводили до различных рН и подвергали окислению путем барботажа кислородом.

По окончании опытов в экстрактах определяли таниды с кожным порошком и окислением перманганатом (результаты выражали в граммах $KMnO_4$, прошедших на титрование 1 л раствора танидов), содержание пирогалловых гидроксильных групп, перманганатный коэффициент (количество граммов перманганата, соответствующее 1 г танидов), коэффициент окисляемости (количество миллиграммов танидов, соответствующее 1 мл 0,1 н $KMnO_4$) и процентное содержание пирогалловых гидроксильных групп в танидах.

Результаты трех серий опытов представлены в табл. 5.21.

5.21. Определение степени окисленности танидов дуба в водных и спирто-водных растворах

серии опыта	образца	Образец	Пирогалловые гидроксильные, г/л	Таниды, сорбируемые кожным порошком, г/л	Окисляемые перманганатом вещества, г/л $KMnO_4$	Пирогалловые гидроксильные, % от танидов	Перманганатный коэффициент	Коэффициент окисляемости
I	1	Водный экстракт древесины дуба исходный	0,640	3,00	1,58	21,4	0,53	6,0
	2	после 15 дней окисления при рН 2,0	0,620	3,00	1,58	20,7	0,53	6,0
	3	после 15 дней окисления при рН 8,0	0,440	2,60	1,23	17,0	0,47	6,7
II	1	Водный экстракт древесины дуба после 3 месяцев окисления при рН 1,11	35,0	160,0	85,5	21,8	0,53	5,9
	2	при рН 11,1	5,18	128,0	19,3	4,1	0,15	20,9
III	1	Спирто-водный экстракт древесины дуба исходный, рН 3,7	0,227	0,97	0,57	23,4	0,59	5,3
	2	после четырех месяцев окисления при рН 3,7	0,162	0,89	0,52	18,2	0,58	5,5

Приведенные данные свидетельствуют о том, что дубильные вещества дуба при окислении не сразу выпадают в осадок, а на какой-то определенной стадии окисления находятся в растворе. Эти окисленные вещества имеют меньше гидроксильных групп и меньше окисляются перманганатом, однако поскольку они растворимы, то сорбируются кожным порошком так же, как и неокисленные.

Если бы при окислении дубильных веществ дуба на первых же стадиях происходило образование нерастворимых соединений, то оставшиеся таниды имели бы тот же процент гидроксильных групп и окисляемость перманганатом, что и в начале, так как кожный порошок, естественно, сорбировав бы только растворенные, неокисленные таниды. Однако, как видно из табл. 5.21, этого не происходит, т. е. кожный порошок может сорбировать дубильные вещества с меньшим содержанием пирогалловых гидроксильных групп (более окисленные).

Таким образом, ясно, что для количественной характеристики как неокисленных, так и окисленных, но не потерявших растворимость танидов, может быть использован весовой метод с обездубливанием кожным порошком, который сорбирует все растворенные, не выпавшие в осадок дубильные вещества, независимо от степени их окисления.

Метод же Левенталя для количественного определения дубильных веществ в растворе менее удобен, так как окисляемость танидов перманганатом при окислении постепенно уменьшается.

Из этих данных также видно, что наиболее характерным для выражения степени окисленности танидов является процентное содержание в них пирогалловых гидроксильных групп. Чем сильнее таниды окислены, тем процент пирогалловых гидроксильных групп в них меньше. Поэтому было предложено процентное содержание пирогалловых гидроксильных групп в дубильных веществах дуба и коньячных спиртов выражать как «степень окисленности» [82].

Исследования, проведенные И. М. Скурихиным [82] с коньячными спиртами разных лет выдержки и с водно-спиртовым (70% об.) экстрактом древесины дуба, показали (табл. 5.22), что содержание гидроксильных групп при выдержке снижается с 25 до 6% и в выдержанных спиртах в среднем равно 10%, а коэффициент окисляемости перманганатом в среднем равен 6,8.

Данные табл. 5.22 показывают, что даже в молодых спиртах дубильные вещества сильно окислены. При выдержке меняется соотношение между фракциями: увеличивается доля водонерастворимой фракции и уменьшается процентное содержание фракции, сорбируемой кожным порошком.

При выдержке коньячного спирта происходят одновременно два процесса – извлечение танидов из клепки и их окислительные превращения.

В первый период выдержки преобладает экстракция дубильных веществ из клепки и интенсивное окисление их до растворимых продуктов. В результате выдержки в течение 5–10 лет содержание танидов закономерно увеличивается. Однако в дальнейшем экстракция танидов из клепки замедляется, и их окисление, сопровождающееся частичным выпадением в осадок сильно окисленных танидов, начинает преобладать. Ввиду этого содержание танидов в спиртах 15–20-летней выдержки и более не изменяется или может даже уменьшаться, что видно из данных Л. М. Джанполадяна и Ц. Л. Петросян [55], а также из табл. 5.22.

5.22. Содержание дубильных веществ в коньячных спиртах

Время выдержки, годы	Общее количество танидов, г/л	Фракции танидов						Содержание пирогалловых гидроксиллов, % от танидов	рН
		водорастворимая		водонерастворимая					
		г/л	% от общего	сорбируемая кожным порошком		несорбируемая кожным порошком			
				г/л	% от общего	г/л	% от общего		
Водно-спиртовой экстракт	0,83	0,12	15	0,54	65	0,17	20	25,0	3,5
1	0,05	0,01	20	0,03	60	0,01	20	13,3	5,5
2	0,20	0,04	20	0,11	55	0,05	25	12,7	5,0
5	0,51	0,13	25	0,23	45	0,15	30	10,0	4,2
10	0,53	0,14	26	0,25	47	0,14	27	6,0	4,1
15	0,39	0,12	31	0,19	49	0,08	20	9,0	4,0
20	0,46	0,15	32	0,20	44	0,11	24	9,0	4,0
21	0,36	0,13	36	0,13	36	0,10	28	10,7	4,0

Более характерным является изменение содержания танидов в сухом остатке спиртов. До 10–15 лет выдержки они составляют 25–35% экстракта спиртов, но в дальнейшем их доля в экстракте начинает заметно уменьшаться, и в спиртах 20-летней выдержки они составляют всего 10–15% сухого остатка.

Окисленные, но не потерявшие растворимости таниды обладают, по данным А. Д. Лашхи и И. М. Скурихина, более мягким вкусом, чем неокисленные, что очень важно, так как они придают «тело» коньяку. Дубильные вещества в коньячном спирте играют важную роль не только в отношении смягчения вкуса и улучшения окраски, они принимают участие и в превращениях других компонентов.

В присутствии дубильных веществ усиливается потребление кислорода: по нашим данным, от 0,5 мг/л в сутки – в коньячном спирте без внесения танидов; до 0,7 мг/л и более – в присутствии дубильных веществ дуба.

По данным Ц. Л. Петросян, таниды дуба способствуют альдегидо- и ацеталеобразованию. Так, в одном из опытов в присутствии дубильных веществ количество альдегидов (в пересчете на уксусный) увеличилось с 6,2 (в контроле) до 54,0 мг/л. По-видимому, это обстоятельство характерно для полифенолов с пирогалловым расположением гидроксильных групп, так как пирогаллол и галловая кислота (в отличие от соединений с пирокатехиновым расположением гидроксильных групп) также обладают высокой способностью катализировать образование альдегидов и ацеталей.

Таниды дуба, как установил И. М. Скурихин, являются антиоксидантами для ряда компонентов коньячного спирта, в том числе они препятствуют окислению ароматических альдегидов типа ванилина.

Преращения углеводов

Гемицеллюлозы дубовой клепки под влиянием естественной кислотности коньячного спирта частично гидролизуются. В результате в коньячном спирте образуются сахара.

Эвекоз не обнаружил в однолетнем коньячном спирте сахаров, однако в 13-летнем было найдено 0,92 г/л абсолютного спирта, в 21-летнем – 1,14 г/л абсолютного спирта.

Мы исследовали более подробно динамику изменения содержания углеводов при выдержке. В табл. 5.23 приведено содержание сахаров в коньячных спиртах разных лет выдержки (в г/л в пересчете на глюкозу).

5.23. Содержание редуцирующих сахаров в коньячных спиртах

Продолжительность выдержки спиртов, годы	Экстракт	Редуцирующие сахара	
		г/л	% к экстракту
1	0,45	0,09	20
2	0,63	0,11	18
5	1,97	0,47	24
6	1,40	0,33	24
10	2,71	1,37	51
15	3,17	1,83	58
20	3,39	1,83	54
21	3,28	1,92	58

Из табл. 5.23 видно, что до 5–6 лет выдержки сахара составляют 18–24% экстрактивных веществ коньячных спиртов. В дальнейшем процентное содержание сахаров в экстракте закономерно увеличивается и 10–21-летних спиртах они составляют 51–58% сухого остатка.

Как известно (см. главу III), основную массу гемицеллюлоз дуба представляет ксилан (до 20% массы древесины). Кроме того, найден арабан (до 2%), галактан (до 1,3%) полиглюкуроновая кислота (до 5%) и крахмал (до 1,3%).

Поэтому, исходя из химического состава гемицеллюлоз, в коньячных спиртах можно ожидать присутствия ксилозы, арабинозы, галактозы и глюкуроновой кислоты. Кроме того, в связи с наличием крахмала и легкогидролизуемой целлюлозы, составляющей до 10% от массы целлюлозы, можно предположить, что в коньячном спирте содержится глюкоза.

Поскольку в дубовой древесине обнаружены метилпентозаны, то можно ожидать присутствия метилпентоз.

Действительно, применив метод хроматографии, И. М. Скурихину удалось обнаружить в 1957 г. в коньячных спиртах ксилозу, арабинозу и глюкозу, а позднее фруктозу.

Личев и Панайотов, а также Л. М. Джанполадян и Р. С. Джаназян обнаружили в коньячных спиртах метилпентозу – рамнозу.

И. М. Скурихин и Б. Н. Ефимов [61] приводят данные по количественному содержанию отдельных сахаров в коньячных спиртах разных сроков выдержки, которые представлены в табл. 5.24. В этой же таблице представлены результаты анализа спирто-водного (70%) экстракта дубовых опилок.

На рис. 5.5 оказаны хроматограммы, полученные при разгонке сахаров некоторых коньячных спиртов.

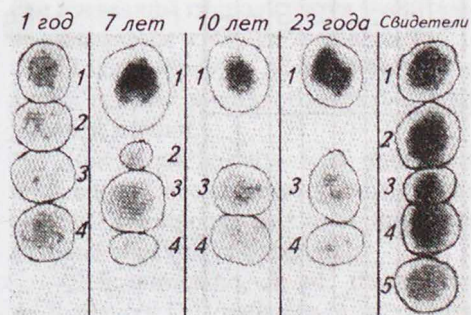


Рис. 5.5. Хроматограмма сахаров коньячного спирта. Свидетели:

- 1 – глюкоза; 2 – ксилоза;
- 3 – фруктоза; 4 – арабиноза;
- 5 – рамноза

Из табл. 5.24 видно, что в начале выдержки в коньячных спиртах содержатся все четыре сахара, среди которых преобладают пентозы (арабиноза и ксилоза составляют 60–70% от суммы сахаров). При выдержке общее количество сахаров закономерно увеличивается и меняется их состав.

5.2.4. Содержание отдельных сахаров и коньячных спиртах

Место производства коньячного спирта	Продолжительность выдержки, годы	Глюкоза		Фруктоза		Ксилоза		Арабиноза		Сумма сахаров, г/л	Отношение глюкозы к фруктозе
		г/л	% к сумме	г/л	% к сумме	г/л	% к сумме	г/л	% к сумме		
Спирто-водный экстракт	0	0,082	19	0,016	4	0,046	11	0,280	66	0,424	5,1
Одесса	0,5	0,017	20	0,004	5	0,017	20	0,045	55	0,083	4,3
Тбилиси	1	0,012	20	0,005	8	0,010	16	0,034	56	0,061	2,4
Одесса	5	0,106	24	0,050	11	0,012	3	0,270	61	0,438	2,0
Тбилиси	7	0,550	35	0,415	26	0,225	14	0,400	25	1,590	1,3
»	10	0,310	31	0,190	19	0,000	0	0,500	50	1,000	1,6
»	15	0,655	36	0,400	22	0,300	16	0,475	26	1,830	1,6
»	23	0,290	33	0,300	34	0,000	0	0,300	34	0,890	1,0

После 10 лет выдержки среди сахаров начинают преобладать гексозы. Это, очевидно, обусловлено тем, что в слабокислых водно-спиртовых растворах, каковым является коньячный спирт, пентозы менее устойчивы, чем гексозы, и поэтому более энергично подвергаются различным превращениям.

Особо следует остановиться на происхождении фруктозы и арабинозы в коньячных спиртах. Как известно, в древесине дуба фруктозаны почти не обнаруживаются [85]. Как видно из табл. 5.24, в спирто-водном экстракте фруктоза составляет всего 4% сахаров. В однолетнем коньячном спирте фруктозы также содержится очень мало (8% от количества всех сахаров). Однако при выдержке ее доля в общей сумме сахаров закономерно увеличивается и в 23-летнем коньячном спирте достигает 34%. Такое значительное накопление фруктозы при выдержке можно объяснить образованием ее из глюкозы в результате эимеризации. Действительно, если в спирто-водном экстракте отношение глюкозы к фруктозе высокое (5,1), то при выдержке оно снижается и в одногодичном спирте составляет уже 2,4, а в 23-летнем спирте равняется 1,0. Л. М. Джанполадян и Р. С. Джаназян, а также И. М. Скурихин и Б. Н. Ефимов [61] на модельных опытах с коньячным спиртом подтвердили возможность образования фруктозы из глюкозы в результате эимеризации. Последние авторы показали также, что в коньячных спиртах может в небольшом количестве содержаться манноза – эимер глюкозы и фруктозы.

Выше отмечалось, что в древесине дуба арабана содержится примерно в 10 раз меньше, чем ксилана. Однако в коньячных спиртах из пентоз преобладает арабиноза. Как указывает Н. И. Никитин [85], арабан древесины гидролизуется значительно легче ксилана и при гидролизе извлекается в первую очередь.

Таким образом, наличие большого количества арабинозы в коньячных спиртах можно объяснить большей легкостью гидролиза арабана дубовой клепки.

Как видно из табл. 5.24, количество пентоз при выдержке коньячного спирта после некоторого начального периода накопления уменьшается. Это происходит вследствие дегидратации пентоз, в результате которой образуется фурфурол.

Действительно, Л. М. Джанполадян и Ц. Л. Петросян, а также А. Д. Лашхи [11] наблюдали увеличение содержания фурфурола в первые 5–7 лет выдержки коньячного спирта. В дальнейшем содержание фурфурола остается более или менее постоянным или уменьшается. Повидимому, фурфурол в коньячном спирте постепенно распадается или конденсируется с танидами и лигнином. Поэтому его содержание в старых спиртах, несмотря на постоянное образование из пентоз, может даже уменьшаться. Л. М. Джанполадян и Ц. Л. Петросян обнаружили в

коньячных спиртах заметное количество метилпентоз и метилфурфурола (см. табл. 5.25). Л. М. Джанполадян и Р. С. Джаназян показали наличие оксиметилфурфурола в коньяках, причем в количествах, превосходящих фурфурол. Содержание в коньячных спиртах метилфурфурола и оксиметилфурфурола свидетельствует о том, что дегидратации при выдержке подвергаются не только пентозы, но и метилпентозы и гексозы.

5.25. Изменение содержания пентоз, фурфурола и метилфурфурола в зависимости от сроков выдержки коньячных спиртов, мг/л

Год перегонки	Пентозы	Фурфурол	Метилфурфурол
1912	607,0	17,8	16,0
1930	259,4	10,4	13,1
1933	251,5	34,9	9,8
1951	178,4	10,7	7,6
1954	115,5	5,4	5,4

Таким образом, в результате процесса гидролиза гемицеллюлоз и легкогидролизуемой части целлюлозы дубовой клепки в коньячном спирте появляются сахара, смягчающие вкус, и альдегиды фуранового ряда.

Изменение кислотности и рН

Кислотность влияет на важнейшие реакции, определяющие качество коньячного спирта: извлечение и распад лигнина, гидролиз гемицеллюлоз и окисление танидов. Различают летучие и нелетучие кислоты и титруемую кислотность как их сумму.

Летучие кислоты представлены в основном уксусной кислотой, нелетучие – дубильными веществами.

При выдержке спирта количество летучих и нелетучих кислот увеличивается, но таким образом, что процент летучих кислот от общей кислотности все время уменьшается, что видно из табл. 5.26, взятой из работы Джослина и Амерайна [86].

Коньячный спирт, полученный из несulfитированного винноматериала, имеет рН около 5,0–6,0. В дальнейшем при выдержке рН коньячного спирта снижается, причем особенно интенсивно в первые 2 года и, начиная с 5 лет выдержки, остается в пределах 4,2–4,0.

Коньячный спирт, полученный из сильно sulfитированных винноматериалов, имеет низкое значение рН (до 2,7–2,9), которое при выдержке повышается.

В. Личев показал, что на величину рН при экстракции дубовой древесины оказывает большое влияние спиртуозность.

5.26. Изменение кислотности при выдержке коньячного спирта

Продолжительность выдержки, годы	Содержание кислоты (в мг/100 мл безводного спирта) в пересчете на уксусную кислоту			Содержание летучих кислот, % от общей кислотности
	общая кислотность	нелетучие кислоты	летучие кислоты	
Менее 1 года	8,9–36,4	1,2–7,1	6,8–29,5	71–87
1–3	22,6–84,0	3,5–18,8	19,8–65,1	72–90
5–11	32,3–100,3	5,6–36,2	21,1–72,3	60–85
16–21	70,3–142,0	17,7–58,2	47,5–104,2	66–85
22–39	110,9–300,0	29,6–126,8	81,3–173,2	57–73
44–80	126,9–393,0	51,2–174,2	60,0–265,5	47–68

При добавлении в водно-спиртовые растворы различной крепости одного и того же количества дубовых стружек величина рН значительно варьировала, что видно из табл. 5.27.

5.27. Изменение величин рН водно-спиртовых экстрактов в зависимости от спиртуозности

Содержание спирта, % об.	Продолжительность хранения в днях			
	1	10	20	30
95	4,9	5,0	5,0	5,0
65	4,4	4,5	4,5	4,5
40	4,0	4,1	4,1	4,1
25	3,9	3,9	3,9	3,9
0 (вода)	3,8	3,6	3,6	3,6

Из данных табл. 5.27 следует, что с понижением спиртуозности рН экстрактов снижается. Это можно объяснить не только увеличением экстракции танидов при более низкой спиртуозности, но и тем, что спирт подавляет диссоциацию карбоксильных групп танидов и других кислотных соединений.

Превращения прочих экстрактивных компонентов коньячных спиртов

Дубильные вещества, лигнин и сахара составляют 85–93% экстрактивных веществ коньячных спиртов. Эти компоненты играют решающую роль в формировании качества коньяка.

Однако в коньячных спиртах содержатся и другие вещества, находящиеся в значительно меньших количествах, также в той или иной степени влияющие на его букет, цвет или вкус.

Ц. Л. Петросян [87] определила содержание азотистых веществ в коньячных спиртах. При выдержке количество общего азота и азота аминокислот значительно увеличивается, что видно из табл. 5.28.

5.28. Содержание азота в коньячных спиртах, мг/л

Год закладки коньячного спирта (анализ 1959 г.)	Общий азот	Аминный азот
1935	81,80	57,11
1940	70,42	51,41
1944	70,21	22,76
1948	47,60	17,07
1950	41,86	11,38
1953	41,86	11,38
1956	24,78	0,00

Из табл. 5.28 видно, что при длительной выдержке аминокислоты составляют все большую часть азотистых веществ спиртов. Ц. Л. Петросян были идентифицированы глютаминовая кислота, пролин, фенилаланин и гликокол. Содержание азотистых веществ составляет примерно 2% от суммы экстрактивных веществ коньячного спирта. Они появляются в результате экстракции азотистых веществ древесины дуба. Последние составляют до 1,28% от массы древесины [85].

Возможно, что аминокислоты взаимодействуют с сахарами коньячных спиртов с образованием меланоидинов.

В коньячных спиртах обнаружен фенилэтиловый спирт [87], который, по предположению Л. М. Джанполадяна, образуется из фенилаланина. Сообщается также о наличии фенилацетальдегида, который, вероятно, может образоваться при окислении фенилэтилового спирта.

Ц. Л. Петросян обнаружила в выдержанных коньячных спиртах кетоглютаровую и пировиноградную кислоты.

Кроме того, имеются сведения о наличии в коньячных спиртах леулиновой и фуранкарбоновой кислот, которые могут образоваться при окислительном распаде соответственно оксиметилфурфурола и фурфурола.

Л. М. Джанполадян и Ц. Л. Петросян в 1950 г. определяли содержание золы в коньячных спиртах. Количество золы при выдержке закономерно увеличивается: в однолетнем коньячном спирте ее найдено 0,034 г/л, в 47-летнем – 0,118 г/л. Зола составляет примерно 1% от общего содержания экстрактивных веществ коньячных спиртов. Содержание меди, по данным А. Д. Лашхи [11], в среднем находится в пределах 2,2–3,3 мг/л, железа – 0,1–1,3 мг/л. При этом, как правило, в молодых спиртах железа и меди больше, чем в старых.

Медь в коньячных спиртах образует танаты и может осаждаться.

По данным Х. М. Ханамиряна, танат меди соответствует формуле $\text{Cu} \cdot \text{танин}$.

Как показали исследования Лафон и Куйо [88], кислотность спирта имеет большое влияние на осаждение меди в виде танатов. При $\text{pH} < 2,5$

осаждение меди танином невозможно, при рН 2,5–4,2 наблюдается постепенное увеличение осаждаемости танатов меди, при рН>4,2 происходит полное осаждение.

Действительно, анализ коньячных спиртов [88] показывает, что уже в течение первого года выдержки происходит почти полное осаждение меди танином дуба. Однако впоследствии при длительной выдержке в результате снижения рН происходит частичное растворение танатов и количество меди в спирте увеличивается (табл. 5.29).

5.29. Изменение содержания меди при выдержке коньячных спиртов

Год выдержки	Сu, мг/л	рН
0 (свежеперегнаный коньячный спирт)	6	5,8
1	0,5	5,8
2	0,5	4,7
5	0,5	4,5
14	2	4,2
15	2	4,2
62	3	3,7
77	4	3,3

Спирты, указанные в табл. 5.29, получены по шарантской технологии без использования сульфитированных виноматериалов. Если же для перегонки бралось сульфитированное вино, то количество меди в свежеперегнанном спирте достигало 10 мг/л (по данным Ереванского коньячного завода). А так как спирты, полученные из сульфитированных виноматериалов, имеют низкий рН (до 2,7–2,9), то осаждение меди при выдержке происходит в этих случаях очень медленно.

Железо также образует танаты, которые могут осаждаться.

Г. И. Калугина и В. М. Малтабар [89] отмечают, что кислотность влияет на помутнение коньяков вследствие образования танатов железа. При высоких рН осадок образуется особенно быстро. Критическая концентрация железа, при которой начинается помутнение, – 3 мг/л, однако она снижается до 1 мг/л в присутствии меди, хотя сама медь не вызывает появления осадка.

Окислительно-восстановительные процессы при выдержке коньячных спиртов

Известно, что все окислительно-восстановительные реакции связаны с перемещением электронов от одного реагирующего атома к другому. Хотя внешне это иногда может выглядеть как присоединение или потеря реагирующей молекулой кислорода или водорода, но в конечном

итоге это связано с перемещением электронов. Потеря электрона рассматривается как окисление, а приобретение – как восстановление. Поэтому оба процесса сопряжены, т. е. если какое-либо вещество окисляется, то одновременно какое-то другое должно восстанавливаться. Таким образом, не существует независимых только окислительных или только восстановительных процессов. В природе наблюдаются лишь окислительно-восстановительные превращения.

Интенсивность окислительно-восстановительных реакций можно измерить, пропустив электроны по замкнутому проводнику. Электродвижущая сила (э.д.с.), возникающая при перемещении электронов, пропорциональна интенсивности протекающей химической реакции.

Таким образом, окислительно-восстановительный потенциал есть мера способности вещества принимать или отдавать электроны, т. е. восстанавливаться или окисляться.

Величина ОВ-потенциала зависит от соотношения окисленной (Ox) и восстановленной (Red) формы вещества и числа переходящих электронов (n). Эта зависимость может быть выражена уравнением Нернста:

$$E_h = E_{h_0} + \frac{0,058}{n} \log \frac{Ox}{Red}$$

Окислительно-восстановительный потенциал большинства систем зависит от рН. Обычно при возрастании рН на единицу он становится отрицательнее на 57,7 мВ (при температуре 18 °С). Поэтому при указании величины потенциала обязательно следует приводить значение рН (или выражать в rH_2 – см. ниже). Ряд старых работ по окислительно-восстановительным процессам в винах и коньячных спиртах, в которых отсутствуют данные по величине рН, по этой причине в значительной мере обесценены.

Чтобы связать E_h (в вольтах) и рН ОВ-систем, Кларком предложено новое понятие – rH_2 , физический смысл которого выражает давление молекулярного водорода в растворе. rH_2 также является мерой измерения интенсивности окислительно-восстановительных процессов и может быть вычислен по формуле:

$$rH_2 = \frac{E_h + 0,06pH}{0,03} \text{ (при } 30 \text{ } ^\circ\text{C).}$$

Величина rH_2 может меняться от 0 до 42,6, что характеризует все степени насыщения раствора водородом или кислородом. При этом чем меньше rH_2 , тем выше восстановительная способность раствора.

В последнее время для характеристики окислительно-восстановительного состояния среды применяют показатель восстановительной

способности среды Indicator-Time-Test (ИТТ) или ВС (восстановительная способность) [90], зависящий от времени восстановления (обесцвечивания) раствора краски 2,6-дихлор-фенолиндофенола. Чем больше в вине веществ, способных восстанавливать краску, тем быстрее обесцвечивается раствор.

В зависимости от состава и состояния среды ВС колеблется от нескольких секунд до нескольких часов. Практически, если окраска исчезает в течение долей секунды или в первые 5–10 сек, то восстановительная способность среды считается высокой. Если окраска исчезает через 15–30 сек, то восстановительная способность является средней, а выше – слабой.

Каждая ОВ-система обладает определенной буферностью – сопротивляемостью к изменению потенциала под действием других ОВ-систем. Максимальная буферность наблюдается при равных концентрациях окисленной и восстановленной форм. В системах, где окисленная или восстановленная форма превалирует, буферность весьма слаба и потенциал очень чувствителен к примесям других систем.

Особенностью биологических ОВ-систем является малая скорость реакции. Основные факторы, влияющие на скорость реакции: природа ионов, степень ионизации, рН, влияние посторонних ионов и особенно концентрация компонентов ОВ-систем. В сильно разбавленных растворах настолько медленно устанавливается равновесие, что к ним неприменимо уравнение Нернста.

Концентрация компонентов ОВ-системы, ниже которой равновесие практически не устанавливается, называется предельной. Предельные концентрации для разных систем несколько различаются, но в основном равны 10^{-4} – 10^{-5} грамм-иона на 1 л. Например, для системы $\text{Fe}^{++} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+++}$ предельная концентрация равна 5,6 мг/л каждого иона (или 11,2 мг/л общего железа), для меди соответственно – 6,3 мг/л (12,6 мг/л общей меди).

В связи с этим можно заключить, что роль железа и меди в установлении ОВ-потенциала коньячного спирта, по-видимому, ничтожна, так как их обычное содержание (железа до 1–2, меди до 8 мг/л) ниже предельных концентраций, и к тому же большая часть их находится в комплексной форме в виде танатов. Но это обстоятельство не умаляет роли металлов как катализаторов окисления, которое может осуществляться при концентрациях ниже предельных.

Основными веществами коньячных спиртов, которые, очевидно, регулируют ОВ-потенциал, являются кислород и фенольные вещества – таниды и лигнин, а также продукты их распада.

Следует отметить, что большое влияние на скорость ОВ-реакций имеет образование комплексных ионов и присутствие катализаторов.

Большой вклад в разработку теории ОВ-потенциала биологических систем сделал Н. Н. Некрасов [91, 92]. Он показал, что поскольку по-

давяющее большинство биологических систем неравновесные, то для них неприменимо уравнение Нернста.

Действительно, если в равновесной системе, например хинон \rightleftharpoons гидрохинон, окисленная и восстановленная форма легко переходят одна в другую при изменении концентрации ионов H^+ , то в необратимой системе, например цистеин \rightarrow цистин, окисленная форма (цистин) в обычных условиях не восстанавливается. В этой системе восстановленная форма (цистеин) сдвигает ОВ-потенциал индифферентного электрода в отрицательную сторону и, следовательно, выполняет ту же функцию, что и восстановленная форма любой обратимой системы. Но ограничивать это смещение ОВ-потенциала будут какие-то другие процессы, не ведущие к регенерации исходной восстановленной формы, процессы не обратные, а только противоположные по результатам своего действия на электрод.

В результате на электроде создается типично стационарное состояние.

В большинстве биологических систем роль фактора, ограничивающего снижение потенциала, играет кислород.

Н. Н. Некрасов [92] показал, что в неравновесной биологической системе измеряемая величина ОВ-потенциала отражает не только концентрацию компонентов ОВ-системы и соотношение окислителей и восстановителей, но и кинетические характеристики системы – константы скоростей соответствующих ОВ-реакций.

Так как константы скоростей зависят от концентрации ускорителей (катализаторов, ферментов), то добавление к системе, например, катализатора, ускоряющего отщепление водорода от восстановителя, сдвинет измеряемый потенциал в отрицательную сторону совершенно так же, как и увеличение концентрации восстановленной формы. Наоборот, добавление к системе катализатора, ускоряющего окисление кислородом, произведет эффект того же типа, как и увеличение концентрации самого кислорода.

Н. И. Некрасов предлагает следующую формулу для определения E_h в биологических системах:

$$E_h = \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_1 [O_2]}{K_2 [Red]} + E_{h_0},$$

где H^+ – концентрация ионов водорода; K_1 – константа скорости окисления восстановленной формы; K_2 – константа скорости окисления водорода кислородом на поверхности электрода; $[O_2]$ – концентрация O_2 в растворе.

В коньячных спиртах основным фактором, регулирующим величину окислительно-восстановительного потенциала, является кислород. По данным Э. М. Шприцмана, проследившего за изменением кислорода

и r_{H_2} в спиртах разных лет выдержки, чем больше растворено в коньячном спирте кислорода, тем его потенциал выше, и наоборот. Таким образом, для вычисления Eh в коньячных спиртах и коньяках более правильно, по-видимому, использование формулы Некрасова, а не Нернста.

Механизм реакций окисления, особенно неферментативных, как в коньячном спирте, исследован еще недостаточно. Согласно взглядам Н. Н. Семенова, А. И. Теренина и других исследователей, при термическом и фотохимическом окислении органических соединений в начальной стадии реакции образуются перекисные соединения – гидроперекиси и фотооксиды, в которых два атома кислорода связаны между собой. Перекисные соединения, имеющие связь $-O-O-$, в дальнейшем распадаются с образованием свободных атомов и радикалов, чем и обуславливается цепной характер последующих стадий окисления.

В темноте, например в дубовых бочках, реакция окисления идет, минуя фотооксиды. Однако усиление окисления коньячных спиртов под действием ультрафиолетового и видимого света известно уже давно и это явление можно объяснить именно образованием фотооксидов. Более подробно этот вопрос рассматривается в главе VI.

Окислительным процессам при созревании коньячных спиртов всегда придавали большое значение. С. М. Манская и М. П. Емельянова считают, что фенолы, извлекаемые при выдержке из древесины, под воздействием кислорода образуют перекиси. Эти последние используются (с участием металлических катализаторов или пероксидазы) для дальнейшего медленного окисления с образованием веществ, обладающих запахом. Г. Г. Агабальянц считает, что основными процессами при созревании коньячного спирта являются окислительные, которые проходят в порах дубовой клепки, куда, с одной стороны, проникает кислород, а с другой – коньячный спирт, причем весьма развитая поверхность пор катализирует эти процессы. Л. М. Джанполадян и Ц. Л. Петросян обнаружили на внутренней поверхности бочки перекиси. Авторы считают, что важнейшими для образования букета и вкуса коньячного спирта являются окислительные реакции, протекающие с участием перекисей.

Необходимость кислорода при окислительных превращениях в коньячном спирте очевидна. Кислород участвует во всех реакциях, связанных с улучшением качества: 1) окисление пропил-фенольных компонентов лигнина по двойной связи с образованием простейших ароматических альдегидов типа ванилина. При этом наблюдается усиление ванильного аромата; 2) окисление дубильных веществ дуба с образованием растворимых продуктов, улучшающих вкус коньячного спирта.

Кислород в коньячном спирте растворяется в больших количествах, чем в вине. По данным И. М. Скурихина, если для азирования ис-

пользовали воздух, то максимальное количество растворенного в спирте кислорода составляло 19 мг/л, при насыщении спирта чистым кислородом – 31–37 мг/л и даже выше.

При выдержке коньячного спирта в дубовых бочках содержание растворенного кислорода колеблется от 6 до 16 мг/л в зависимости от места отбора пробы. Наивысшее содержание кислорода, по данным Л. М. Джанполадяна и Ц. Л. Петросян, наблюдается в верхнем слое (11,6–16,3 мг/л) и наименьшее – в нижнем (6,4–13,7 мг/л).

Растворимость кислорода, как и других газов, понижается с увеличением температуры и экстрактивности. Э. М. Шприцман [93] приводит следующие данные по растворимости кислорода в коньячном спирте в зависимости от экстрактивности (см. табл. 5.30).

5.30. Растворимость кислорода воздуха в коньячном спирте при 25 °С

Содержание экстракта, г/л	Растворимость кислорода, мг/л	Содержание экстракта, г/л	Растворимость кислорода, мг/л
0,0	11,4	1,3	9,5
0,2	11,1	1,5	9,2
0,5	10,7	1,7	8,9
0,7	10,4	1,9	8,6
0,9	10,1	2,2	8,3
1,1	9,8	2,5	8,0

Кислород, как указывалось выше, при растворении в спирте образует перекиси. По данным В. И. Нилова и И. М. Скурихина [90], максимальное количество перекисей при азиривании воздухом или чистым кислородом равно 4 мг/л, т. е. приблизительно в 2 раза выше, чем обычно бывает в вине.

При выдержке в бочках коньячный спирт содержит от 0,8 до 2,5 мг/л перекисей, причем в верхнем слое перекисей меньше, чем в нижнем [94].

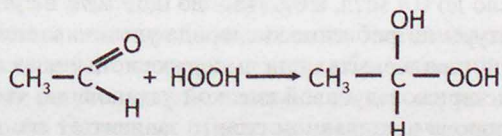
В качестве примера распределения перекисного и растворенного кислорода в коньячном спирте можно привести данные Л. М. Джанполадяна и Ц. Л. Петросян [94], которые после тщательного перемешивания коньячного спирта наблюдали уже через 3 месяца распределение растворимого кислорода и перекисей (табл. 5.31).

Образование перекисей, по данным указанных авторов, зависит также и от состояния древесины. В древесине, предварительно выдержанной при 120 °С, перекисей образуется больше (в 1,5 раза), чем в необработанной, а во внутреннем слое коньячной клепки их больше (4,5 мг/л), чем во внешнем (3,5 мг/л).

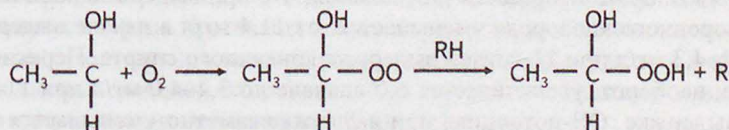
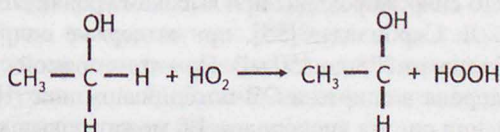
5.31. Распределение перекисного и растворенного кислорода
в коньячном спирте

Продолжительность выдержки, годы	Слой отбора пробы	Кислород, мг/л		
		общий	перекисный	растворенный
10	Верхний	15,89	2,00	13,89
	Нижний	13,83	3,25	10,58
6	Верхний	13,10	2,88	10,22
	Нижний	12,16	3,38	8,78

Х. М. Ханамирян полярографическим методом показал, что в выдержанных коньячных спиртах имеются несколько типов перекисей: перекиси типа хинонов, истинные перекиси и гидроперекиси – перекись водорода и перекисные соединения ацетальдегида. Гидроперекиси в спиртах находятся в больших количествах, чем хиноны и истинные перекиси. Образование гидроперекиси ацетальдегида может, по Х. М. Ханамиряну, идти двумя путями. Ацетальдегид присоединяет перекись водорода по схеме:



Кроме того, α -гидроперекись может образоваться при окислении этилового спирта:



В этом случае образуются радикалы, которые могут участвовать в различных цепных реакциях окисления.

Количество гидроперекисей возрастает с повышением срока выдержки. По Л. М. Джанполадяну, содержание гидроперекисей (в пересчете на перекись водорода) в 2-летнем коньячном спирте равно 2,0 мг/л, в 10-летнем – 4,7 мг/л, в 16-летнем – 11,1 мг/л и в 26-летнем – 20,0 мг/л.

Таким образом, работы Л. М. Джанполадяна и Х. М. Ханамиряна показывают, что окисление в коньячных спиртах может протекать с участием гидроперекисей по теории цепных окислительных реакций, развиваемой Н. Н. Семеновым и А. Н. Терениным.

По данным Л. М. Джанполадяна, в выдержанных коньячных спиртах и старых коньяках пероксидазная активность такая же, как во внутренних слоях дубовой клепки. По-видимому спирт подавляет любую ферментативную активность.

Перекиси, образующиеся при выдержке коньячного спирта, расходуются на окисление различных компонентов его. Количество кислорода, потребляемого коньячным спиртом, почти не отличается от количества кислорода, потребляемого вином. По нашим данным, при выдержке коньячного спирта с еженедельным насыщением кислородом (при 25° С) расход кислорода составляет 0,5–0,7 мг/л в сутки (больше в присутствии дубильных веществ).

Э. М. Шприцман выяснил, что при температуре 25° С суточное потребление кислорода свежеперегнанным коньячным спиртом равно 0,26 мг/л. При добавлении 0,3 г/л дубильных веществ потребление кислорода возросло до 0,4 мг/л, а 0,6 г/л – до 0,53 мг/л в сутки. При повышении температуры потребление кислорода увеличивается.

Л. Н. Кислицина в опытах при выдержке коньячных спиртов в эмалированных цистернах с дубовой клепкой установила, что скорость потребления кислорода в коньячном спирте зависит от его концентрации. Так, при содержании кислорода 14 мг/л поглощалось 0,4 мг/л в сутки, при 18 – 0,5, при 24 – 0,6 и при 30 – 0,7 мг/л в сутки.

Созревание коньячного спирта проходит при высоком уровне ОВ-потенциала. По данным А. Л. Сирбиладзе [55], при выдержке спирта в дубовых бочках Eh колеблется от 378 до 450 мВ. При этом прямой связи между содержанием кислорода в спирте и ОВ-потенциалом или rH_2 не наблюдается. При насыщении спирта кислородом Eh может повышаться до 550 мВ. Э. М. Шприцман [93] показал, что при выдержке количество растворенного кислорода уменьшается: от 11,4 мг/л в начале выдержки до 3,1–4,3 мг/л при 11-летней выдержке коньячного спирта. Перекисное число, наоборот, увеличивается с 0 вначале до 3,4–4,0 мг/л при 11-летней выдержке. ОВ-потенциал при выдержке заметно уменьшается – от 444 мВ вначале до 344–374 мВ при 11-летней выдержке. rH_2 уменьшался с 23,0 в молодом спирте до 18,2–19,2 в 11-летнем. При этом в нижних слоях бочек rH_2 меньше, чем в верхних.

Значительное количество растворенного кислорода и высокий ОВ-потенциал коньячного спирта обуславливают интенсивные окислительно-восстановительные реакции.

Некоторое представление о масштабах этих процессов дают опыты Л. М. Джанполадяна и Е. Л. Мнджояна [95], которые впервые отметили образование углекислоты при выдержке спиртов в бочках. Они обнаружили в хранилище наличие повышенного количества CO_2 , которое составляло 0,85 г в 1 м^3 (против нормы – 0,56 г).

Количество растворенной углекислоты в коньячных спиртах и коньяках, по данным этих авторов, колеблется в пределах 45–69 мг/л, причем в выдержанных спиртах – больше, чем в молодых.

В газовой камере бочек и бутылок с коньяком содержалось углекислоты 5,6–7,5 мг/л.

Л. М. Джанполадян и Е. Л. Мнджоян отмечают, что отдельно спирт или древесина CO_2 почти не образуют. Однако при контакте спирта с древесиной количество углекислоты резко увеличивается. Крепость спирта заметно влияет на образование углекислоты. При пониженных концентрациях спирта, особенно с применением чистой воды, CO_2 выделяется в несколько раз больше (10–20 раз), чем в ректифицированном или абсолютном спирте. Повышение температуры с 15 до 30 °С увеличивало образование углекислоты в 2 раза. Еще больше CO_2 выделялось при дальнейшем возрастании температуры.

Специальными опытами было показано, что главными компонентами дубовой древесины, ответственными за образование углекислоты, являются углеводы и дубильные вещества, а по некоторым данным – также частично и лигнин. Однако их окисление зависит, очевидно, от образования перекисей, так как в поверхностных слоях коньячной клепки, где дубильных веществ содержится меньше, а перекисей больше, чем в глубинных слоях, углекислоты образуется значительно больше (312,7 мг/л в слое 1–1,5 мм, по сравнению с 148,8 мг/л в слое глубиной 2–3 мм). В связи с этим интересно отметить, что так называемая пероксидазная активность, обнаруженная Л. М. Джанполадяном, значительно выше в поверхностных слоях клепки, чем в более глубоких.

Как видно из изложенного, окислительные процессы при выдержке коньячных спиртов протекают довольно энергично. Это свидетельствует о том, что в них принимают участие катализаторы. Участие ферментов в связи с высокой спиртуозностью исключено. Поэтому внимание было направлено на неорганические катализаторы.

А. Д. Лашхи [11] показал, что медь и железо в коньячных спиртах могут быть катализаторами окисления, причем медь даже в небольших концентрациях (5 мг/л) является более энергичным катализатором, чем железо. Опыты были проведены в присутствии танина. Влияние меди и железа на потребление кислорода в коньячных спиртах характеризовалось следующими данными.

Опыт	Потребление кислорода, мг/л за 15 дней
Спирт крепостью 65% об.	0,67
Спирт + 1% танина	0,34
Спирт + танин + 5 мг/л меди	6,60
Спирт + танин + 5 мг/л железа	4,56
Спирт + танин + 5 мг/л меди и 5 мг/л железа	9,80

Как видно из этих данных, таниды без меди или железа мало потребляют кислород, однако в присутствии металлов потребление резко увеличивается. Поскольку в коньячных спиртах железа редко бывает более 2 мг/л (обычно меньше 1 мг/л), а меди содержится значительно больше – до 8 мг/л, то А. Д. Лашхи считает, что катализ окисления идет в них в основном за счет меди.

Х. М. Ханамирян указывает, что в коньячных спиртах медь в значительной части содержится в виде танатов, которые обладают меньшей каталитической способностью, чем ионная медь. Однако при выдержке танат меди медленно распадается, образуя одновалентную медь Cu^+ окисляется в Cu^{+2} , последняя вновь вступает в реакцию с танидами.

О других катализаторах окислительных процессов подробнее см. в главе VI.

Физико-химические процессы при выдержке коньячных спиртов

Испарение и влагоперемещение

При выдержке коньячного спирта в дубовых бочках происходит испарение его летучих компонентов. На производстве обычно интересуются только испарением этилового спирта, а остальными пренебрегают.

Летучие примеси при выдержке коньячного спирта испаряются согласно их коэффициентам испарения, которые, как отмечалось в главе II, зависят от крепости спирта. Коэффициенты ректификации примесей также зависят от крепости спирта и могут быть рассчитаны по формулам, описывающим идеальную (без дефлегмации) перегонку. Для уксусного альдегида, уксусноэтилового эфира и ацетала коэффициенты ректификации больше 1, для высших спиртов, летучих кислот, фурфурола, ванилина – они меньше 1. Таким образом, в результате испарения, если бы не было никаких других процессов (новообразования, окисления, взаимодействия с другими компонентами и др.), то при выдержке происходило бы постепенное обеднение коньячных спиртов уксусным альдегидом, ацеталем, уксусноэтиловым эфиром и обогащение высшими спиртами, уксусной кислотой, фурфуролом, ванилином.

Однако в действительности процесс испарения примесей усложняется различными химическими реакциями.

Рассмотрим более подробно процесс испарения этилового спирта, так как с ним связаны потери коньячного спирта при выдержке.

В общем виде потери складываются из двух физико-химических процессов: поникновения спирта через клепку бочки и испарения его в воздух хранилища.

Согласно нашим исследованиям все эти процессы подчинены физическим законам.

По данным А. В. Лыкова [96], древесина относится к коллоидным капиллярнопористым телам, в которых перемещение жидкости обусловлено как диффузионно-осмотическими, так и капиллярными силами.

В. А. Баженов [97] считает, что в тангенциальном и радиальном направлениях жидкость продвигается главным образом вследствие диффузии, тогда как в торцовом направлении (вдоль волокна) – за счет капиллярных сил. В результате проницаемость древесины в зависимости от направления волокон различна.

Л. М. Джанполадян показал, что продвижение коньячного спирта вдоль волокон древесины дуба в 2,4 раза выше, чем в тангенциальном направлении. Примерно такие же данные для перемещения водки в древесине дуба приводятся В. А. Баженовым [97].

Перемещение жидкости и пара в древесине под действием диффузионно-осмотических и капиллярных сил может быть описано в общем виде формулой, аналогичной формуле закона Фика:

$$Q = -D \frac{dW}{dx}, \quad (1)$$

где Q – количество влаги, проходящее через поперечное сечение образца в единицу времени; x – толщина образца; D – коэффициент влагопроводности; W – влажность образца.

Из закона Фика вытекает, что скорость перемещения жидкости или пара прямо пропорциональна градиенту влажности образца. Внутренние слои клепки, соприкасающиеся с коньячным спиртом, могут иметь влажность порядка 110–165%, что зависит, как было показано в гл. III, от плотности древесины. Наружные слои в зависимости от внешних условий (температуры, относительной влажности, скорости испарения и др.) имеют влажность 10–30%, но иногда и выше. В результате градиента влажности осуществляется перемещение коньячного спирта к наружным поверхностям коньячной клепки. В зависимости от влажности древесины перемещение будет осуществляться в виде жидкости или в виде пара. При большой влажности материала влага перемещение происходит в виде жидкости. С уменьшением влажности древесины увеличивает

ся количество влаги, перемещающейся в виде пара, а при малых значениях влажности перемещение происходит только в виде пара.

Л. М. Джанполадян отмечает, что при толщине коньячной клепки 30 мм на глубине 8–11 мм спирт находится в виде жидкости, а на глубине 19–22 мм – в виде паров. Однако при некоторых условиях, например, при повышенной влажности воздуха и древесины клепки, перемещение коньячного спирта в виде жидкости может происходить по всей толщине клепки.

Как указывалось выше, перемещение жидкости в торцовом направлении осуществляется главным образом за счет капиллярной силы. В общем случае капиллярное перемещение жидкости может быть описано уравнением Пуазейля:

$$v = \frac{n \cdot \pi \cdot r^2 \cdot p}{8 \cdot \eta \cdot l}, \quad (\text{II})$$

где v – скорость потока жидкости; η – вязкость жидкости; p – давление; r – средний радиус капилляров; l – средняя длина капилляров; n – количество действующих капилляров.

Количество действующих в клепке капилляров неопределенно и отчасти зависит от давления. В древесине есть также капилляры, где действующее давление p недостаточно для преодоления поверхностного натяжения в них. Но при увеличении давления они могут открыться. Кроме того, капилляры в старых бочках забиваются экстрактивными веществами спирта и вина. По-видимому, это является одной из причин меньших потерь в старых коньячных и винных бочках.

Из формулы (II) видно, что скорость перемещения жидкости обратно пропорциональна вязкости. Возможно, это обстоятельство является одной из причин того, что в старых коньячных спиртах, а также в крепких и десертных винах, обладающих повышенной вязкостью, влагонеперемещение, а следовательно, и потери всегда ниже.

Из формулы (II) видно, что скорость капиллярного перемещения жидкости прямо пропорциональна давлению. Действительно, в практике коньячного и винодельческого производства часто большие течи наблюдаются весной, когда повышается температура, а бочки плотно закрыты шпунтами. При этом поверхность торцов бочек, особенно в нижней части, бывает даже влажной.

По данным А. Я. Лапко, при повышении температуры на 4,5–5,5 °С в бочках с коньячным спиртом, плотно закрытых шпунтами, давление возрастает на 20–22 мм рт. ст. (2,66–2,93 кН/м²). В нижней части бочки (с учетом давления столба спирта крепостью 65% об. высотой 50 см) давление составит 55 мм рт. ст. (7,33 кН/м²). Однако, по данным А. Я. Лап-

ко, избыточного давления воздуха, равного 0,05 атм (4,90 кН/м²), уже достаточно, чтобы из торцов выделялись пузырьки воздуха.

Таким образом, для уменьшения потерь спирта и вина при повышении температуры шпунты в бочках следует несколько приоткрывать.

Из практических наблюдений известно, что испаряемость различных жидкостей неодинакова. Так, спирт более летуч, чем вода, а эфир – более, чем спирт. Это объясняется тем, что давление насыщенного пара воды при 20 °С равно 17,5 мм рт. ст. (2,33 кН/м²), спирта – 43,6 мм рт. ст. (5,81 кН/м²), а эфира – 440 мм рт. ст. (58,65 кН/м²). Однако фактическая картина испарения жидкостей в замкнутое пространство, каковым является хранилище вин и спиртов, оказывается значительно сложнее.

Физически процесс испарения жидкости состоит из парообразования и диффузии пара с поверхности жидкости в окружающую среду через пограничный слой. Скорость испарения будет определяться скоростью диффузии пара через пограничный слой, прилегающий к поверхности жидкости. Предложено несколько формул, описывающих скорость испарения жидкости в «спокойный» воздух, обзор которых приведен в работах А. В. Лыкова [96]. При этом указывается, что конвективные токи для вещества с молекулярной массой большей, чем эффективная молекулярная масса воздуха, направлены вниз, тогда как для веществ, имеющих меньшую молекулярную массу (например, для воды), конвективные токи направлены вверх. Наличие этих конвективных токов заметно ускоряет испарение. Однако в первом приближении скорость испарения коньячного спирта с поверхности дубовой клепки может быть описана в общем виде формулой, аналогичной закону Дальтона:

$$M = B_0(p_m - p_s) \frac{760}{p_b}, \quad (III)$$

где M – скорость испарения жидкости с единицы геометрической поверхности в единицу времени; p_m – давление насыщенного пара в зоне испарения материала при температуре испаряющейся жидкости; p_s – парциальное давление пара в воздухе; p_b – барометрическое давление; B_0 – коэффициент испарения, зависящий от природы пара, скорости движения воздуха и величины зоны испарения.

Коэффициент испарения B_0 в первом приближении линейно зависит от скорости воздуха:

$$B_0 = B_1 + B_2 v, \quad (IV)$$

где B_1 и B_2 – постоянные; v – скорость движения воздуха.

Отсюда видно, что при одних и тех же условиях, но с увеличением скорости воздухообмена B_0 увеличивается и испарение возрастает. Поэтому в помещениях, где воздухообмен ограничен, потери коньячного спирта и вина всегда ниже, что подтверждается нашими экспериментальными данными.

На рис. 5.6, а и б приведены результаты определения потерь коньячного спирта в бочках в двух однотипных помещениях Большедолинского коньячного завода, №1 и №2 (в каждом опыте использовали по 60 бочек).

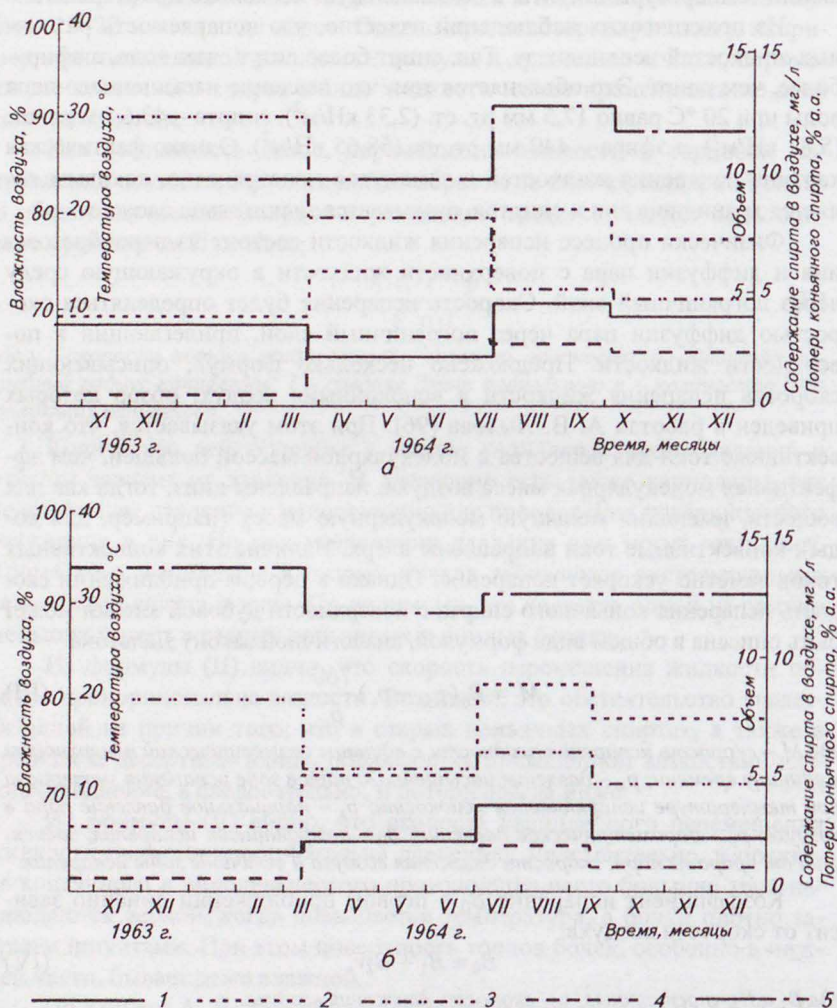


Рис. 5.6. Влияние условий хранения на величину потерь:

а – в помещении №1; б – в помещении №2; 1 – потери; 2 – температура; 3 – интенсивность воздухообмена; 4 – концентрация спирта; 5 – относительная влажность воздуха

Одновременно в этих же помещениях производилось определение скорости воздухообмена по времени отсутствия реакции на хлор после равномерного испарения хлористого этила в воздухе спиртохранилища, содержания спирта в воздухе, относительной влажности и температуры. Скорость воздухообмена и содержание спирта в воздухе определяли по методикам [98].

Из рис. 5.6, *a* видно, что в помещении №1 (надземный склад) в период ноябрь – март, несмотря на довольно низкую температуру (9,8 °С), потери были сравнительно высокими (3,6% а.а. год.). Они обусловлены тем, что в это время в связи с большой приемкой спирта двери были постоянно открыты, воздухообмен в помещении был высокий (12 объемов в сутки) при сравнительно невысокой относительной влажности (83%). В следующий период (март-июль) приемки спирта не было. Двери были закрыты. Воздухообмен снизился до 8 объемов в сутки (при той же относительной влажности), и потери, несмотря на повышение температуры до 14,5 °С, сократились до 2,7% а.а. В дальнейшем (июль-сентябрь) средняя температура поднялась до 21 °С, потери возросли до 4,4%, несмотря на снижение воздухообмена до 5 объемов в сутки. И, наконец, в октябре-декабре потери снизились до 4,0% вследствие снижения температуры до 17,5 °С.

В помещении №2 (тоже надземный склад) температурные условия (см. рис. 5.6, *b*) были довольно близкими к таковым в помещении №1: в период ноябрь-март средняя температура была 7,0 °С, март-июль – 12,5 °С, июль-сентябрь – 22,5 °С и октябрь-декабрь – 18,5 °С. Однако потери были значительно ниже – соответственно 1,7%, 2,2%, 3,7% и 2,2% а.а.

Это обусловлено тем, что в помещении №2 в течение зимы 1963–1964 г. практически почти никаких работ не проводилось и воздухообмен был значительно ниже, чем в помещении №1: соответственно по измеряемым периодам 8,3; 5,3; 6,0 и 4,5 объемов в сутки.

Весьма наглядные данные по влиянию воздухообмена на потери были получены в следующем опыте. Часть однородных спиртов хранилась в изолированном помещении, другая часть – рядом в обычном рабочем помещении Одесского коньячного завода. Бочки были примерно одинаковой емкости и состояния. Эти помещения имели примерно одинаковую температуру и относительную влажность, но различались по интенсивности воздухообмена. Результаты определения потерь (в среднем за 2 года) представлены в табл. 5.32.

Из табл. 5.32 видно, что в изолированном помещении с минимальным воздухообменом потерь было примерно в 2,8 раза меньше, чем в обычном помещении.

5.32. Зависимость величины потерь от воздухообмена

Помещение	Средне-годовая температура, °С	Средне-годовая относительная влажность, %	Средне-годовой воздухообмен, объем в сутки	Среднегодовое содержание спирта в воздухе, мг/л	Среднегодовые потери, % а. а.
Общий цех	19,4	95	4,2	1,0	2,5
Изолированный отсек	19,4	95	0,8	1,2	0,9

Из данных, приведенных на рис. 5.6, *а* и *б* и в табл. 5.32, видно, что с увеличением воздухообмена содержание спирта в воздухе снижается, и наоборот.

Таким образом, при выдержке коньячных спиртов в дубовых бочках необходимо стремиться к минимальному воздухообмену.

Следует учесть, что вообще поверхность испарения не равна геометрической поверхности. При повышении температуры и скорости воздухообмена, понижении относительной влажности, а также от других причин, в том числе от особенностей структурно-анатомического строения древесины, испарение может происходить с некоторой глубиной, которая обозначается термином «зона испарения».

Поскольку из коньячного спирта испаряются пары спирта и воды, согласно закону Дальтона испарение их будет происходить независимо одно от другого и скорость будет определяться формулой III. При этом величины p_m и p_v для каждого пара будут определяться отдельно.

Парциальные давления паров спирта (p_m^c) и воды (p_v^b) в зоне испарения коньячного спирта зависят от температуры и спиртуозности, что видно из табл. 5.33.

5.33. Парциальное давление паров спирта и воды для водно-спиртовых растворов, мм рт. ст.

Крепость спирта в весовых процентах	Крепость спирта в объемных процентах	20 °С		40 °С	
		спирт	вода	спирт	вода
0	0	0	17,5	0,0	54,3
10	12,44	6,7	16,8	26,9	51,6
20	24,55	12,6	15,9	43,5	47,6
30	36,25	17,1	15,1	54,7	46,2
40	47,40	20,7	14,7	62,5	45,5
50	57,89	23,5	14,5	68,2	44,6
60	67,74	25,6	14,1	74,8	42,9
70	76,95	28,0	13,1	82,8	40,5
100	100	43,6	0,0	134	0,0

Величина p_v будет зависеть от содержания паров воды и спирта в воздухе коньякохранилища. Величину p_v для паров воды (p_v^b) можно найти по психрометрическим таблицам в зависимости от температуры и относительной влажности. Величину p_v для паров спирта (p_v^c) можно вычислить, исходя из содержания спирта в воздухе коньякохранилища по формуле:

$$p_v^c = \frac{a(1-\alpha t)}{2,72}, \quad (V)$$

где a – содержание спирта в воздухе, $г/м^3$; α – температурный коэффициент объемного расширения воздуха, равный 0,00366; t – температура воздуха; 2,72 – относительная плотность паров спирта по отношению к воздуху.

Когда $p_m^b > p_v^b$, происходит интенсивное испарение паров воды. Этот процесс называется адиабатическим испарением и характеризуется постепенным увеличением парциального давления паров воды и влаго-содержания воздуха. При этом воздух охлаждается, так как скрытая теплота, необходимая для испарения, берется из воздуха, как единственного источника тепла.

При $p_m^b \leq p_v^b$ испарение воды происходит замедленно.

Следует учесть, что p_m^b зависит не только от температуры, но и от спиртозности, что видно из табл. 5.31. Отсюда можно легко найти условия, когда $p_m^b \leq p_v^b$. Так, при 67,74% об. (60% вес.), при 20 °С $p_m^b = p_v^b = 14,1$ мм рт. ст. ($1,88$ кН/м²) при относительной влажности 81%.

Таким образом, существуют такие условия выдержки, когда вода перестает интенсивно испаряться, что приводит к сильному снижению крепости при относительно невысоких общих потерях [11]. Это обычно наблюдается в коньякохранилищах с высокой относительной влажностью в прохладный период года (см. табл. 5.7).

Значение p_v^c неравномерно по высоте помещения: наиболее высокое – внизу и самое низкое вверху. Это объясняется тем, что пары спирта значительно тяжелее воздуха (эффективная молекулярная масса сухого воздуха 29, спирта 46, воды 18). В результате, например, по данным Л. М. Джанполадяна и Р. Г. Саакян, концентрация спиртовых паров в самом низу помещения равна 3,03 г/м³ (3,03 мг/л), а на высоте 3 м – 2,60 г/м³ (2,60 мг/л). При увеличении воздухообмена эта разница уменьшается, а при снижении воздухообмена возрастает. Так, по нашим данным, при скорости воздухообмена меньше 5 объемов в сутки и при среднем значении концентрации спирта в воздухе помещения 3 мг/л и температуре 20 °С на уровне первого яруса бочек содержание спирта в воздухе было

5 мг/л, тогда как на высоте 3,5 м – 2 мг/л. Следует отметить, что концентрация спирта непосредственно у поверхности бочек при ограниченном воздухообмене еще выше.

По аналогии с понятием относительной влажности можно ввести понятие «относительного спиртосодержания» воздуха $\left(\frac{p_b^c}{p_m^c}\right)$.

По нашим данным, наивысшее значение p_b^c при 20 °С в хранилище спиртов было равно 1,2 мм рт. ст. (0,16 кН/м²), что соответствовало 3 мг/л. В то время как для этой же температуры и для 67,44% об. (60% вес.) спирта $p_m^c = 25,6$ мм рт. ст. (3,41 кН/м²), т. е. $\Delta p^c = p_m^c - p_b^c = 24,4$ мм рт. ст. (3,25 кН/м²). Таким образом, относительное спиртосодержание воздуха в данном примере равно 4,9%.

Практически всегда $p_m^c > p_b^c$ и испарение паров спирта происходит согласно формуле III.

В виноделии и коньячном производстве издавна сложилось мнение, что на потери коньячного спирта и вина оказывает влияние относительная влажность. Однако, как видно из формул I, II и III, которые описывают перемещение и испарение жидкостей, показатель относительной влажности в них отсутствует.

Действительно, относительная влажность выражает собой отношение $\left(\frac{p_b^b}{p_m^b}\right)$, тогда как скорость испарения при адиабатическом процессе зависит от разности парциальных давлений $\Delta p = p_m^b - p_b^b$.

Поскольку упругость пара с увеличением температуры возрастает в логарифмической зависимости, то одному и тому же значению Δp при низких температурах будет соответствовать большая относительная влажность, чем при более высоких температурах. Так, например, при 20 °С и относительной влажности воздуха 80% $p_m^b = 17,5$ мм рт. ст. (2,33 кН/м²), $p_b^b = 14,0$ мм рт. ст. (1,87 кН/м²) и $\Delta p = 3,5$ мм рт. ст. (0,47 кН/м²), при 30 °С при том же Δp величина $p_m^b = 33,0$ мм рт. ст. (4,4 кН/м²), а $p_b^b = 29,5$ мм рт. ст. (9,3 кН/м²) и относительная влажность 89%. Наоборот, при одной и той же относительной влажности и низких температурах Δp будет меньше, чем при высоких.

Для вычисления Δp паров спирта и воды следует знать давление паров спирта и воды в поверхностном слое бочки, которые зависят от спиртуозности коньячного спирта и температуры. Однако мы не смогли вычислить по имеющимся экспериментальным данным конкретное зна-

чение Δp для спирта и воды в исследованных помещениях, так как существующие таблицы по парциальному давлению паров спирта и воды в зависимости от спиртуозности и температуры [99] не охватывают всех параметров измерений, встречавшихся в наших опытах.

Однако, по нашим ориентировочным данным, Δp для паров спирта во всех помещениях всегда имело значительную величину, тогда как Δp для паров воды в зимнее время или летом, но в подвальном помещении, было близко к нулю, а иногда даже имело отрицательное значение, т. е. испарение воды практически происходило очень незначительно. (Выше было показано, что Δp^B равно нулю для спирта крепостью 67,74% об. при относительной влажности 81%). Однако это не означает, что потери спирта в подобном случае не происходят. Следует учесть, что потери зависят не только от испарения, но и от влагоперемещения; причем скорость влагоперемещения в дубовой клепке, согласно закону Фика, прямо пропорциональна градиенту влажности древесины. При Δp для паров воды, близком к нулю, или даже при отрицательном значении (т. е. когда давление паров воды в поверхностном слое бочки меньше давления паров в воздухе, что часто бывает при высокой относительной влажности) происходит увлажнение поверхности бочки и влагоперемещение замедляется вследствие уменьшения градиента влажности, что приводит в конечном счете к уменьшению потерь. Полное прекращение потерь невозможно даже при 100%-ной относительной влажности воздуха, так как влажность наружных слоев дубовой клепки всегда будет меньше влажности слоев клепки, соприкасающихся с коньячным спиртом.

Несмотря на определенную условность использования понятия относительной влажности для характеристики процесса испарения коньячного спирта, мы сочли возможным, учитывая отсутствие точных экспериментальных данных по значению Δp для паров спирта и воды, все же рекомендовать для характеристики условий выдержки величину относительной влажности, обязательно связывая ее с температурой. При этом мы исходили из того, что с увеличением температуры для сохранения одного и того же значения Δp относительная влажность, как было показано выше, должна возрастать.

Так, по нашим расчетам, минимально допустимая относительная влажность при температуре ниже 10 °C равна 70%, ниже 20 °C – 80% и ниже 30 °C – 90%. Однако при температуре ниже 10° C относительная влажность редко бывает меньше 70% и дополнительного увлажнения воздуха помещений при этом не требуется. Однако при температуре выше 20 °C, как правило, дополнительное увлажнение необходимо, причем чем выше температура хранилища, тем увлажнение должно быть более интенсивным.

Как указывалось выше, испарение спирта и воды пропорционально разности их парциальных давлений в поверхностном слое бочки и в воздухе. Однако это не означает, что при одной и той же величине Δp в случае спирта и воды их испарение будет происходить одинаково. Мы обращали внимание на то, что коэффициент испарения B_0 зависит также от природы пара. Действительно, скорость испарения зависит от скорости диффузии пара через пограничный слой, а последняя обратно пропорциональна плотности пара. Поэтому диффузия паров спирта, обладающих большой плотностью (2,72 по отношению к воздуху), будет медленнее, чем диффузия паров воды (плотность 0,622). Так, по данным, приведенным у В. М. Стабникова [99], коэффициент диффузии в воздух при 0 °С у паров спирта равен 0,0994 м²/ч, а у паров воды – 0,198 м²/ч, т. е. примерно в 2 раза больше. Поэтому несмотря на то что Δp^c на практике всегда больше Δp^a , при выдержке коньячного спирта бывают условия, когда вода будет испаряться интенсивнее, чем спирт. В результате спиртуозность коньячного спирта увеличивается. Это явление часто наблюдается при высоких температурах и низкой относительной влажности (см., например, данные А. Д. Лаши, приведенные в табл. 5.7).

Как отмечалось выше, в экстрактивных коньячных спиртах и десертных винах потери ниже. Однако это обусловлено не только меньшим влагоперемещением. Согласно закону Рауля, давление пара над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем, причем понижение давления пара прямо пропорционально числу молекул растворенного вещества и не зависит от химического состава этих молекул. Закон Рауля может быть выражен следующей формулой:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N},$$

где p_0 – давление пара над чистым растворителем; p – давление пара над раствором при той же температуре; n – число молей растворенного вещества в единице объема раствора; N – число молей растворителя в той же единице объема.

Таким образом, при увеличении экстрактивности коньячного спирта и вина парциальное давление паров спирта и воды понизится и соответственно уменьшится скорость их испарения. При этом уменьшение скорости испарения будет прямо пропорционально экстрактивности. Это обстоятельство также является одной из причин меньших потерь в выдержанных коньячных спиртах, сладких и крепких винах.

Испарение коньячного спирта неодинаково протекает в разных местах бочки. Мы измеряли температуру коньячных спиртов в поверхностных слоях бочек при помощи высокочувствительного электротермометра с термисторами. Результаты опытов в семи повторностях убе-

дительно показали, что температура в торцах бочек в среднем на $0,2^\circ$ ниже, чем у шпунтового отверстия, независимо от расположения бочек. Это свидетельствует о том, что в результате адиабатического испарения коньячного спирта тепло берется не только из окружающего воздуха, но и из древесины бочки, и что испарение с торцевой поверхности протекает интенсивнее, чем с других поверхностей бочки.

Как видно из формулы (III), скорость испарения обратно пропорциональна барометрическому давлению. Для таких коньячных заводов, как Одесский и Тираспольский, расположенных на высоте до 100 м над уровнем моря, влиянием барометрического давления, по-видимому, можно пренебречь. Однако в других регионах ряд спиртохранилищ находятся значительно выше. Так, хранилища в г. Тбилиси расположены на высоте около 500 м, а в г. Ереване – свыше 1000 м над уровнем моря. При температуре $0-20^\circ\text{C}$ для Тбилиси барометрическое давление будет соответствовать 715–720 мм рт. ст. ($95,31-95,97\text{ кН/м}^2$). Для Еревана – 670–677 мм рт. ст. ($90,24\text{ кН/м}^2$). Таким образом, при прочих равных условиях испарение в Тбилиси, согласно формуле (III), будет на 5%, а в Ереване на 12% интенсивнее, чем в таких городах, как Одесса и Тирасполь, находящихся почти на уровне моря.

Механизм усушки коньячных спиртов и вина при хранении в дубовых бочках является весьма сложным процессом, однако, по-видимому, регулирующим фактором является процесс испарения. При интенсивном испарении влажность наружных слоев древесины бочки снижается и это, вследствие увеличения градиента влажности, вызывает усиленное перемещение жидкости и повышенные потери.

Известно, что при повышении температуры увеличивается упругость паров этилового спирта, причем эта зависимость логарифмическая и выражена формулой:

$$p = a \cdot e^{\frac{K}{T}},$$

где a и K – константы; T – абсолютная температура; e – основание натурального логарифма.

Так, при повышении температуры на 5° с 20 до 25°C давление возрастает с 5853 Н/м^2 до 7860 Н/м^2 , т. е. примерно на 30%, а при повышении температуры с 20° до 30°C , т. е. на 10° , парциальное давление возрастает примерно на 140% и достигает 13820 Н/м^2 .

На рис. 5.7 приведены экспериментальные данные по величине потерь коньячного спирта в дубовых бочках (средние данные по 660 бочкам Одесского коньячного завода за 1963–1964 гг.) в зависимости от температуры. Там же приведены справочные данные по изменению парциального давления паров спирта крепостью 57,8% об. от температуры [99].

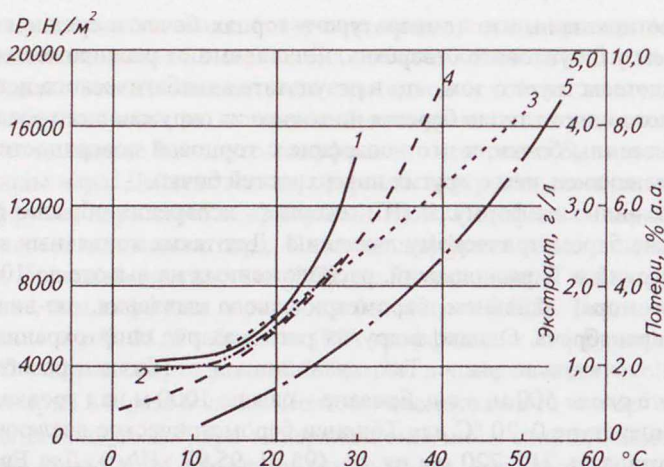


Рис. 5.7. Влияние температуры на упругость паров этилового спирта, потери и экстракцию веществ в бочках:

1 — общие потери; 2 — потери в нетекущих бочках; 3 — экстракт; 4 — давление абсолютного спирта; 5 — давление паров спирта крепостью 57,8% об.

Теоретически, если бы потери спирта обуславливались только испарением, то зависимость величины потерь от температуры была бы примерно такой, как и 57,8% спирта. В действительности это не так. При температурах ниже 15 °С потери остаются практически постоянными, тогда как парциальное давление паров уменьшается. С другой стороны, при температурах выше 20 °С потери возрастают несравненно более резко, чем увеличивается давление паров спирта. Это позволяет сделать вывод, что потери при температурах ниже 15 °С и выше 20 °С происходят не только вследствие испарения, но и по другим причинам.

В связи с этим мы обследовали состояние бочек на Одесском коньячном заводе с точки зрения наличия в них течей.

В табл. 5.34 представлены средние данные за 1963–1964 гг. о количестве текущих бочек в зависимости от температуры и емкости тары в процентах к общему количеству бочек, хранившихся при данной температуре.

Обследование текущих бочек показало, что больше половины всех течей приходится на течи в уторах (в местах соприкосновения с донником) и между клепками. Образование течей наблюдалось как при низкой (меньше 15 °С), так и высокой (выше 20 °С) температурах. Течи наблюдались также в бочках емкостью до 50 дал, которые были размещены на III и II ярусах и не подвергались давлению вышележащих бочек (или оно было незначительным). Это можно объяснить тем, что древесина дуба обладает неодинаковым коэффициентом линейного расши-

рения в зависимости от направления волокон: $6 \cdot 10^{-6}$ вдоль волокон и $40 \cdot 10^{-6}$, т. е. почти в 7 раз больше, поперек волокон. Поэтому при резком увеличении или уменьшении температуры происходит деформация бочки, в результате чего образуются течи.

5.34. Количество текущих бочек в зависимости от емкости и температуры

Емкость бочек, дал	Температура, °С				
	до 10	10,1–15,0	15,1–20,0	20,1–25,0	25,1–30,0
До 40	3,3	0,8	–	5,5	8,3
40–50	2,8	5,9	3,5	8,2	9,3
50–60	5,1	3,9	11,4	16,1	17,8
Более 60	10,3	13,0	24,7	20,9	41,2
В среднем по всем бочкам	4,7	5,9	9,2	12,1	19,3

Таким образом, при температурах ниже 10 °С и выше 20 °С потери спирта в значительной мере обусловлены повышенным количеством течей в бочках.

Как известно, в СССР было принято ярусное (обычно в 3–4 яруса) хранение бочек с коньячным спиртом. При этом в первом (нижнем) ярусе находятся бочки большей емкости, а в верхних – меньшей. Поскольку удельная поверхность бочки уменьшается с увеличением емкости, то следовало ожидать, что при увеличении емкости потери соответственно сократятся.

Из табл. 5.34 видно, что наибольшее количество текущих бочек при различной температуре наблюдается в бочках емкостью более 60 дал. Нами было обследовано более 2000 бочек, хранившихся в различных местах Одесского коньячного завода. При этом было установлено, что около 65% от общего количества течей приходится на первый ярус (самый нижний), где расположены бочки емкостью более 60 дал и половина бочек емкостью 50–60 дал. Во втором ярусе оказалось около 20% текущих бочек и в третьем – 15%. Таким образом, повышение потерь коньячного спирта в бочках емкостью 50–60 и более 60 дал обусловлено наибольшим количеством течей.

На рис. 5.8 представлены данные по зависимости величины потерь в процентах абсолютного алкоголя от емкости и состояния бочек, из которых видно, что потери (для общего количества бочек, без разделения на текущие и нетекущие) в бочках емкостью 50 дал несколько ниже, чем в бочках емкостью 40 дал, но при увеличении емкости потери резко увеличиваются. Для нетекущих бочек потери были примерно одинаковы. Если

потери отнести к удельной поверхности бочки $\left(\frac{\text{потери} \times 100}{\text{удельная поверхность}} \right)$,

то получим величину «удельных потерь», которая будет характеризовать потери единицы объема спирта с единицы поверхности бочки. Из рис. 5.8 видно, что удельные потери для «общих» бочек сначала несколько снижаются, а потом резко увеличиваются и в бочках емкостью 60 дал потери почти в два раза выше, чем в бочках емкостью 50 дал. В нетекущих бочках потери с увеличением емкости возрастают незначительно. Таким образом, ясно, что повышенные удельные потери в бочках большой емкости происходят главным образом за счет утечек. Из табл. 5.32 видно, что наибольшее количество бочек с течами приходится на емкости более 60 дал и 50–60 дал, которые находятся, как правило, на первом ярусе и подвергаются давлению вышележащих бочек, в результате чего образуются макро- и микротечи.

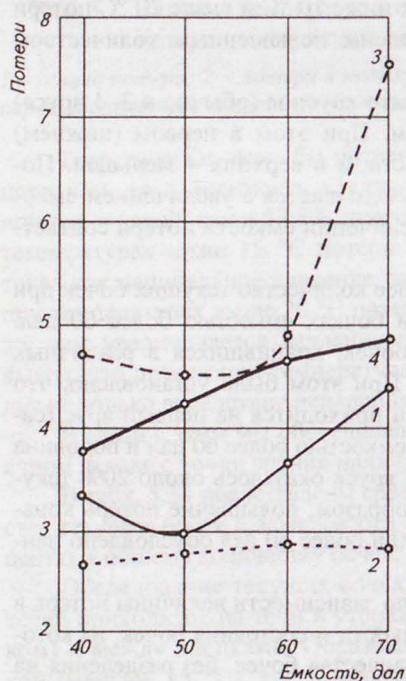


Рис. 5.8. Зависимость величины потерь от емкости и состояния бочек:

1 — общие потери; 2 — потери в нетекущих бочках; 3 — общие удельные потери; 4 — удельные потери для нетекущих бочек

Следует отметить, что определение бочек как «текущих» и «нетекущих» довольно условно. Часто наблюдались случаи, когда бочка не имеет видимой течи, но объемы доливки показывают, что потери в ней

в 5–6 раз выше обычных. Весьма показательны такие опыты: в бочке емкостью 50 дал вокруг участка небольшого подтека наклеивали валик из пластилина. К валику прикрепляли резиновую емкость. Через каждые сутки замеряли количество вытекавшего спирта. Оказалось, что оно составляло 47–48 мл.

Таким образом, только одна средней величины течь вызывает дополнительные потери примерно 3,4% а. а. в год.

Поскольку спирт легко испаряется, большое количество микротечей, из которых вытекает до 20 мл спирта в сутки, вообще визуально не определяется. Поэтому в категорию «нетекущих» бочек емкостью до 60 и более 60 дал попали также бочки без видимых течей, но обладающие большим количеством микротрещин, в результате чего удельные потери для «нетекущих» бочек этих емкостей оказались несколько завышенными. Нами был проведен специальный опыт, в котором часть однородных по внешнему виду бочек емкостью 60–65 дал помещали в первый ряд в обычный ярус и часть бочек – на стеллаже без давления вышележащих бочек. Бочки находились в одном и том же помещении и в них наливали один и тот же спирт. Среднегодовые потери в первом случае составляли 3,47% а. а., в том числе для «нетекущих» 3,02% а. а., для бочек, хранившихся в стеллаже, – 1,98%, т. е. меньше, чем для «нетекущих» бочек в ярусе, на 53%.

Таким образом, при использовании стеллажного способа хранения бочек с коньячным спиртом можно резко сократить потери спирта от течей и микротечей.

В связи с этим мы обратили внимание, что выдержка виски, бренди и других крепких спиртных напитков в США, Англии и других странах производится на стеллажах.

Выдержка коньячного спирта стеллажным способом экономически очень выгодна.

Расчеты показывают, что в первом ярусе дополнительные потери спирта от давления составляют в среднем не менее 0,8% абсолютного алкоголя (в опыте, приведенном выше, дополнительные потери достигали 1,49%), во втором ярусе – не менее 0,2% абсолютного алкоголя. Эти дополнительные потери «от давления» составляют значительную величину. Например, на Одесском коньячном заводе, по нашим расчетам, они достигают 500 дал а. а. в год.

Даже на существующих заводах стеллажи окупаются примерно за один год. При новом строительстве стеллажи обходятся еще дешевле. Кроме того, за счет строительства стеллажей в шесть и более рядов значительно (не менее чем в 1,5 раза) сократится стоимость капитального строительства на единицу емкости хранилища.

Диффузия

Распределение экстрактивных и летучих компонентов коньячных спиртов и коньяков неодинаково по высоте бочки. Это обусловлено их диффузией при выдержке.

Вальтер [104] наблюдал расслоение коньяка при выдержке. Коньяк, взятый для опыта, тщательно перемешали и после 1 года выдержки произвели анализ. При этом оказалось, что около дна бочки содержание спирта уменьшилось на 0,44–0,59% об., а содержание экстракта увеличилось на 0,16–0,36%. В верхней части бочки наблюдался обратный процесс: увеличение спиртуозности на 0,15–0,39% об., уменьшение экстракта на 0,24–0,44%.

Чтобы доказать, что в этом случае не играет роли экстракция веществ из клепки [104], были поставлены специальные опыты по хранению коньяка в герметически закрытых 5-литровых стеклянных баллонах в течение 2 лет.

При этом оказалось, что в верхних слоях крепость увеличилась от 49,62 до 50,35% об.

Произошло также изменение в содержании ряда летучих компонентов. В верхней части баллона: летучих кислот – 6 мг/100 мл абсолютного спирта, эфиров – 54 мг/100 мл. В нижней части баллона: летучих кислот – 9, а эфиров – 44 мг/100 мл абсолютного спирта.

Сведения о распределении растворенного кислорода, перекисей по высоте бочки, по данным Л. М. Джанполадяна и Ц. Л. Петросян [94], приведены в табл. 5.31. Из табл. 5.31 видно, что перекисей больше в нижней части бочки, а кислорода – в верхней.

Диффузионные процессы несомненно играют значительную роль при созревании коньячных спиртов, но они еще слабо изучены.

При усилении диффузионных процессов простым перемешиванием Х. Г. Барикян удалось существенно ускорить созревание коньячных спиртов.

Изменения состава дубовой клепки при выдержке коньячных спиртов

При выдержке коньячного спирта существенным изменениям подвергается не только спирт, но и дубовая клепка.

Л. М. Джанполадян и Ц. Л. Петросян [94] приводят следующий химический состав наружного и внутреннего слоя клепки коньячной бочки (табл. 5.35).

И. М. Скурихин [100], используя другие методы анализа, также исследовал химический состав внутреннего и наружного слоя клепки из бочки, в которой 30 лет хранили коньячный спирт (табл. 5.36).

5.35. Химический состав клепок бочки

Возраст бочки, годы	Глубина отбора проб с внутренней стороны, мм	Лигнин, %	Целлюлоза, %	Уроновые кислоты, %	Пентозы и пентозаны, %	Дубильные вещества, %	Полифенолы, %	Фуруфурол, мг/л	Перекисное число
37	0-1	13,00	52,02	4,50	21,70	0,64	0,12	следы	20,5
	22-24	17,84	47,12	5,12	21,60	6,10	0,17	0,03	8,9
24	0-1	13,64	57,93	4,19	23,20	0,71	0,13	следы	11,2
	22-24	19,88	55,50	4,28	21,60	5,40	0,14	0,03	7,8

В табл. 5.36 видно, что во внутренних слоях клепки, экстрагированных спиртом, по сравнению с наружными содержится меньше танидов и больше целлюлозы. При выдержке коньячного спирта также наблюдалось извлечение лигнина и гемицеллюлоз. Однако поскольку экстракция танидов более значительна, процентное содержание как лигнина, так и гемицеллюлоз во внутренних слоях осталось примерно таким же, как и в наружных.

5.36. Химический состав 30-летней коньячной клепки, % от массы абсолютно сухой древесины

Место отбора проб	Дубильные вещества	Гемицеллюлоза	Лигнин	Целлюлоза
Внутренний слой толщиной 0-2 мм	0,8	25,9	29,0	43,4
Наружный слой толщиной 0-2 мм	6,2	24,7	29,4	40,6

Как показали И. А. Егоров и Н. Б. Борисова, во внутренних слоях клепки, соприкасающихся со спиртом, по сравнению с наружным слоем резко уменьшается количество ароматических альдегидов.

Микроскопические исследования, проведенные И. М. Скурихиным [100], показывают, что если в наружных слоях клепки (рис. 5.9, б) механические волокна (либриформ) образуют сетку со слабовыраженными границами клеток, то в древесине внутренних слоев, соприкасавшихся со спиртом (рис. 5.9, а), клетки механических волокон четко отделены одна от другой и каждая из них имеет обособленную внешнюю стенку.

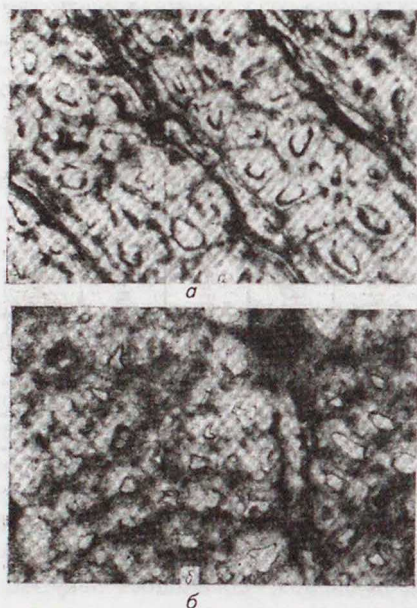


Рис. 5.9. Поперечный срез наружных слоев 30-летней коньячной клепки:

а – соприкасавшийся со спиртом (увеличение в 600 раз); *б* – соприкасавшийся с воздухом (увеличение в 600 раз)

Еще более показательны данные микрохимического анализа. Применяя весьма чувствительную реакцию на лигнин с флороглюцином в соляной кислоте и большое увеличение, мы наблюдали распределение лигнина непосредственно в клеточных стенках древесины. В наружных слоях клепки, соприкасавшихся с воздухом, межклеточное вещество и первичные оболочки клеток везде ярко окрашены (рис. 5.10, *а*). В поверхностных слоях клепки, соприкасавшихся со спиртом, межклеточное вещество окрашивается значительно слабее, а часть его вообще не окрашивается. Поэтому отчетливо видны оставшиеся ярко-окрашенными тонкие полоски первичных оболочек клеток (рис. 5.10, *б*).

Таким образом, было доказано, что лигнин при выдержке извлекается главным образом из межклеточного вещества.

Оставшийся лигнин, процентное содержание которого еще достаточно велико, находится в первичных и во вторичных оболочках клеток, где он защищен массой целлюлозы, и поэтому с трудом поддается извлечению.

И. М. Скурихин и Б. Н. Ефимов [101] исследовали химический состав водно-спиртовых экстрактов наружного и внутреннего слоев 30-летней коньячной клепки. В табл. 5.37 представлены результаты анализа экстракта опилок и пластинок после 12 месяцев выдержки. Из этих данных видно, что из внутренних слоев дубовой клепки, соприкасавшихся

с коньячным спиртом, извлекается в 3–4 раза меньше дубильных веществ, чем из наружных. Сахаров и лигнина извлекается также меньше, но это различие не так велико, как у танидов.

5.37. Химический состав экстрактов кленки

Состав	Слой древесины			
	внутренний		наружный	
	пластинки	опилки	пластинки	опилки
Сухой остаток, г/л	0,84	1,91	2,79	3,98
Таниды				
г/л	0,40	0,96	1,78	2,78
% к сухому остатку	48	50	64	70
Сахара				
г/л	0,06	0,03	0,12	0,07
% к сухому остатку	7	2	4	2
Лигнин				
г/л	0,38	0,92	0,89	1,08
% к сухому остатку	45	48	32	27

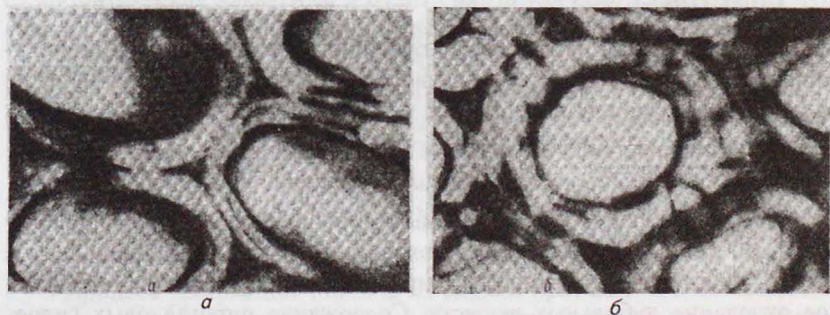


Рис. 5.10. Распределение лигнина в клетках наружных слоев 30-летней коньячной кленки:

а – соприкасавшейся с воздухом (увеличение в 2800 раз); б – соприкасавшейся со спиртом (увеличение в 2800 раз)

В табл. 5.38 приведены результаты исследования химического состава одного и того же коньячного спирта, выдерживавшегося в течение 3 лет в новых и старых, бывших ранее 5 лет под коньячным спиртом, дубовых бочках.

5.38. Состав коньячного спирта, выдержанного в течение трех лет

Бочки	Экстракт, г/л	Дубильные вещества		Лигнин		Ароматические альдегиды	
		г/л	% от экстракта	г/л	% от экстракта	мг/л	отношение к лигнину
Новая	1,027	0,545	53	0,340	33	74	22:100
Старая	0,438	0,136	31	0,136	31	49	36:100

Из данных табл. 5.38 видно, что в старой бочке содержится веществ древесины, и особенно танидов, значительно меньше, чем в новой. В спирте из старой бочки обнаружено лигнина и танидов примерно одинаковое количество, тогда как в спирте из новой бочки дубильных веществ было в 1,6 раза больше, чем лигнина. Содержание веществ типа ароматических альдегидов было выше в спирте из новой бочки, но отношение к лигнину, характеризующее его распад, больше в спирте из старой бочки. На состав и качество коньячного спирта большое влияние оказывает предварительная обработка древесины дуба. Этот вопрос более подробно рассмотрен в главе VI.

Химические превращения при выдержке коньячных спиртов

Сумма сведений о химизме созревания коньячных спиртов, полученных к настоящему времени, позволяет разделить процесс выдержки на три периода, различающихся по некоторым важным химическим и физико-химическим процессам [82].

Выдержка обычных коньячных спиртов примерно до 5 лет

После того как свежеперегнанный коньячный спирт заливают в дубовую бочку, начинается процесс экстракции различных компонентов клепки. Благодаря высокому рН спирта (5,5–5,0) происходит интенсивное окисление дубильных веществ. Содержание пирогалловых гидроксиллов в них снижается до 10–13%. Однако окисленные таниды не теряют (в основной массе) своей растворимости в спирте.

Вследствие экстракции дубильных веществ, уроновых, уксусной и молочной кислот и образования летучих кислот (главным образом уксусной) кислотность спирта возрастает, а рН соответственно снижается (особенно в первый год выдержки).

Под влиянием слабой, но увеличивающейся кислотности, начинается процесс гидролиза гемицеллюлоз. В коньячном спирте появляется ксилоза, арабиноза и глюкоза. Из продуктов гидролиза гемицеллюлоз (из пентоз) образуется фурфурол. Начинается извлечение и распад лигни-

на дубовой древесине с образованием различных веществ, в том числе ароматических альдегидов. В этот период дубильные вещества составляют около 23–35% сухого остатка, редуцирующие сахара – около 18–24%, лигнин – около 28–35%.

Из-за высокого рН спирта этот период характеризуется также интенсивными окислительными реакциями. Кроме того, с самого начала выдержки наблюдаются реакции взаимодействия летучих компонентов с тенденцией к установлению динамического равновесия.

Букет коньячных спиртов характеризуется в этот период слабым ванильным оттенком с сивушными тонами, во вкусе чувствуется некоторая грубость. Спирты имеют светло-желтую окраску.

Выдержка коньячных спиртов примерно от 5 до 10 лет

Экстракция дубильных веществ заметно ослабевает вследствие уменьшения их количества во внутренних слоях клепки и падения градиента концентрации между содержанием танидов в спирте и клепках дубовой бочки. Наряду с этим происходит их дальнейшее окисление. Благодаря более высокой, чем в первом периоде, кислотности интенсивнее протекают процессы извлечения и распада лигнина и гидролиза гемицеллюлоз. В спиртах в заметных количествах появляется фруктоза.

В результате окисления некоторых компонентов лигнина появляются ароматические альдегиды и букет спирта улучшается, начинают чувствоваться сильные ванильно-смолистые и цветочные тона.

Вкус коньячного спирта смягчается, что обусловлено появлением заметных количеств продуктов гидролиза гемицеллюлоз и распада лигнина. Сухой остаток коньячных спиртов этого периода содержит около 25–35% дубильных веществ, 20–30% лигнина и 25–35% сахаров.

Цвет коньячного спирта становится интенсивно желтым вследствие образования заметных количеств продуктов окисления лигнина и танидов.

Период марочных коньячных спиртов – свыше 10 лет

Процесс экстракции танидов из клепки протекает очень медленно. Окисление танидов с образованием спиртонерастворимых продуктов, выпадающих в осадок, начинает преобладать над экстракцией. Ввиду этого содержание танидов при выдержке коньячного спирта не изменяется или начинает уменьшаться (несмотря на концентрирование из-за испарения спирта и воды).

В этот период продолжают процессы извлечения и распада лигнина и гидролиза гемицеллюлоз дубовой клепки. Кроме того, происходит превращение части лигнина как в спиртонерастворимые продукты, выпадающие в осадок, так и в летучие продукты типа ароматических альдегидов, что улучшает букет. Большое значение в этот период имеет концентрирование нелетучих или малолетучих компонентов за счет испарения

этилового спирта и воды. Благодаря этому явлению усиливается эффективность воздействия веществ, обуславливающих букет и вкус коньяка.

Сухой остаток коньячных спиртов в этот период содержит всего 10–15% дубильных веществ и 17–22% лигнина. Основную массу остатка представляют редуцирующие сахара – 51–58%.

Вкус коньячного спирта ввиду присутствия значительных количеств сахаров, окисленных танидов и продуктов распада лигнина становится более полным и гармоничным. Аромат достигает полного развития. В нем чувствуются приятные цветочные тона с ванильным оттенком.

Цвет коньячного спирта становится интенсивно золотисто-желтым.

Общая картина изменений веществ сухого остатка коньячных спиртов, по данным И. М. Скурихина [100], приведена на рис 5.11 и 5.12.

На рис. 5.11 сплошной линией показано изменение содержания (в г/л) основных компонентов экстракта коньячного спирта (лигнина, танидов и редуцирующих сахаров) в зависимости от времени выдержки, а пунктиром – содержание этих же компонентов с учетом испарения.

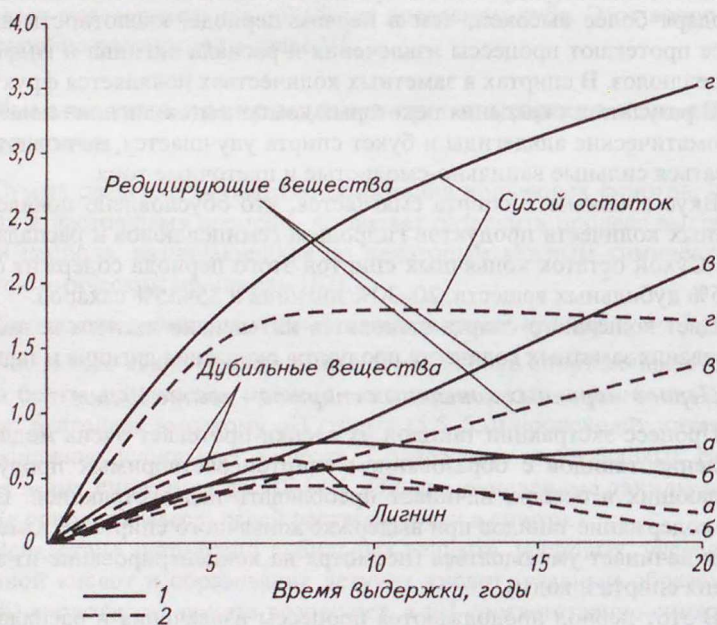


Рис. 5.11. Изменение содержания компонентов экстракта коньячных спиртов при выдержке:

1 – фактически определенное количество; 2 – расчетное количество с учетом испарения

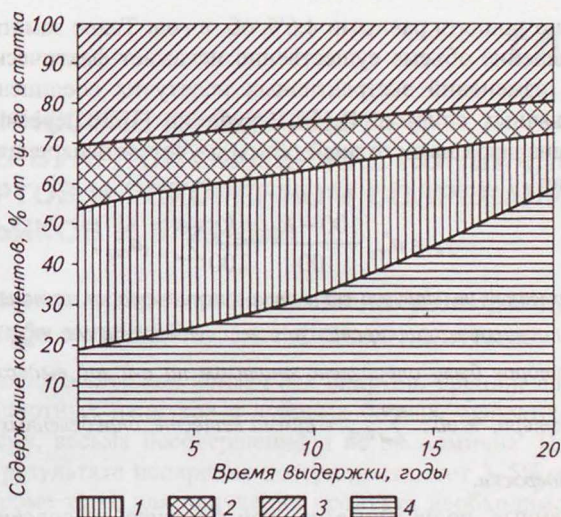


Рис. 5.12. Изменение в составе экстракта коньячных спиртов при выдержке:

1 – дубильные вещества; 2 – неизвестные соединения; 3 – лигнин; 4 – редуцирующие вещества

Более показательным при выдержке является изменение соотношения основных веществ экстракта. В начале выдержки в экстракте преобладают таниды и лигнин, а после 15–20 лет – редуцирующие сахара (рис. 5.12).

Таким образом, зная соотношение танидов, лигнина и редуцирующих сахаров в экстракте, можно определить возраст коньячных спиртов (определение примерного возраста спиртов по данным ИК спектроскопии см. в гл. IV).

Однако более точным и объективным методом определения возраста спиртовых напитков длительной выдержки является определение содержания в них тяжелого изотопа водорода – трития, период полураспада которого равен 12,5 лет. Этот метод, проверенный на ряде образцов виски и бренди известного возраста, дал удовлетворительные результаты [102] и может использоваться для определения возраста спиртов до 30 лет выдержки.

Концентрирование при выдержке. При выдержке коньячного спирта в дубовых бочках происходит постоянное испарение этилового спирта и воды. Величина этих потерь зависит от условий хранения (температуры, относительной влажности и т. д.) и спиртозности. В среднем

потери можно принять равными 4,6% об. в год. Такое заметное и постоянное уменьшение объема существенно искажает фактическую картину химических изменений экстрактивных нелетучих соединений при выдержке коньячных спиртов. И. М. Скурихин [103] пересчитал данные ежегодных анализов на исходный объем с учетом испарения по следующей формуле:

$$y_n = a_{\text{опр}}^n \frac{100 - K}{100} - \frac{K}{100} \sum_{n-1}^{\cdot} a_{\text{опр}}^{\cdot},$$

где y_n – содержание нелетучего вещества в пересчете на первоначальный объем с учетом постоянного испарения за n лет выдержки, г/л; $a_{\text{опр}}^n$ – количество вещества, которое было определено анализом на n -й год выдержки, г/л; K – ежегодные потери, % об.; \sum_{n-1}^{\cdot} – сумма веществ, определенных анализом с 1 по $n-1$ год выдержки.

Хотя данные, полученные по этой формуле, не совсем точны, так как в действительности величина потерь в течение выдержки снижается, они все же дают примерное представление о фактических изменениях при созревании.

Соответствующий пересчет данных по содержанию лигнина, танидов, сахаров и сухого остатка в коньячных спиртах разных лет выдержки при средней величине потерь 4,6% об. в год приведен на рис. 5.11. Эти данные показывают, что все основные компоненты экстракта коньячных спиртов, особенно лигнин и таниды, подвержены значительным превращениям. Их абсолютное содержание, несмотря на постоянную экстракцию, начинает снижаться после 7–8 лет выдержки.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ РЕЗЕРВУАРНОЙ ВЫДЕРЖКЕ КОНЬЯЧНЫХ СПИРТОВ И УСКОРЕННОМ СОЗРЕВАНИИ КОНЬЯКОВ И БРЕНДИ

Ускорение созревания коньячных спиртов, коньяков и подобных спиртных напитков

Технология выдержки коньячных спиртов, бренди, виски, рома и подобных спиртных напитков в дубовых бочках, существующая в настоящее время, весьма несовершенна и не экономична. Известно, что ежегодно в результате испарения потери достигают 3–5% абсолютного алкоголя. Кроме того, для получения продукта необходимого качества требуется длительная выдержка: от 3 до 10 лет и более. Эти и другие недостатки существующей технологии постоянно побуждают многих исследователей к изысканию методов ускорения созревания.

Хотя с точки зрения французского законодательства любые нетрадиционные методы, ускоряющие созревание коньяка, превращают его в крепкоалкогольный напиток, который не может называться коньяком, мы надеемся, что наиболее рациональные методы войдут и в традиционные технологии. С этой точки зрения мы и рассматриваем существующие методы ускорения созревания коньячных спиртов и коньяков и подобных им крепкоалкогольных спиртных напитков.

Все основные способы ускорения созревания коньячных спиртов и подобных им крепкоалкогольных спиртных напитков можно по способу воздействия разделить на три группы: 1) окислительные; 2) экстракционные; 3) физические и термические.

В некоторых случаях предусматривается комбинация двух или даже трех способов.

Окислительные воздействия

Некоторые исследователи вполне обоснованно считали, что созревание коньячных спиртов в бочках связано с окислительными процессами. Поэтому усилением окисления они надеялись ускорить созревание спиртов. Наиболее простой способ – это насыщение спирта кислородом. Дерик в 1908 г. предлагал коньячные спирты, виски и другие подобные спиртные напитки обрабатывать сжатым воздухом. Тара, в которой производилась обработка, должна выдерживать давление в несколько атмосфер. Вокум в 1936 г. предварительно подогревал воздух,

поступающий для насыщения спиртных напитков. Сант-Мартин в 1910 г. предлагает специальный аппарат, который представляет собой камеру, заполненную сжатым воздухом. В камеру с противоположных концов входят две форсунки, через которые в распыленном состоянии подается обрабатываемая жидкость.

Монти в 1905 г. насыщение коньяка воздухом предлагал проводить в охлажденном до -18°C состоянии, по-видимому, исходя из того, что растворимость кислорода при этой температуре будет значительно выше, чем при нормальной. В дальнейшем автор предлагает охлажденные спирты выдерживать в теплом помещении до тех пор, пока не закончится созревание.

А. А. Преображенский и В. И. Нилов в 1951 г. сконструировали аппарат, в котором коньячные спирты и подобные напитки подвергаются воздействию кислорода и водорода, для чего предусмотрены специальные дозаторы. В аппарате имеются также теплообменники для обработки жидкости теплом и холодом.

Из литературных и практических данных давно было известно, что кислород обладает более сильным окислительным действием в виде озона — O_3 . Поэтому вполне естественно, что были сделаны попытки использования озона для ускорения созревания коньяков. Такие опыты были подробно описаны А. И. Терещиным в 1910 г. Беккер для обработки коньяков, водок и т. п. предлагал специальный озонатор мощностью 50 Вт и производительностью 100 л/ч. В одном из патентов ФРГ предлагается воздух перед озонированием пропускать через воду. Багби обработку спиртных напитков озоном предлагает производить в присутствии обугленной древесины. В одном из немецких патентов коньяк и подобные спиртные напитки предлагается обрабатывать воздухом с высоким содержанием окислов азота. Такой воздух получается при пропускании его через вольтову дугу высокого напряжения (10–20 тыс. В). Обработка бренди, виски и других спиртных напитков в паровой фазе совместно с парами аммиака, воздуха или озона описывается в американском патенте.

Как известно, при электролизе воды образуется кислород и водород. Поэтому некоторые авторы предлагали кислород, необходимый для ускорения созревания коньяков, получать непосредственно в самом напитке, применив для этого электролиз. Для этой цели были сконструированы специальные электроды. Эти электроды и диафрагмы между ними пропитывали обмазкой, в состав которой входили труднорастворимые неорганические соли или окислы, способные к окислительно-восстановительным реакциям в присутствии образовавшихся при электролизе водорода и кислорода. Электролиз может производиться как токами высокого напряжения, так и слабым. В последнем случае применяется неполяризованный катод, представляющий собой угольный

электрод, обмазанный двуокисью марганца, и анод из трудноокисляющегося металла, например, золота. Электролиз производится в присутствии веществ, извлекаемых спиртом из древесины. Для этого жидкость до обработки выдерживают в дубовых бочках. В некоторых случаях во время обработки добавляют дубовые стружки.

Электролиз коньяков и подобных напитков может проводиться также и непосредственно в бочке. Для этого катод помещают в бочку через шпунтовое отверстие. Анод закрепляют снаружи бочки. Между электродом и клепкой помещают влажные прокладки из полотна или хлопчатобумажной ткани. Электролиз производится в течение 8–10 дней. Бевен, Кореслайн и Нельсон проводили слабый электролиз спиртных напитков при помощи двух серебряных электродов (разность потенциалов 1,6 В и сила тока 2,3 мА). При этом в жидкость переходило ионизированное серебро, за счет которого, по мнению авторов, и улучшался вкус и букет напитка. Шенк для ускорения созревания коньячных спиртов проводил электролиз спиртных напитков током от 2 до 380 В. А. Т. Самарский предлагает коньячные спирты и вина подвергать электролизу в течение 1–4 мин при напряжении 18000 В. Применение медных электродов способствует переходу в раствор металлического катализатора – меди. Аппаратура для обработки коньяков током высокого напряжения от катушки Румкорфа описывается в одном немецком патенте.

Некоторые предположения по ускоренному созреванию спиртных напитков предусматривают сочетание электролиза с обработкой кислородом или озоном. Так, в некоторых патентах описывается установка для проведения электролиза внутри бочки при одновременном пропускании через жидкость воздуха, или кислорода, или озона. Плотти предлагает сначала жидкость под давлением насыщать кислородом. Затем через нее периодически пропускать электрические разряды. При этом предполагается, что кислород переходит в озон. В результате происходит окисление неприятных примесей, прошедших при перегонке, и улучшается букет напитка.

Известно, что ультразвук может действовать как окисляющее средство, так как в результате кавитации и сильной ионизации в водной среде образуются радикалы OH^- и H^+ .

Действительно, В. Личев успешно применил ультразвук для ускорения созревания коньячных спиртов. Для этой цели была сконструирована специальная установка с кварцевой пластинкой и частотой колебаний 950 кГц. Уже через 3–5 мин обработки наблюдается улучшение вкуса, а через некоторое время и букета. Оптимальное время для обработки свежеперегнанного коньячного спирта – 8 мин, для прошедшего годичную бочковую выдержку – 10 мин. При выдержке обработанных образцов в бутылках качество их улучшалось в течение 6 месяцев и за-

тем стабилизировалось. Бахманн и Вилькинс обработку спиртных напитков ультразвуком предлагают вести в дубовой бочке или в другом сосуде, но с древесиной дуба. Обработка проводится в присутствии воздуха или кислорода. Чешский патент предусматривает перед обработкой ультразвуком экстракцию дубовых стружек в спиртных напитках при температуре 50–80 °С с последующим охлаждением до –20 °С.

Согласно одному американскому патенту ультразвуковую обработку виски, бренди и подобных напитков рекомендуется вести в бочке, наполненной обугленной древесиной. Венк обработку спиртных напитков ультразвуком проводил в присутствии озона. Хороший результат в опытах обработки коньяков ультразвуком получили Яниций, Собковская, Мазур и Павловский.

Циркуляционный аппарат для обработки спиртных напитков ультразвуком описан во французской патенте. Б. А. Протопопов для ультразвуковой обработки спиртных напитков предложил аппарат, в котором предусмотрен отвод образующегося при обработке тепла при помощи специального змеевика.

В целях ускорения созревания коньяка, ликеров, а также вина была предложена обработка их ультрафиолетовым светом. В частности, для этой цели испытывалась кварцевая дуговая лампа. Рейниш облучение спиртных напитков ультрафиолетовыми лучами рекомендует проводить в присутствии небольшого количества перекиси водорода, неорганических или органических перекисей или озонидов. Обрабатывать ультрафиолетовыми лучами рекомендуется также воду, используемую при изготовлении спиртных напитков. Цивиль обработку спиртных напитков ультрафиолетовыми лучами проводит в присутствии 0,5% дубовых опилок и 0,02% перекиси водорода.

А. В. Лыков и Г. А. Максимов сконструировали непрерывно действующий аппарат, в котором коньячные спирты и подобные спиртные напитки подвергаются одновременному воздействию ультрафиолетовых лучей, озона и токов высокой частоты. Для этого жидкость сначала насыщается воздухом и подается на обработку ультрафиолетовыми лучами. При этом из кислорода воздуха образуется озон. При обработке токами высокой частоты напиток подвергается нагреву. В результате коньячный спирт приобретает более интенсивный цвет и более зрелый вкус и букет. Литтл для ускорения созревания спиртных напитков рекомендует вести их обработку инфракрасными лучами при температуре 43–65 °С в обугленных бочках. Для обработки спиртных напитков в бочках лучами разной длины волны предложена специальная аппаратура, представляющая собой стеклянные трубки различного цвета (для избирательного пропускания света), помещаемые в жидкость. Свет в эти трубки направляется при помощи специального зеркала. Ускорение

созревания спиртных напитков происходит также при действии солнечного света, если жидкость поместить в сосуд из стекла или подобного материала, пропускающего солнечные лучи. При этом рекомендуется периодически обновлять воздух над жидкостью.

Первые опыты по радиоактивному облучению коньячных спиртов, коньяков и других спиртных напитков с целью ускорения их созревания проводились еще в 1913 г. А. Д. Лашхи, Т. В. Цецхладзе, Р. Я. Кипиани; а также Т. В. Цецхладзе и Р. Я. Кипиани проводили обработку коньячных спиртов гамма-лучами от источника Co^{60} . При этом качество улучшалось только у молодых коньячных спиртов, тогда как у выдержанных такого эффекта не наблюдалось. Оптимальная доза облучения 400–600 тыс. р. При гамма-облучении увеличивается содержание кислот, альдегидов и ацеталей, уменьшается количество кислорода и ОВ-потенциал.

Бруклин обрабатывал бренди, виски и подобные напитки при температуре 0° или –20 °С быстрыми электронами, имеющими эквивалентную скорость 3–6 млн. В.

Хотя некоторые авторы отмечали улучшение качества коньячных спиртов и коньяков в результате обработки их озоном, гамма-лучами и ультрафиолетовым светом, Яницкий с сотрудниками в 1958 г. показали, что такие воздействия не дают положительного эффекта. Дьемаер отмечает, что обработка спиртов озоном сообщает им неприятный привкус. Этот оттенок можно смягчить добавлением окиси магния, но удалить полностью не представляется возможным. Цивиль отмечает возможность отрицательного действия ультрафиолетовых лучей. Наши опыты по обработке коньячных спиртов озоном [105, 106] показали, что после кратковременного улучшения букета наступало его разрушение. Вкус обработанных образцов изменялся, в нем чувствовалась резкость.

Окислительные процессы необходимы при созревании коньячного спирта. В частности, при окислении дубильных веществ смягчается их вкус, а при окислении пропилфенольных компонентов лигнина по двойной связи в боковой цепи появляются ароматические альдегиды, улучшающие букет коньяка. По-видимому, резкие окислительные воздействия, наблюдающиеся при обработке озоном, не ограничиваются описанными выше превращениями. Озон может окислять ароматические альдегиды типа ванилина дальше – до соответствующих кислот, а таниды – до полного разрушения углеродного скелета. Этим и можно объяснить ухудшение вкуса и букета при подобных обработках. По всей вероятности, воздействие на спирт или коньяк гамма-лучей, электролиза, ультрафиолетового света также вызывает резкое окисление, которое впоследствии может привести к ухудшению качества. Наиболее мягкой обработкой из известных в настоящее время является простое насыщение напитка воздухом или чистым кислородом. Наши опыты [105] подтверждают это.

Для ускорения окислительных реакций при созревании коньяков и подобных напитков предложены различные катализаторы. В частности было испытано применение коллоидного серебра на каолиновом носителе. В одном американском патенте для ускорения созревания крепких напитков рекомендуется добавление коллоидных растворов ряда олигодинамически активных металлов, как, например, платины, иридия, золота, серебра, меди, кадмия, кобальта или никеля. Сандор в качестве катализаторов окисления коньяков и подобных напитков предложил использовать окиси кобальта, церия, ванадия и урана.

Шлихтинг и Кон наблюдали ускорение созревания коньяков при добавлении перекиси водорода, перекиси марганца и угольного порошка (на 100 л коньяка необходимо внести 20 г MnO_2 , 500 г 12%-ной H_2O_2 и 30 г угля).

В патентной и технической литературе описано применение для ускорения созревания коньяков таких катализаторов, как окись свинца, молибден, кремний, медь, никель, титан и др. Тот предлагает обработку окислами металлов (например, меди, никеля и титана) вести не в жидкой, а парообразной фазе. Для этого пары обрабатываемой жидкости при температуре 150–180 °С пропускают через порошок металлов. Обработка алкогольных жидкостей в виде паров древесным углем или обугленными опилками описана в одном из немецких патентов. Херрик предлагает через активированный уголь пропускать только часть паров, образующихся при отгонке спиртных напитков. В другом патенте активированный уголь, через который пропускают напиток, предварительно насыщают воздухом или кислородом.

А. И. Опарин, С. М. Манская предложили для ускорения получения коньяка вносить в него препарат пероксидазы. В дальнейшем С. М. Манская и М. П. Емельянова наблюдали при добавлении препарата пероксидазы ускорение созревания коньяка, сопровождавшееся увеличением содержания ванилина и эфиров. Эти опыты были в дальнейшем подтверждены Е. Н. Валуженич, А. В. Герасимовой, П. К. Картавченко, Ю. С. Чельцовой. Последние отмечают, что благоприятный эффект ускорения созревания увеличивается с повышением величины рН спирта. Ускорение созревания сливовой водки наблюдалось при внесении пероксидазы совместно с сернокислым железом и выдержке при температуре 30 °С в течение 22 дней.

Берингер наблюдал ускорение созревания коньячных спиртов при добавлении ферментных препаратов, полученных из мицелия различных грибов аксомицетов, особенно из аспергиллов и пенициллов. Например, на 1200 л коньячного спирта рекомендуется вносить примерно 1 кг мицелия аспергиллуса.

Аналогичную обработку, но в присутствии небольших количеств пероксидазы предложили Кислинг и Петри.

Эффект ускорения созревания коньячных спиртов и коньяков при внесении различных катализаторов пока не доказан достаточно убедительно. Хотя некоторые авторы отмечали благоприятное влияние препарата пероксидазы, П. Д. Попова не смогла подтвердить этого. Наши опыты по внесению в коньячный спирт препарата пероксидазы [105, 106] выявили несвойственное натуральному коньячному спирту смягчение вкуса. На букет обработка препаратом пероксидазы влияния почти не оказала.

Возможно, что такие противоречивые данные объясняются тем, что не всегда учитывалась величина рН спирта, которая сильно влияет на степень активности препарата, а именно с ее возрастанием активность увеличивается.

Что касается добавления некоторых микроэлементов, то имеющиеся данные довольно противоречивы. Во всяком случае добавление марганца в виде MnO_2 , по нашим данным [105, 106], на ускорение созревания коньячного спирта не повлияло. Однако добавление катализаторов, способных вызвать мягкое окисление танидов и лигнина, представляется перспективным.

Обработка и экстрагирование древесины дуба

Опыты убедительно показали, что в любом случае без участия древесины получить высококачественный коньячный спирт или заметно ускорить его созревание невозможно. Поэтому исследователи пытались ускорить созревание коньячных спиртов, добавляя в них древесину дуба разной степени измельчения и обработки.

Весьма важным обстоятельством является то, что по французским законам о коньяке [107] при *изготовлении коньяка допускается* использование, наряду с сахаром, карамелью и водой, *экстракта дубовых стружек*. Правда, способ приготовления дубового экстракта не оговаривается. Возможно он зависит от производителя. Это вызвало массу разнообразных предложений.

Так, Джекобс для получения коньячных спиртов, по качеству соответствующих коньячному спирту 5-летней выдержки, рекомендовал добавлять в них необработанные дубовые стружки в количестве 1 г/л. Аналогично предложение Рудник. Улучшение качества коньяков при добавлении сырых необработанных стружек наблюдали Джослин и Эмерайн. Пинассо, исходя из того, что при естественной выдержке коньячных спиртов в дубовых бочках наряду с экстракцией происходит испарение некоторых легколетучих компонентов, предложил для ускорения созревания коньячных спиртов применять особой конструкции

скруббер, наполненный дубовыми стружками. Коньячный спирт пропускали через скруббер и одновременно подвергали выпариванию под небольшим вакуумом (от водоструйного насоса). Гибсон предлагает резервуар, в котором выдерживаются спиртные напитки, облицовывать дубовыми досками. Кроме того, внутри резервуара также устанавливают дубовые клетки. Древесину дуба в виде специальных вкладышей можно помещать непосредственно в бутылки и такой напиток продавать с этикеткой «состарено в бутылке».

Многие авторы наблюдали, что при добавлении в коньячный спирт необработанной древесины дуба вкус его становился грубым и резким, а в букете появлялись специфические «дубовые» тона. Предполагалось, что это является результатом недостаточного окисления спиртов. Поэтому возникли предложения, предусматривающие окисление спиртов в присутствии древесины дуба или его компонентов. Так, Эш рекомендует коньяк пропускать через дубовую бочку, заполненную дубовыми стружками и кислородом. Коффер предлагает дубовые стружки, предназначенные для ускоренного получения спиртных напитков, предварительно подвергать окислительной обработке озоном или озонированным воздухом. По мнению автора, при этом предотвращается нежелательная местная концентрация озона.

Другие авторы искали способы устранения нежелательных привкусов путем применения различных предварительных обработок древесины дуба. Так, Филипский для ускорения старения спиртных напитков предлагал обрабатывать дубовую древесину 2–5%-ным водным раствором золы некоторых водорослей.

Л. М. Джанполадян подвергал древесину дуба действию ультразвука в воде и затем выдерживал с коньячным спиртом. В результате спирт получался более экстрактивным и по своим органолептическим качествам был выше образца, полученного с древесиной без обработки. Этот же автор испытывал влияние ультрафиолетовых лучей на древесину. В коньячном спирте, выдержанном с облученной древесиной, по сравнению с образцом, выдержанным с необработанной древесиной, было больше танидов, перекисей и фурфурола.

Валер сравнивал коньячные спирты, выдержанные в необработанных бочках, с выдержанными в обугленных бочках, парафинированных или «старых», т. е. бывших в употреблении. Он приводит аналитические характеристики опытных коньячных спиртов, которые показали, что наиболее интенсивное изменение в химическом составе наблюдалось в спиртах, выдержанных в обугленных бочках. Далее идут спирты, выдержанные в дубовых бочках, затем в старых бочках, бывших в употреблении и, наконец, в парафинированных. Джослин и Эмерайн также выдерживали коньяк в различно обработанных бочках, и в том числе

обработанных кальцинированной содой и водяным паром, гипохлоритом натрия, обугленных или парафинированных. По органолептическим качествам контроль (бочки без обработки) после 1 года выдержки оказался выше опытных образцов. В бочках, обработанных содой, коньяк был грубым и сырым. Обработка гипохлоритом оставляет специфический неприятный привкус, не свойственный коньяку. Коньяк, выдержанный в обугленных бочках, имел мягкий вкус, но с привкусом, характерным для виски. Коньяк, хранившийся в парафинированных бочках, был сырым и имел привкус парафина.

Л. М. Джанполадян и Е. Л. Мнджоян [108] выдерживали коньячный спирт с кусочками дуба, предварительно обработанными по следующим вариантам: а) в токе воздуха при температуре 140 °С; б) в токе CO₂ при температуре 140 °С; в) водой с последующей выдержкой при 140 °С; г) раствором SO₂ с последующей обработкой при температуре 140 °С. В результате лучшим оказался образец коньячного спирта, выдержанный с кусочками дуба, обработанными сернистой кислотой.

Результаты химического анализа коньячных спиртов, полученных после выдержки с обработанными образцами древесины, приведены в табл. 6.1. Как видно из этих данных, в коньячных спиртах, выдержанных с образцами древесины, обработанными сернистой кислотой, наблюдалось увеличение экстракта и фурфурола.

Р. Кребс и Е. Кребс опубликовали ряд патентов, по которым коньячные спирты и подобные напитки получают в результате выдержки с древесиной дуба, предварительно разрушенной микроорганизмами – дрожжами, плесенями, в том числе пенициллиумом. Необходимое разрушение древесины дуба достигалось выдержкой ее при температуре 30–40 °С с эмульсией микроорганизмов, приготовленной на растворе, содержащем соли и активаторы (в том числе гетероауксин). Миллер для старения виски рекомендовал использовать древесину, взятую из бочек, в которых виски до этого выдерживали. Кроме того, созревание по этому способу протекает в присутствии воздуха.

Рейман частично обугленную измельченную древесину предварительно кипятил со спиртом для удаления экстрактивных веществ. Спирты рекомендуется выдерживать на такой древесине при температуре, близкой к температуре кипения. По мнению автора, древесина ускоряет реакции этерификации. И. Нушев и П. Попова рекомендуют получать коньячный спирт ускоренным способом путем внесения 1–1,5% дубовых стружек, предварительно обработанных сначала горячей и холодной водой, затем 4%-ной щелочью при температуре 80 °С в течение 3 ч, в дальнейшем хорошо промытых и высушенных. Э. М. Шприцман предлагает для ускоренного созревания коньячных спиртов опилки древесины дуба обрабатывать сначала 0,5%-ной соляной кислотой 30 мин

при температуре 100–105 °С, а потом 1–2%-ным раствором аммиака, затем древесину выдерживать 10 мин на воздухе и 60 мин при температуре 160–170 °С. Древесину, обработанную указанным способом, помещают в коньяк в количестве 20 г/л и выдерживают в бескислородных условиях при температуре 20–25 °С в течение 7–10 дней. Затем коньяк по отделении его от древесины нагревают до 60 °С в течение 2 ч или выдерживают в герметической таре при минимальном доступе кислорода в течение 20 дней. На Одесском коньячном заводе для ускорения созревания коньяка опилки дуба обрабатывают, в отличие от предложения Э. М. Шприцмана, сначала аммиаком, а затем соляной кислотой [140].

6.1. Результаты химического анализа коньячного спирта после обработки древесины

Вид обработки древесины	Содержание в коньячном спирте						
	г/л				мг/л		
	экстракта	дубильных веществ	полифенолов	редуцирующих сахаров	фурфузола	альдегидов	ацеталей
Обработка сернистой кислотой и последующее нагревание	7,41	1,84	1,07	0,58	6,0	292,1	49,9
Обработка водой и последующее нагревание	2,83	1,11	0,83	0,17	1,6	278,0	34,1
Нагревание в токе воздуха	2,82	0,82	0,80	0,21	1,6	205,9	33,0

Г. Г. Агабальянц описал аппарат для ускоренного получения коньячного спирта. Аппарат основан на принципе теплообменника, где стенками служат коньячные клепки, взятые лучше всего из выдержанных бочек. С одной стороны клепок подается коньячный спирт, а с другой – кислород. Предполагается, что кислород диффундирует через толщу клепки в спирт и участвует в окислительных реакциях. Периодически (1 раз в 3–4 недели) аппарат резко охлаждают, для чего в нем предусмотрены змеевики для холодной и теплой воды. Коньячный спирт выдерживают при температуре 23–24 °С.

Имеется большая группа предложений, основанных на применении термически обработанных кусочков или клепок древесины дуба.

Вишневецкий для выдержки бренди и подобных спиртных напитков использовал дубовые клепки толщиной до 2 дюймов (5 см), обугленных на открытом пламени. По другим патентам, обугленные клепки можно помещать в виде клепок в бочках или в виде решеток в резервуар, в котором, кроме того, предусмотрены выносные теплообменники. Имеются

предложения, по которым обугленные кусочки толщиной до 1/4 дюйма (6 мм) помещают в стеклянные сосуды в специальном вкладыше.

Николь для ускорения созревания спиртов предложил скруббер, который заполняют обугленной или необугленной древесиной дуба (или их смесью) в виде кусочков размером от 1/4 до 1/8 дюйма (от 6,4 до 8,2 мм). Кроме того, в специальной колонке предусмотрено насыщение жидкости воздухом или другим газом. Созревание протекает при температуре 16–60 °С. По патенту Баркера, спиртные напитки насыщают и выдерживают с активированным углем при температуре 90 °С и затем при 40–45 °С, далее жидкость выдерживают при температуре 40–50 °С в течение 6 ч с древесиной дуба, которая предварительно прогревалась при температуре 250–270 °С в течение 3 ч.

Л. М. Джанполадян и Е. Л. Мнджоян исследовали химические изменения, происходящие при нагревании дубовой древесины в токе воздуха или углекислоты [108]. Для этого дубовые кубики 1,5×1,5×1,5 см нагревали при температуре 140 °С в течение 45 ч.

Результаты анализа древесины приведены в табл. 6.2.

Нагревание дуба в токе воздуха при сравнительно умеренной температуре привело к значительным изменениям состава древесины: уменьшилось количество гемицеллюлоз, пентозанов, увеличилось количество лигнина, полиуроновых кислот.

6.2. Химический анализ древесины дуба после термической обработки (в %)

Номер образца	Вид обработки древесины	Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы	Пентозаны	Полиуроновые кислоты	Редуцирующие сахара	Зола
1	Без обработки	43,05	20,81	12,64	19,02	4,44	0,36	0,23
2	Нагревание в токе воздуха	42,35	21,45	10,89	18,42	4,80	0,31	0,24
3	Нагревание в токе углекислоты	42,80	20,23	12,52	19,00	4,40	0,46	0,23

В токе углекислоты состав древесины изменялся незначительно. Это показывает, что кислород воздуха активно воздействует на древесину, а углекислота предотвращает реакции превращений. Полученные образцы древесины затем 40 ч настаивали с коньячным спиртом.

Бесцветный коньячный спирт с испытуемыми образцами быстро окрашивался и получал вкус и букет коньяка. По органолептическим свойствам наиболее удачным оказался второй образец, в котором был

хорошо выражен букет и вкус выдержанного коньяка. В первом образце ощущался вкус молодого дуба, горечь. Третий образец был лучше, но был ближе к необработанному дубу, чем ко второму образцу. Результаты химического анализа приведены в табл. 6.3.

6.3. Химический состав коньячного спирта после выдержки с древесиной

Номер образца	Вид обработки древесины	Экстракт	Дубильные вещества	Полифенолы	Редуцирующие сахара	Вещества типа сахарозы	Фурфурол	Альдегиды	Ацетали
		содержание в коньячном спирте							
		г/л		мг/л					
1	Без обработки	4,23	1,83	0,52	0,41	0,66	1,21	255,2	56,6
2	Нагревание в токе воздуха	2,82	0,82	0,80	0,21	0,28	1,62	205,9	33,0
3	Нагревание в токе углекислоты	2,61	1,05	0,55	0,14	0,23	1,22	266,4	66,0

Нагревание древесины привело к уменьшению растворимого экстракта, сахаров и дубильных веществ; при доступе воздуха образовались полифенолы и фурфурол. Углекислота снизила образование этих соединений и способствовала образованию альдегидов и ацеталей.

Результаты этих опытов были использованы при разработке одного из вариантов резервуарной выдержки коньячных спиртов (метод Арм-НИИ ВВ и П), который рассмотрен ниже.

В. Личев, в отличие от Л. М. Джанполадяна и Е. Л. Мнджояна, проводил термическую обработку древесины при температуре 140 °С с перерывом. Через 24 ч обработки древесину 2 ч вымачивали в горячей воде, сушили и снова обрабатывали 30 ч при температуре 140 °С. Древесина, обработанная подобным образом, с успехом использовалась для ускорения созревания сливовой ракии.

На производстве новые бочки для выдержки коньячного спирта часто обрабатывают щелочами или кислотами или тем и другим. В связи с этим нас заинтересовал вопрос, какие изменения происходят при обработке древесины дуба различными щелочами и кислотами. С этой целью опилки и кусочки дуба (10×10×80 мм) обрабатывали в течение 6 ч 1%-ной соляной кислотой или 1%-ным едким натром при температуре 25, 45 и 80 °С. После обработки часть растворов отделяли от древесины и определяли в них содержание сухого остатка, лигнина, танидов и сахаров. Результаты анализов растворов после обработки приведены в табл. 6.4.

6.4. Состав растворов щелочей и кислот после обработки ими древесины (в г/л)

Обработка древесины 1%-ными растворами	Сухой остаток	Таниды	Сахара	Лигнин
HCl при температуре:				
25 °С				
опилки	7,69	4,57	0,13	2,99
кусочки	0,64	0,47	0,06	0,11
80 °С				
опилки	20,81	17,01	0,23	3,57
NaOH при температуре:				
25 °С				
опилки	30,25	24,29	0,12	5,84
80° С				
опилки	31,29	24,98	0,16	6,15
кусочки	4,56	3,39	0,13	1,04

Химический состав опилок до обработки и после нее (содержание целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз и дубильных веществ) приведен в табл. 6.5.

6.5. Химический состав опилок дуба, обработанных кислотами и щелочами (в % от абсолютно сухой древесины)

Схема обработки	Дубиль- ные ве- щества	Цел- люлоза	Лиг- нин	Гемицеллю- лозы (пенто- заны + уроно- вые кислоты)	Потеря массы в % от ис- ходной
Контроль (без обработки)	7,6	37,9	31,1	23,4	—
1%-ным раствором HCl при температуре, °С:					
25	1,9	39,8	32,9	25,4	6,3
45	1,9	40,7	32,1	25,3	6,5
80	0,8	47,0	35,0	17,2	19,0
1%-ным раствором NaOH при температуре, °С:					
25	0,3	49,2	28,1	22,4	22,4
45	0,3	49,1	27,6	23,0	22,6
80	0,3	51,8	29,2	18,7	23,4

Химический состав поверхностного слоя кусочков древесины толщиной 2 мм, снятого специально сконструированной для этой цели микроциркулярной пилой, дававшей опилки диаметром 0,5–1,0 мм, приведен в табл. 6.6.

**6.6. Химический состав поверхностного слоя кусочков дуба
толщиной до 2,0 мм (в % от абсолютно сухой древесины)**

Схема обработки	Дубильные вещества	Целлюлоза	Лигнин	Гемипеллюлозы
Контроль (без обработки)	7,6	37,9	31,1	23,4
Обработка при температуре 25 °С				
1%-ным NaOH	4,3	42,0	29,6	22,8
1%-ным HCl	6,9	38,5	31,5	24,0

Как видно из табл. 6.5 и 6.6, при обработке из-за перехода в раствор значительного количества дубильных веществ в древесине повышается процентное содержание остальных компонентов, особенно целлюлозы.

Микроскопическое исследование древесины с применением микрохимических реакций показало, что при обработке древесины дуба щелочами или кислотами при температуре 80 °С по сравнению с обработкой при температуре 25 °С или контролем (без обработки) происходит резкое изменение структуры клеточных стенок. Оболочки клеток были изрезаны поперечными трещинами. Структура клеток и распределение лигнина в клеточных стенках древесины дуба, обработанной слабыми растворами щелочей при температуре до 25 °С, были примерно такими же, как у внутреннего слоя клепки из 30-летней коньячной бочки [109].

Для выяснения влияния режимов предварительной обработки древесины дуба на состав и качество коньячных спиртов опилки и кусочки дуба, обработанные щелочью или кислотой при разной температуре, выдерживали с 65% об. спиртом при температуре 25 °С в течение 4,5 месяцев (древесину после обработки реактивами промывали несколько раз водой и высушивали при температуре не выше 45 °С). На 1 л спирта брали 20 г опилок или кусочки с общей поверхностью 200 см². Содержание экстракта (сухого остатка), танидов, лигнина и сахаров в опытных спиртах приведено в табл. 6.7.

Этот опыт частично повторили в других условиях обработки древесины и выдержки спиртов. Древесину обрабатывали 0,075 н растворами HCl (0,27%-ными) и NaOH (0,30%-ными). Обработанную древесину выдерживали в 60% об. спирте с pH 4,0 при температуре 25 °С в течение 6 месяцев. Результаты анализа приведены в работе [109].

Из данных табл. 6.7 видно, что характер реактива, примененного для предварительной обработки древесины, существенно влияет на состав спиртов. В опытах с кислотной обработкой абсолютное содержание экстрактивных компонентов – сахаров, лигнина и особенно танидов – было выше, чем в опытах с обработкой древесины щелочью. Это объяс-

няется меньшим извлечением экстрактивных веществ при кислотной обработке, чем при щелочной, когда особенно интенсивно извлекаются дубильные вещества. В опытах с щелочной обработкой их относительное содержание, как правило, ниже, чем в спиртах, выдержанных на древесине после кислотной обработки. Процентное содержание лигнина выше в опытах с щелочной обработкой.

6.7. Состав опытных спиртов

Состав спиртов	Контроль	Древесина, обработанная в течение 6 ч 1%-ными растворами					
		HCl при температуре, °C			NaOH при температуре, °C		
		25	45	80	25	45	80
Экстракт, в г/л							
кусочки	1,71	1,39	1,35	1,69	1,38	1,11	1,39
опилки	2,08	1,40	1,39	1,02	0,67	0,61	0,87
Таниды							
в г/л							
кусочки	1,11	0,76	0,73	0,60	0,78	0,63	0,61
опилки	1,38	0,89	0,90	0,48	0,39	0,35	0,29
в % к экстракту							
кусочки	65	55	54	36	57	57	44
опилки	66	65	65	47	58	58	33
Сахара							
в г/л							
кусочки	0,10	0,08	0,09	0,16	0,06	0,05	0,07
опилки	0,06	0,06	0,05	0,06	0,03	0,02	0,03
в % к экстракту							
кусочки	6	6	7	9	4	5	5
опилки	3	4	4	6	4	3	3
Лигнин							
в г/л							
кусочки	0,50	0,52	0,53	0,91	0,54	0,43	0,71
опилки	0,57	0,47	0,45	0,50	0,25	0,24	0,55
в % к экстракту							
кусочки	29	39	39	55	39	38	51
опилки	31	31	31	47	38	39	64

Прослежено влияние температуры предварительной обработки древесины. В опытах с древесиной, обработанной при температуре 25 и 45 °C, из опилок и кусочков дуба извлекается при последующей выдержке меньше экстрактивных веществ, чем в контроле. При обработке при температуре 80 °C, независимо от природы реактива, экстрактивных ве-

ществ извлекается больше, чем при низкой температуре. Это увеличение происходит за счет лигнина, который при высокотемпературной обработке древесины частично переходит в спирторастворимую форму.

Абсолютное содержание ароматических альдегидов в опытах с кусочками дуба выше, чем при выдержке спирта с опилками [110]. Это обусловлено тем, что при обработке опилок часть альдегидов удалялась с реактивами, а при выдержке спирта с кусочками ароматические альдегиды извлекались из более глубоких слоев, не затронутых или малозатронутых при обработке. При обработке кислотой их оказалось больше, чем при обработке щелочами, вследствие более интенсивного извлечения веществ. Величина рН при щелочной обработке выше, по-видимому, из-за трудности отмывки от древесины (особенно от опилок) остатков щелочи.

Во всех случаях образцы с кусочками древесины получили более высокую дегустационную оценку, чем из опытов с опилками.

Наиболее высокую дегустационную оценку получил образец, выдержанный с кусочками дуба, обработанными 0,075 н NaOH при температуре 25 °С, затем с кусочками, обработанными щелочью или кислотой при температуре 80 °С. Спирты, выдержанные на опилках, обработанных щелочью, были с «пустым» вкусом. Во всех вариантах при обработке кислотой и в опыте с кусочками, обработанными щелочью при 80 °С, чувствовалась специфическая горечь во вкусе.

При выдержке спирта с опилками дуба или с кусочками, обработанными при температуре 45–80 °С щелочами и кислотами, в спиртах было большое количество водонерастворимых продуктов распада лигнина.

При ополаскивании бокалов этими спиртами на стенках появлялся легкий опал. Меньше всего его было при обработке кусочков дуба щелочью при температуре 25 °С.

В табл. 6.8 приведены результаты анализа коньячных спиртов, выдержанных с древесиной в течение четырех месяцев при 25 °С, по содержанию водонерастворимого лигнина, определенному упариванием образца на водяной бане в колбе Вюрца до удаления спирта и доведением водой до объема, содержащего 1,0 г/л общего лигнина.

Содержание водонерастворимого лигнина в производственных коньячных спиртах бочковой выдержки в среднем равно 36%. (Как показали специальные опыты, данные анализа зависят от условий выпаривания спирта и концентрации общего лигнина в подготовленном для анализа растворе. Например, при понижении концентрации общего лигнина до 0,5 г/л и применении вакуума количество водонерастворимого лигнина в коньячных спиртах почти в 2 раза меньше. Поэтому сравнительные определения нужно проводить при строго стандартных условиях).

6.8. Содержание водонерастворимого лигнина

Образцы	Содержание водонерастворимого лигнина, % к общему лигнину	Образцы	Содержание водонерастворимого лигнина, % к общему лигнину
Контроль (без обработки)		HCl	
кусочки	40	при 25 °С	
опилки	45	кусочки	50
Образцы, обработанные в течение 6 ч 1%-ными растворами NaOH		опилки	55
		при 80 °С	
		кусочки	79
		опилки	85
кусочки	39	Слои 30-летней коньячной клепки	
опилки	50		
при 80 °С		внутренний	40
кусочки	75	наружный	39
опилки	80		

Как видно из табл. 6.8, содержание водонерастворимого лигнина значительно в образцах, выдержанных с древесиной, предварительно обработанной при высоких температурах (80 °С и выше). Это можно объяснить деактивацией лигнина. Как отмечают М. И. Чудаков и С. И. Сухановский [111], при кислотном гидролизе древесины происходят полимеризационные и конденсационные процессы, в результате которых лигнин превращается в инертный продукт, лишенный функциональных групп; щелочи в этом отношении менее эффективны. В этом случае большое влияние оказывает температура обработки. Деактивация лигнина щелочами, как отмечается в обзоре Д. В. Тищенко [112], наступает при температуре выше 50 °С.

Наши данные (табл. 6.8) тоже подтверждают факт деактивации лигнина при относительно высокой температуре.

Содержание водонерастворимого лигнина в опилках заметно выше, чем в кусочках. Это объясняется тем, что из опилок при предварительной обработке извлекается наиболее низкомолекулярная, менее деактивированная часть лигнина, а при последующей выдержке со спиртом извлекается более высокомолекулярная часть, содержащая водонерастворимую фракцию. По этой же причине содержание ароматических альдегидов в опытах с опилками значительно ниже, чем в контроле или опытах с кусочками.

Исследования показали, что для получения коньячного спирта необходимого состава и качества нельзя применять опилки дуба любой степени обработки, а также кусочки (клепки), обработанные при вы-

соких температурах щелочами или кислотами. Для этих целей можно применять только кусочки (кленки) дуба, обработанные щелочами при сравнительно низкой температуре (25 °С и ниже).

Для уточнения параметров обработки древесины дуба слабыми растворами щелочей и соды, в том числе изучения влияния концентрации, гидромодуля, продолжительности и температуры мелкие (10×10×100 мм) стандартные кусочки дуба, разрезанные вдоль волокон древесины, обрабатывали растворами NaOH, KOH, NH₄OH или соды (Na₂CO₃) при 0; 10 или 25 °С в течение 1; 2 или 10 суток. Затем отмывали остатки щелочи водой. Принимали следующие значения модуля: 1:2,5 (минимальный), 1:5 и 1:10 и испытывали щелочи и соду концентраций: 0,25, 0,075 и 0,025 н, что соответствовало 1; 0,3 и 0,1%-ному раствору NaOH; 1,4, 0,42 и 0,14%-ному раствору KOH; 0,41, 0,13 и 0,04%-ному раствору аммиака и 1,32, 0,40 и 0,13%-ному раствору соды. Кроме того, чтобы сравнить действие щелочей и соды в зависимости от весовых (массовых) концентраций, испытывали 1%-ные растворы KOH, NH₄OH и соды. В каждом варианте опыта использовали 13 кусочков древесины дуба, общая площадь которых составила 546 см².

Мы определили глубину проникновения растворов щелочей в тангенциальном и радиальном направлениях. Ранее было установлено, что скорость проницаемости слабых растворов щелочей в обоих случаях одинаковая. Для определения кусочки дуба разрезали поперек волокон на расстоянии 5 см от края.

Дубильные вещества представляют собой соединения кислотного характера, поэтому они при обработке древесины нейтрализуют растворы щелочей и соды.

Для выяснения скорости нейтрализации дубильных веществ щелочами и содой при обработке проводили потенциометрическое титрование в начале и конце каждого опыта, в случае применения KOH и NaOH – до pH 7,0, аммиака – до pH 5,1, соды – до pH 3,9.

Поскольку экстракция танидов при прочих равных условия зависит от поверхности кусочков, для сравнения данные опытов пересчитывали на условную поверхность 1 см². На оси абсцисс (рис. 6.1) отложены величины проницаемости (в мм) и количество нейтрализовавшихся танидов в м-экв/см².

Как видно из рис. 6.1, природа щелочи при одной и той же нормальности практически не влияет на проницаемость в древесину, скорость извлечения и нейтрализации дубильных веществ. Однако при увеличении нормальности возрастает глубина проникновения щелочи в древесину и количество извлеченных нейтрализовавшихся дубильных веществ.

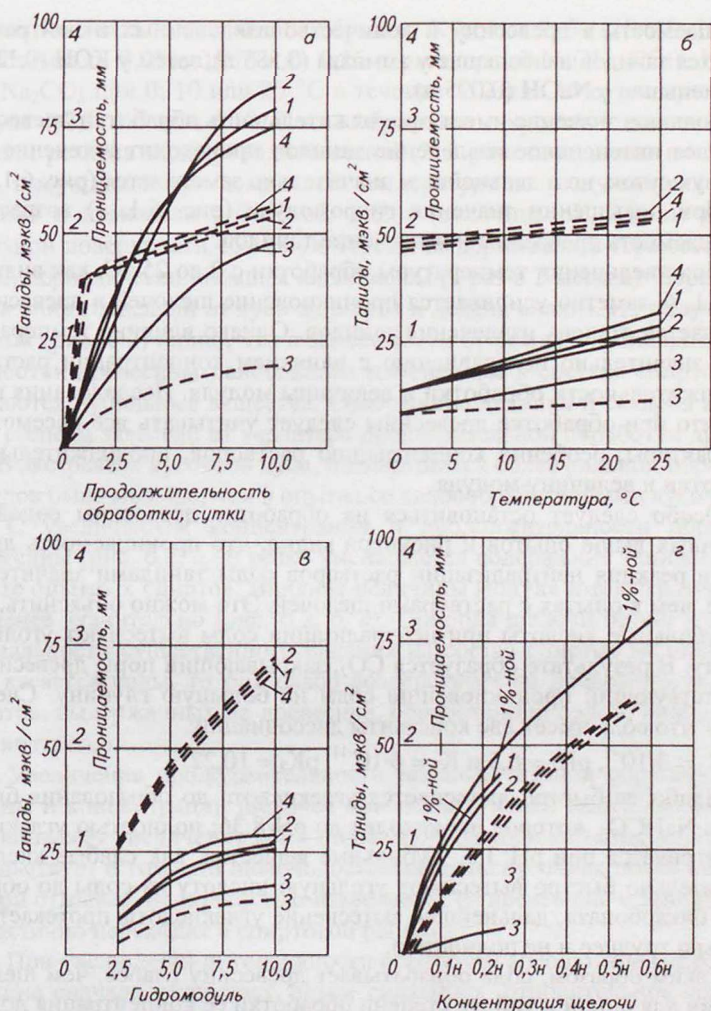


Рис. 6.1. Влияние условий обработки на проницаемость и количество нейтрализовавшихся танидов в зависимости от природы щелочных растворов:

————— — проницаемость щелочи в древесину; - - - - - — количество нейтрализовавшихся танидов; 1 — NaOH; 2 — KOH; 3 — Na₂CO₃; 4 — NH₄OH.

Поскольку при одной и той же массовой (весовой) концентрации нормальность щелочей разная, интенсивность обработки зависит от природы щелочи. При испытании 1%-ных растворов щелочей (рис. 6.1, г)

проницаемость в древесину и количество извлеченных и нейтрализованных танидов наибольшие у аммиака (0,585 н), затем у КОН (0,179 н), и наименьшие у NaOH (0,075 н).

Большое значение имеет продолжительность обработки древесины. Наиболее интенсивное извлечение танидов происходит в течение первых двух суток, но в дальнейшем значительно замедляется (рис. 6.1, а).

При повышении значения гидромодуля (рис. 6.1, в) возрастают проницаемость древесины и извлечение танидов.

При увеличении температуры обработки с 0 до 25 °С, как видно из рис. 6.1, б, заметно усиливается проникновение щелочей в древесину и повышается степень извлечения танидов. Однако влияние температуры менее значительно по сравнению с влиянием концентрации раствора, продолжительности обработки и величины модуля. Исследования показали, что при обработке древесины следует учитывать все рассмотренные факторы, особенно концентрацию растворов, продолжительность обработки и величину модуля.

Особо следует остановиться на обработке древесины содой. Из описанных выше опытов и рисунков видно, что проницаемость древесины и реакция нейтрализации растворов соды танидами значительно слабее, чем в опытах с растворами щелочей. Это можно объяснить, тем, что дубильные кислоты при нейтрализации соды вытесняют угольную кислоту. В результате образуется CO_2 , закрывающий поры древесины и препятствующий проникновению соды на большую глубину. Следует учесть, что сода имеет две константы диссоциации:

$$K_1 = 3 \cdot 10^{-7}, \text{p}K_1 = 6,5 \text{ и } K_2 = 6 \cdot 10^{-11}, \text{p}K_2 = 10,22.$$

Наиболее быстро вытесняется уголекислота до образования бикарбоната NaHCO_3 , которое происходит до pH 8,36; полностью уголекислота вытесняется при pH 3,9. Дубильные вещества, как слабые кислоты, сравнительно быстро вытесняют угольную кислоту из соды до образования бикарбоната, дальнейшее вытеснение уголекислоты протекает значительно труднее и не полностью.

Таким образом, сода обрабатывает древесину слабее, чем щелочи, поэтому для одной и той же степени обработки ее концентрация должна быть в несколько раз выше, чем при обработке щелочами. Но, изменяя параметры обработки щелочами, можно получать древесину с любыми свойствами, что очень важно для производства. Если необходимы экстрактивные спирты, то можно применить более слабую обработку, для получения спирта с минимальным содержанием танидов выбирают более сильную обработку.

Зависимость состава и качества коньячных спиртов от таких параметров предварительной обработки древесины, как температура, концентрация реактива, продолжительность обработки и величина гидро-

модуля, выясняли следующим образом. Кусочки дуба (10×10×100 мм) обрабатывали 0,025; 0,075 или 0,25 н растворами NaOH, KOH, NH₄OH или Na₂CO₃ при 0; 10 или 25 °С в течение 1; 2 или 10 суток при гидромодуле 1:2,5; 1:5 или 1:10. После обработки с кусочков тщательно отмывали реактив водопроводной водой (2–3 раза настаивали по 1–2 суток), высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и помещали в 70% об. спирт (величина рН 4,0) из расчета удельной поверхности 150 см²/л. Пробы выдерживали в термостате при 25 °С, периодически насыщая кислородом (1 раз в 2 месяца). Через 6 месяцев спирт отделяли от кусочков дуба и делали анализ. Из полученных данных (рис. 6.2) видно, что в зависимости от режима предварительной обработки древесины наибольшим изменением в составе спиртов подвергаются дубильные вещества. Содержание лигнина и сахаров в меньшей степени зависело от характера предварительной обработки древесины. В экстрактах кусочков дуба, подвергшихся более сильной обработке, танидов было меньше, чем в опытах со слабообработанными кусочками.

С увеличением концентрации и продолжительности обработки древесины (рис. 6.2, а, з) резко уменьшается содержание танидов в экстракте опытных спиртов. Влияние величины модуля и температуры было менее значительно (рис. 6.2, б, в). Природа щелочи одной и той же нормальности существенного влияния на состав спиртов не оказывает. Что касается соды, то она слабо воздействует на древесину, и состав спиртов, выдержанных на древесине, обработанной содой, приближается к контролю.

Увеличение продолжительности предварительной обработки древесины и концентрации щелочей при последующей выдержке со спиртом вызывает увеличение рН и степени окисленности танидов. Это свидетельствует о том, что щелочь, оставшаяся на кусочках после обработки при отмывке, не полностью извлекается из древесины и при выдержке частично переходит в спиртовой раствор.

При увеличении интенсивности обработки абсолютное содержание лигнина сначала возрастает, затем снижается; относительное содержание лигнина возрастает. Например, содержание лигнина в контроле (без обработки) равно 29% от сухого остатка, при слабых обработках (при 0 °С или 0,025 н растворами, или в течение суток, или при модуле 1:2,5) оно возрастало до 33–34%, а при сильной обработке (10 суток) – до 48,5%. Отношение ароматических альдегидов к лигнину колебалось от 0,9:100 до 1,5:100. Абсолютное содержание сахаров при увеличении интенсивности обработки уменьшается. Однако относительное их содержание в экстракте примерно одинаково (5–6%).

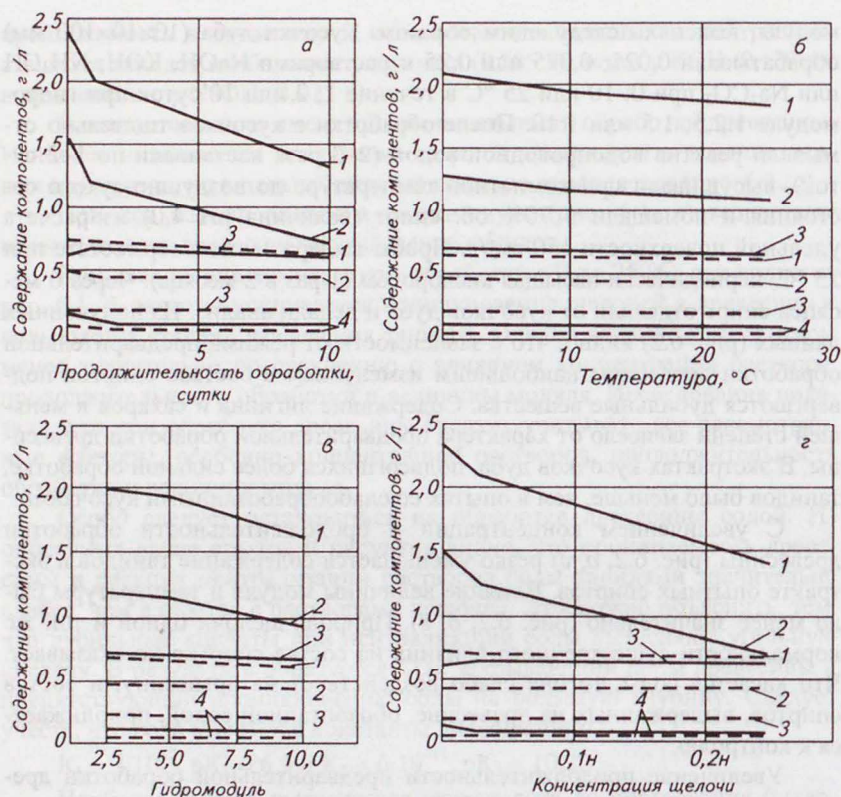


Рис. 6.2. Влияние условий предварительной обработки древесины дуба на состав опытных спиртов:

— рейки дубовые, залитые коньячным спиртом в первый раз;
 - - - - - то же, во второй раз; 1 – экстракт; 2 – таниды; 3 – лигнин; 4 – сахара.

Варианты с обработанной древесиной дуба обладали более гармоничным букетом и вкусом, чем контроль. Однако между различными вариантами обработок древесины также была замечена разница.

В тех случаях, когда древесина подвергалась слабой обработке (например, при концентрации 0,025 н, или модуле 1:2,5, или в течение суток), экстракты получались значительно грубее по вкусу, чем при сильных обработках древесины.

Грубость вкуса связана с высоким содержанием в экстрактах танидов.

Таким образом, для уменьшения содержания танидов и улучшения качества спиртов необходимо при предварительной обработке древеси-

ны применять щелочи концентраций 0,075–0,25 н, модуль не ниже 1:5 и продолжительность не меньше двух суток.

Влияние характера предварительной обработки древесины на состав спиртов при повторном использовании древесины выявляли путем выдержки кусочков дуба после первого залива (древесину высушивали при комнатной температуре) в спирте крепостью 60% об. с рН 4,0. Опыт проводили при тех же условиях в течение 6 месяцев. В опытных спиртах определяли содержание сухого остатка, лигнина, танидов, сахаров, ароматических альдегидов, рН и степень окисленности.

Результаты показаны на рис. 6.2 пунктирной линией.

При вторичной заливке экстракция компонентов из древесины дуба происходит медленнее за счет более глубоких слоев, не подвергшихся или мало подвергшихся предварительной обработке. Общее количество экстрактивных веществ в этом случае примерно в 2 раза меньше, чем в спиртах первой заливки.

Из полученных данных видно, что при повторном использовании древесины режим предварительной обработки влияет на состав и качество спиртов меньше, чем при первом. Абсолютное содержание лигнина и сахаров почти не зависит от характера обработки. Наиболее значительно изменяется содержание дубильных веществ. В образцах, выдержанных с древесиной, предварительно сильно обработанной, например, в течение 10 суток или при модуле 1:10, танидов было заметно меньше, чем в образцах со слабообработанной древесиной или в контроле.

В связи с тем что при повторной заливке древесины использован более слабый спирт (60, а не 70% об.), относительное содержание танидов и сахаров было немного выше, чем при первой заливке, так как при понижении крепости лигнин извлекается слабее.

Величина рН образцов второй серии заметно ниже, чем в первой, так как оставшаяся после обработки щелочь была извлечена при первой заливке. Однако в образце, выдержанном с древесиной, обработанной более концентрированной 0,25 н щелочью, величина рН значительно выше, чем в остальных образцах (как и при первой заливке). Это свидетельствует о том, что концентрированная щелочь отмывается от древесины труднее. Степень окисленности танидов образцов второй заливки выше, чем первой. Это позволяет сделать вывод о том, что при повторном использовании древесины извлекаются таниды, частично окисленные остатками щелочи.

Абсолютное содержание ароматических альдегидов в спиртах вторичной заливки меньше, а отношение их к лигнину в 2–3 раза больше, чем в первой заливке. Это объясняется извлечением низкомолекулярного лигнина и ароматических альдегидов при вторичной заливке из более глубоких слоев, не подвергшихся или мало подвергшихся обработке. Действительно, при обработке древесины часть низкомолекулярного

лигнина, который при распаде дает ароматические альдегиды, удаляется вместе с реактивами. При первичной заливке извлекается более высокомолекулярный лигнин из поверхностных слоев древесины. Однако в результате экстракции компонентов древесины частично разрушается структура клеточной ткани, и последующее извлечение идет из глубоко расположенных слоев, мало затронутых обработкой.

При использовании щелочей для обработки древесины часть реактивов невозможно удалить при промывке водой перед помещением ее в спирт, поэтому величина рН опытных спиртов выше, чем контрольных. В связи с этим остатки щелочи нейтрализовали после обработки слабыми (0,075 н) растворами кислот – соляной, серной или уксусной. Для этого кусочки древесины дуба (10×10×100 мм) обрабатывали 0,075 н раствором NaOH 1 или 3 раза по 2 суток при 10 °С и модуле 1:5 и промывали 1 раз водой. Затем кусочки настаивали с 0,075 н растворами кислот при этих же условиях 2 суток, дважды промывали водой и высушивали на воздухе. Обработанные кусочки помещали в 60% об. спирт с рН 4,0 из расчета удельной поверхности 150 см²/л. Образцы выдерживали в условиях, описанных выше. Через 6 месяцев образцы подвергали анализу, результаты которого представлены в табл. 6.9.

Из данных табл. 6.9 видно, что в образцах, выдержанных с нейтральной древесиной, содержание экстрактивных веществ значительно выше, чем в опытах с древесиной, обработанной только щелочью. Это увеличение произошло за счет танидов, что можно объяснить разрушением в результате кислотного гидролиза структуры клеточных тканей и ослаблением структурно-анатомических препятствий к экстракции компонентов древесины. Механизм этого явления еще недостаточно ясен, хотя зависимость экстракции от степени обработки наблюдается. В качестве примера можно привести наши расчеты [113].

Состав и органолептические показатели спиртов, выдержанных с древесиной, дополнительно обработанной кислотой, близки к контрольным, т. е. данным по спиртам, выдержанным на необработанной древесине. Таким образом, дополнительная обработка кислотой снимает эффект обработки щелочью. При этом имеет некоторое значение природа кислоты: уксусная кислота оставляет характерный «острый» тон в букете, соляная и серная дают в этом отношении лучшие результаты. Ухудшение вкуса у спиртов с древесиной, обработанной кислотой, можно объяснить также уменьшением степени окисленности танидов. Были поставлены опыты по обработке древесины кислотой перед щелочной обработкой, но они также показали, что качество спиртов, выдерживаемых с такой древесиной, по сравнению с древесиной щелочной обработки при низких температурах, также заметно ухудшается.

6.9. Состав опытных спиртов

Обработка 0,075 н NaOH при 10 °С и гидромодуле 1:5	Последующая обработка при 10 °С и гидромодуле 1:5 1 раз в течение 2 суток 0,75 н кислотой	Сухой остаток, г/л	Лигнин		Сахара	
			г/л	% к сухому остатку	г/л	% к сухому остатку
1 раз в течение двух суток	–	1,43	0,50	35	0,11	8
	HCl	2,06	0,57	28	0,17	8
	H ₂ SO ₄	1,99	0,57	29	0,14	7
	CH ₃ COOH	1,64	0,51	31	0,11	7
3 раза по двое суток	–	1,41	0,53	38	0,09	6
	HCl	1,93	0,68	35	0,11	6
	H ₂ SO ₄	1,84	0,60	34	0,11	6
	CH ₃ COOH	1,57	0,51	33	0,09	6
Контроль (без обработки)		1,98	0,55	28	0,16	8

Продолжение таблицы 6.9

Обработка 0,075 н NaOH при 10 °С и гидромодуле 1:5	Таниды		Ароматические альдегиды		Пирогалловые гидроксилы, мг/л	рН	Степень окисленности	Органолептическая характеристика (по 8-балльной шкале)	
	г/л	% к сухому остатку	мг/л	отношение к лигнину					
1 раз в течение двух суток	0,82	57	8	1,6:100	68	4,2	8,3	7,4	
	1,32	64	11	1,4:100	172	3,6	13,0	7,3	
	1,28	64	11	1,9:100	162	3,6	12,7	7,3	
	1,02	62	9	1,8:100	116	3,8	11,4	7,2	
3 раза по двое суток	0,79	56	9	1,7:100	58	4,4	7,4	7,5	
	1,14	59	11	1,6:100	159	3,5	14,0	7,4	
	1,13	60	10	1,7:100	149	3,5	13,2	7,4	
	0,97	61	8	1,6:100	110	3,5	11,4	7,3	
Контроль (без обработки)		1,27	64	9	1,6:100	160	3,5	12,5	7,2

Таким образом, из приведенных выше данных следует, что из всех рассмотренных вариантов обработок кислотами и щелочами наилучшие результаты дает предварительная обработка дубовых кусочков слабыми растворами щелочей (0,075–0,25 н) при температуре не выше 25 °С, продолжительности 2–10 суток и модуле не ниже 1:5. Эти результаты

легли в основу разработки одного из методов резервуарной выдержки коньячных спиртов, известного как метод института «Магарач».

Для ускоренного получения коньячного спирта испытывали не только древесину дуба, обработанную тем или иным способом, но и добавляли в спирты некоторые ее компоненты или другие вещества. А. Я. Лапко предлагает пары спирта непосредственно из перегонного куба направлять на дубовые стружки, предварительно обработанные водяным паром. Полученный в результате спирто-водный экстракт добавляли в коньячные спирты для ускорения созревания. Филипский для ускорения созревания коньяка добавляет в него спиртовой (78% об.) экстракт дуба с последующей обработкой желто-оранжевыми лучами.

Жарро и Руссель добавляли в коньячный спирт дубовый экстракт, приготовленный по особой методике. Древесину дуба измельчали и экстрагировали сначала два раза водно-спиртовым раствором, потом водой. Водно-спиртовой раствор концентрируют в вакууме, остаток добавляют к водному экстракту и снова концентрируют перегонкой в вакууме. В другом патенте Жарро предлагает стружки или мелкие кусочки дуба сначала экстрагировать 70%-ным, потом 40%-ным спиртом и затем дистиллированной водой. Все экстракты смешивают под вакуумом при низкой температуре. Полученный порошок экстракта дуба добавляют в коньячные спирты и подобные напитки для ускорения их созревания. Кроме того, Жарро водные экстракты древесины дуба для лучшей сохранности рекомендует подспиртовывать и стерилизовать при 110–120 °С.

Нами совместно с Н. Т. Семененко и В. И. Личевым исследовались порошки «Qvergyl», выпускаемые во Франции фирмой «Charles Jarraud» для ускорения созревания коньячных спиртов. В результате было установлено, что основным компонентом порошков являются дубильные вещества (70–76%). Лигнин составляет всего 19–24% экстракта. В порошках также обнаружено некоторое количество ароматических альдегидов – главным образом, синапового и кониферигового, а также очень небольшие количества ванилина и сиреневого альдегида. При внесении в коньячный спирт порошка «Qvergyl» наблюдалось главным образом улучшение вкуса, букет же изменялся довольно слабо.

Исследование порошков показало, что они были, очевидно, получены до одного из патентов Жарро.

В обзоре И. М. Скурихина [115] и в монографии Л. А. Оганесянца [19] приводится большое количество патентов, связанных с применением разнообразных дубовых экстрактов, улучшающих качество напитка.

Х. Г. Барикян [116] предлагает получать из дубовых стружек гидролизный лигнин путем двухступенчатого 45-минутного гидролиза при температуре 180–185 °С 0,5–0,7%-ной серной кислотой. Этот гидролизный лигнин используется для ускорения созревания коньячных спиртов.

И. Ф. Туманов и Х. Г. Барикян предлагают добавлять в коньячный спирт при температуре 140° С водно-спиртовой экстракт дубовой древесины, получаемый нагреванием смеси при 50 °С, или осадок, выпадающий при гидролизе этого экстракта 5%-ной соляной кислотой.

По способам Х. Г. Барикян [116] в коньячный спирт вносят высокомолекулярный лигнин, вызывающий, по данным Э. М. Шприцмана и нашим, горечь во вкусе. Нами предложен способ получения низкомолекулярной фракции продуктов этанолиза лигнина дуба, основанный на нагревании дубовых опилок в кислой среде с 96% об. спиртом и последующим выделением желаемой фракции экстракцией эфиром или бензолом [117]. В результате в экстракт переходили главным образом ароматические альдегиды, кетоны и эфиры, тогда как высокомолекулярный лигнин, вызывающий горечь, в раствор не переходил. Опыты в полупроизводственных условиях, проведенные нами на Одесском коньячном заводе, показали, что при добавлении этой фракции в дозах от 400 до 800 мг/л к ординарным коньякам 3–5 «звездочек» значительно улучшился их аромат, в результате чего дегустационная оценка возросла на 0,3–0,5 балла. Вкус коньяков не изменился.

В связи с этим нами предложен способ [117], по которому наряду с низкомолекулярной фракцией лигнина в коньячный спирт вносятся также и дубильные вещества.

Для этого опилки помещают в реактор из расчета 100 г на 1 л коньячного спирта, предварительно подкисленного до 1–2% по массе (весу) серной кислотой. Нагрев при температуре около 70° С с периодическим перемешиванием продолжается 2 суток. После охлаждения раствор отделяют от опилок путем декантации и получают концентрат (возможна повторная экстракция опилок подкисленным коньячным спиртом. Полученный концентрат купажируется с первоначальным). Опилки после окончания экстракции промывают дистиллированной водой и воду используют при купаже, предварительно нейтрализовав кислоту. Концентрат подвергается нейтрализации свежегашеной известью до pH 2,0–3,0. При этом на 5 мл концентрата пойдет 2,7–3,6 мл 0,1 н NaOH. Далее концентрат фильтруют и в него добавляют перекись водорода из расчета 0,3–1,0 г/л и выдерживают 1–4 недели. Затем концентрат добавляют в купаж коньяка в количестве 10% объема купажа.

В результате коньяк приобретает мягкий вкус и выраженный ванильный букет.

Имеются предложения использовать для ускорения созревания коньяков смеси аминокислот (в том числе глицина и аланина), вакуум-сусла, ферментированных виноградных выжимок.

Обработка теплом и холодом

Обработка коньячных спиртов и коньяков теплом и холодом с целью ускорения их созревания проводилась давно – с тех пор, как было замечено благоприятное влияние такой обработки на вино.

С. П. Петров еще в 1903 г. описывал известные ему опыты по улучшению вкуса 2–3-годовалых коньяков после их нагревания в герметическом сосуде до 70 °С в течение 1–2 ч.

По другим сообщениям такая обработка должна проводиться периодически через несколько месяцев. Для целей периодического нагревания (до 55 °С) и охлаждения сконструирована ванна с конденсатором для улавливания летучих веществ. Грумбахер предлагает вести термическую обработку спиртов при температуре 60 °С под давлением воздуха до 6 атм (0,6 МН/м²).

В. Личев, К. Петрова, Е. Георгиева отмечают благоприятное влияние тепловой обработки коньячного спирта на его качество. Другие авторы обработку теплом спиртных напитков рекомендуют вести с одновременным перемешиванием, а также под вакуумом для удаления нежелательных веществ. А. В. Короткевич, У. И. Бекирова, Л. М. Бекирова для ускорения созревания коньячных спиртов рекомендуют 2–3-месячную выдержку при температуре 45–60 °С, или 3-месячную на солнечной площадке.

В одном из французских патентов спиртные напитки типа коньяка и бренди рекомендуется нагревать в стеклянной таре с кусочками дуба под солнечными лучами в течение 2 месяцев.

Для ускорения созревания коньячных спиртов применялась также обработка холодом. Так, А. И. Терещин сообщает о благоприятном эффекте охлаждения коньячных водок до минус 80 °С.

Справедливо предполагая, что экстракция компонентов из древесины дуба может увеличиваться при перемешивании, Х. Г. Барикян рекомендует для ускорения созревания коньячных спиртов взбалтывание их с дубовыми стружками. Стружки предварительно обрабатывали в 1–2%-ном растворе соды при температуре 18–20 °С в течение 30–40 мин. Встряхивание дубовых стружек с коньячным спиртом осуществлялось в течение 2–3 дней при 28–30° С.

Выдержка коньячных спиртов в эмалированных резервуарах

При выдержке коньячных спиртов в дубовых бочках происходят большие потери от испарения. Поэтому возникли предложения выдерживать коньячные спирты в эмалированных цистернах с погруженной в

спирт дубовой древесиной. Г. Г. Агабальянц [118] предложил выдерживать коньячный спирт в эмалированных цистернах с предварительно обработанными дубовыми клепками. Клепки обрабатывают сначала горячей водой, потом 1 ч – горячим 1%-ным раствором кальцинированной соды, 1–2 ч – 2%-ным раствором серной кислоты, после чего следует промывка клепок горячей и холодной водой. Клепки собирают в штабеля, как изображено на рис. 6.3, из расчета удельной поверхности 80–90 см²/л и размещают в цистернах, как изображено на рис. 6.4. В верхней части цистерны оставляют воздушную подушку, куда периодически подается кислород. Этот метод выдержки известен как метод Краснодарского политехнического института.

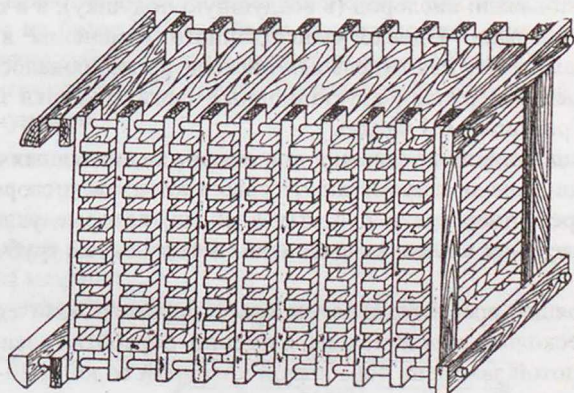


Рис. 6.3. Схема укладки клепки

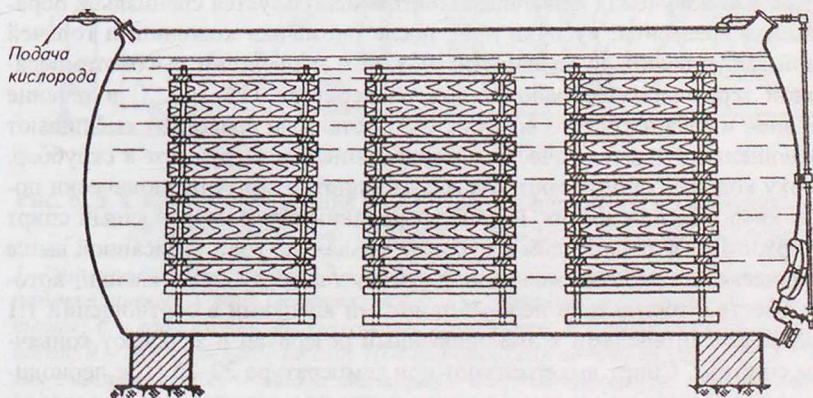


Рис. 6.4. Размещение клепки в цистерне

И. Б. Платонов [119] исследовал изменения химического состава коньячных спиртов при выдержке по этому методу. Им показано, что существенных отличий по содержанию некоторых летучих компонентов при выдержке в цистернах по сравнению с выдержкой в бочках не наблюдалось.

Весьма существенно, что И. Б. Платоновым было доказано, что как при предварительной обработке клепок, так и при выдержке ее с коньячным спиртом изменению подвергается лишь тонкий поверхностный слой – до глубины 2–3 мм.

А. К. Сирбиладзе и Д. П. Николайшвили [120] исследовали кислородный режим при выдержке коньячных спиртов по методу Краснодарского политехнического института. Для этого в одну цистерну они периодически подавали кислород (в воздушную подушку), а в другую кислород не подавали. Однако существенного изменения в величине ОВ-потенциала и r_{H_2} для отдельных цистерн не наблюдалось даже через 18 месяцев выдержки. Дегустационные характеристики также мало отличались (разница в 0,1 балла).

И. Н. Кадейшвили предложил при выдержке коньячных спиртов по методу Краснодарского политехнического института кислород воздуха подавать через отверстия в дубовых клепках, которые укладывают в штабеля. Отверстия в клепках соединены между собой трубчатыми перемычками.

В настоящее время технология Краснодарского политехнического института несколько видоизменена, а именно, обработка клепок горячей содой и кислотой заменена обработкой холодной водой и 20–30-минутной обработкой острым паром [121].

По предложению Л. М. Джанполадяна, Е. Л. Мнджояна и С. И. Зорабяна для получения коньячных спиртов используется специально обработанная древесина: кусочки дуба после промывки холодной и горячей водой высушивают до влажности 10–12% и подвергают высокотемпературной термической обработке при температуре 115–140 °С в течение 3–7 дней в токе нагретого воздуха. Обработанную древесину смешивают в отношении 1:1 с термически необработанной и загружают в скруббер. Сверху колонки пропускают коньячный спирт, а снизу периодически подают кислород или воздух. Полученный таким образом коньячный спирт выдерживают в дальнейшем в дубовых бочках 1,5 года. Описанной выше термической обработке можно подвергать также дубовые клепки, которые вместе с термически необработанными клепками в соотношении 1:1 укладывают штабелями в эмалированный резервуар и заливают коньячным спиртом. Спирт выдерживают при температуре 20–25 °С с периодическим введением в газовую камеру цистерны воздуха или кислорода. Этот метод выдержки известен как метод АрмНИИВВиП [122].

В. И. Нилов и И. М. Скурихин [123] предложили способ ускорения созревания коньячных спиртов в эмалированных цистернах, отличающийся тем, что древесину дуба предварительно обрабатывают слабой щелочью при невысокой температуре. Дальнейшие исследования [110, 124] позволили нам уточнить ряд параметров предварительной обработки дубовой древесины и условий выдержки коньячных спиртов. В настоящее время эта технология известна как технология института «Магарач». Предварительно древесину дуба обрабатывают 0,3–0,6%-ным едким натром или 0,5–1%-ным едким калием при температуре 10–15° С в течение 2–6 суток при гидромодуле не менее 1:5 [110], затем после слива щелочи древесину промывают несколько раз водой.

Учитывая, что спирт проникает при длительной выдержке всего на 8–11 мм и наиболее существенные изменения в дубовой клепке происходят на глубине не более 2–3 мм, было рекомендовано использовать для выдержки тонкие дубовые клепки толщиной около 10 мм [124].

Применение тонкой клепки по сравнению с обычной обладает рядом преимуществ:

- а) тонкие клепки в производстве значительно дешевле;
- б) для загрузки в цистерны их требуется в несколько раз меньше, чем стандартных, для создания одной и той же удельной поверхности;
- в) потери на впитывание при использовании тонких клепок в несколько раз меньше;
- г) улучшается использование емкости цистерн.

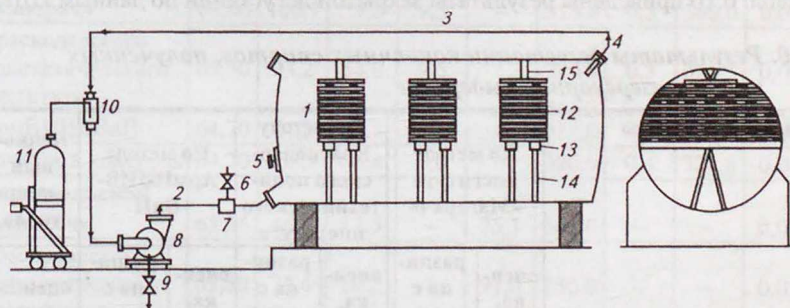


Рис. 6.5. Схема оборудования и размещения древесины в эмалированной цистерне емкостью 1500 дал для выдержки коньячных спиртов:

1 – эмалированная цистерна; 2 – резино-тканевый шланг (нагнетательный); 3 – резино-тканевый шланг (всасывающий); 4 – горловина цистерны; 5 – лаз цистерны; 6 – кран арматуры выпускного отверстия; 7 – воздушный ниппель; 8 – насос; 9 – спускной кран насоса; 10 – форсунка для подачи кислорода; 11 – баллон с кислородом; 12 – тонкие клепки; 13 – опорные брусья; 14 – тонкие клепки, поддерживающие брусья; 15 – тонкие клепки, предупреждающие всплытие уложенных клепок.

Древесина размещается в верхней части цистерны, что облегчает экстракцию веществ из клепки. Клепки размещают на дубовых брусках так, чтобы они возможно меньше перекрывались одна другой. Для предупреждения возможного всплытия или оседания их сверху и снизу подпирают клепками. Способ размещения древесины в цистерне изображен на рис. 6.5.

Цистерну заполняют коньячным спиртом с недоливом 1–2% и в нее 2 раза в год при помощи дозатора подают кислород. При этом осуществляется и перемешивание спирта, что благоприятно отражается на созревании.

Так же как и при других вариантах резервуарной выдержки, кислорода должно содержаться 10–15 мг/л. Оптимальная температура выдержки 20–25 °С.

Оптимальное количество древесины зависит от способа ее обработки, температуры выдержки и размеров ее поверхности и находится в пределах 15–90 см²/л.

В 1961–1962 гг. на Ереванском, Тираспольском и Одесском коньячных заводах были поставлены сравнительные производственные испытания трех вариантов резервуарной выдержки коньячных спиртов, в том числе института «Магарач» (щелочной метод), Краснодарского политехнического института (обычный метод) и АрмНИИВВиП (термический метод). Во всех случаях одновременно закладывали бочковой контроль. В табл. 6.10 приведены результаты закрытой дегустации по данным ЦДК.

6.10. Результаты дегустации коньячных спиртов, полученных при их резервуарной выдержке

Коньячные заводы	По методу института «Магарач»		По методу Краснодарского политехнического института		По методу АрмНИИВВиП		Бочковой контроль
	оценка, балл	разница с контролем	оценка, балл	разница с контролем	оценка, балл	разница с контролем	
Одесский	7,73	+0,45	7,51	+0,23	7,41	+0,13	6,28
Ереванский	7,47	-0,04	7,55	+0,04	7,66	+0,15	7,51
Тираспольский	7,75	+0,28	7,56	+0,09	7,58	+0,11	7,47
Среднее по трем заводам	7,65	+0,23	7,54	+0,12	7,55	+0,13	7,42

Дегустация убедительно показала, что при всех вариантах резервуарной выдержки коньячные спирты обладают более высоким качеством, чем при выдержке в бочках.

Во всех опытных образцах были произведены анализы летучих и экстрактивных компонентов [138], результаты которых приведены в табл. 6.11 и 6.12.

6.11. Результаты анализа исследуемых коньячных спиртов

Завод и метод выдержки	Спирт, % об.	Содержание летучих компонентов, мг/100 мл а. а.							
		летучих кислот	альдегидов	ацеталей	летучих эфиров	высших спиртов	фурфурола	титруемых кислот	метанола, % об.
Одесский									
Исходный спирт	64,85	18,8	19,0	5,5	198,1	231,0	4,6	18,8	0,10
«Магарач»	63,60	47,9	30,1	14,9	161,4	236,1	5,9	120,1	0,08
Краснодарского политехнического института									
АрмНИИВВиП	64,55	73,3	35,6	25,5	181,8	240,2	8,0	122,0	0,08
Бочковый контроль	63,95	99,9	37,8	8,7	205,0	246,1	12,8	125,1	0,08
Ереванский									
Исходный спирт	65,02	46,2	74,4	2,7	–	313,8	0,2	218,6	0,10
«Магарач»	65,00	106,1	59,3	9,5	–	313,8	0,3	348,0	0,08
Краснодарского политехнического института									
АрмНИИВВиП	64,70	74,2	59,5	5,5	–	311,0	0,8	347,8	0,09
Бочковый контроль	64,70	108,1	58,4	4,6	–	320,0	0,4	324,8	0,04
Гираспольский									
«Магарач»	63,35	46,8	12,5	–	75,1	666,6	–	–	0,03
Краснодарского политехнического института									
АрмНИИВВиП	64,40	65,2	17,1	–	71,0	666,0	–	–	0,03
Бочковый контроль	63,45	73,9	14,7	–	85,9	466,6	–	–	0,04

Данные табл. 6.11 показывают, что при резервуарной выдержке коньячных спиртов наблюдается заметное увеличение титруемой и летучей кислотности, альдегидов, ацеталей, эфиров и фурфурола. Спиртуозность как правило, почти не изменяется. Высшие спирты остаются без изменений.

Заметной разницы в содержании летучих компонентов между опытными образцами и бочковым контролем, а также между различными

6.12. Содержание экстрактивных компонентов в исследуемых спиртах

Завод и метод выдержки	Экстракт	Сахар		Лигнин		Таниды		Пирогалловые гидроксилы		pH	Азот	Железо
	г/л	г/л	% от экстракта	г/л	% от экстракта	г/л	% от экстракта	мг/л	% от танидов		мг/л	мг/л
Одесский «Магарач»	1,61	0,05	3	0,61	38	0,95	59	62	6,4	5,5	–	2,8
Краснодарского политехнического института	0,65	0,04	6	0,21	32	0,40	62	38	9,5	4,5	–	1,4
АрмНИИВВиП	0,92	0,05	5	0,21	23	0,66	72	53	8,0	4,2	–	–
Бочковый контроль	0,48	0,03	6	0,17	35	0,28	58	31	11,1	4,3	–	0,97
Тираспольский «Магарач»	1,15	0,11	10	0,37	32	0,67	58	48	7,1	4,4	–	–
Краснодарского политехнического института	0,96	0,17	18	0,26	27	0,53	55	40	7,6	3,0	–	–
АрмНИИВВиП	0,64	0,09	14	0,22	34	0,33	52	18	5,3	3,1	–	–
Бочковый контроль	0,77	0,18	24	0,16	21	0,43	55	23	5,4	3,0	–	–
Ереванский «Магарач»	2,97	0,10	3	–	–	0,73	24	–	–	–	5,6	–
Краснодарского политехнического института	2,50	0,19	8	–	–	0,45	18	–	–	–	9,8	–
АрмНИИВВиП	2,60	0,31	12	–	–	0,48	19	–	–	–	9,4	–
Бочковый контроль	1,62	0,04	2	–	–	0,16	10	–	–	–	5,6	–

вариантами опытов не наблюдалось (отдельные незакономерные отклонения могут быть объяснены некоторыми отличиями в методиках, ошибками в анализах и различным составом исходного спирта).

Кроме того, были проведены анализы спиртов на содержание в них экстрактивных компонентов. В опытных спиртах содержание экстрактивных компонентов (табл. 6.12), как правило, значительно выше (обыч-

но в 1,5–2 раза), чем в бочковом контроле. При этом наибольшее количество их, как видно, наблюдается в коньячных спиртах, выдержанных по методу института «Магарач». Каких-либо закономерных различий в составе экстрактивных веществ в зависимости от метода выдержки установить не удалось.

В настоящее время резервуарная выдержка коньячных спиртов широко внедряется на ряде коньячных заводов стран СНГ.

Коньячные спирты, полученные резервуарными методами, по составу и качеству отличались от бочковых лишь большей степенью созревания. Экстрактивность их как минимум в 1,5 раза выше, чем в бочковых. Тем не менее, резервуарная выдержка разрешена официально только для получения коньячных спиртов, используемых для приготовления ординарных коньяков (не менее 1 года). Лучше всего использовать наиболее щадящую щелочную обработку – метод Института «Магарач», что подтверждается табл. 6.10 и исключает появление ромовых тонов в аромате). Однако на некоторых коньячных заводах все спирты проходят первоначальную кратковременную годовую резервуарную выдержку, которая, как видно из таблицы, обогащает спирт экстрактивными веществами, с последующей выдержкой всей партии в бочках, в том числе для получения марочных коньяков. Учитывая ничтожное поступление новых дубовых бочек на коньячные заводы в СНГ, использование одногодичной резервуарной выдержки для обогащения коньячных спиртов необходимыми экстрактивными веществами дубовой древесины следует считать необходимым и полезным.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ КУПАЖЕ И ОБРАБОТКЕ КОНЬЯКА

Купаж коньяка

Приготовление коньяка, или иначе купаж коньяка, заключается в смешивании в определенных пропорциях коньячных спиртов, спиртованных вод, умягченной воды, сахарного сиропа, колера и иногда старых коньяков, чтобы получить продукт, кондиционный по качеству, а также по содержанию спирта и сахара.

Купаж – важнейшая технологическая операция. При этом важное значение имеет время хранения готового купажа. При хранении происходит гармонизация и «округление» вкуса и, особенно, аромата коньяка (подобно лучшим французским духам, которые поступают в продажу 1–2 года спустя после их изготовления). Пока не ясно, за счет чего это происходит – за счет ли реакций ацетализации, гидратации или агрегации. Кроме того, из-за снижения крепости коньячного спирта при купаже происходит медленное осаждение менее спирторастворимых органических соединений (типа высокомолекулярных энантиковых эфиров, терпенов, гликозидов). Немедленная фильтрация после купажа удаляет часть этих соединений, но основное количество в виде хлопьевидного осадка выпадает в течение 6 мес. в бутылке потребителя. По органолептическим и стабилизационным соображениям рекомендуется после купажа коньяка дать ему отдых: ординарному – не менее 4 месяцев, а марочному – 6–12 месяцев (известны случаи, когда армянский коньяк ждал розлива 2 года). После завершения отдыха для гарантии стабилизации коньяк перед розливом обрабатывают холодом (обычно при минус 10 °С не менее 3–5 дней с холодной фильтрацией при температуре не выше минус 3°) не ранее чем через 4 месяца.

Для купажей марочных коньяков и часто для ординарных коньяков используют смесь спиртов разных лет выдержки, что позволяет создавать стабильные и высокого качества напитки.

Во Франции коньячные спирты разбавляют до необходимой крепости не сразу, а постепенно, иногда в течение нескольких лет. В странах СНГ для этой цели часто используют так называемые *спиртовые воды* (разбавленный водой до 20–25% об. выдержанный коньячный спирт, хранящийся до купажа чаще всего в дубовых бочках).

Кроме того, в США, Франции и ФРГ практикуется добавление колера не во время купажа, а при закладке коньячных спиртов на выдерж-

ку. Поэтому анализ французских и немецких коньячных спиртов показывает, что в них содержится значительное количество карамели [126].

Вода для купажа должна быть предварительно смягчена до 3,5°. Это достигается дистилляцией или обработкой ионообменниками. Колер добавляют во все ординарные и многие марочные коньяки. О процессах, происходящих при его изготовлении, см. главу IV. Э. М. Шприцман предложил вместо сахарного колера использовать препарат окисленных дубильных веществ дуба [127], спектральная характеристика которого, как оказалось, весьма близка к характеристике окраски коньяка.

В тех случаях, когда коньячный спирт, идущий на приготовление коньяка, содержит мало энантовых эфиров, добавление их в купаж улучшает качество коньяков. В. М. Малтабар, Э. М. Шприцман и В. В. Андреев [128] показали, что можно получить коньяки наиболее высокого качества при внесении низкокипящей фракции энантового эфира (127–131°/20 мм. рт. ст.). Это вполне согласуется с данными И. М. Скурихина [129], который установил, что наиболее сильным запахом обладают этиловые эфиры сравнительно низкокипящих жирных кислот (C₆, C₈ и C₁₀). Простой способ получения энантового эфира из осадочных винных дрожжей предложен нами совместно с В. И. Ниловым [130]. По этому методу энантовый эфир выделяется в отстойнике при отгонке спирта из дрожжей.

С сахарным сиропом в коньяк вносят сахарозу. Ее инверсия в коньяке протекает крайне медленно. В очень старых коньяках сахароза не обнаруживается. Для ускорения инверсии сахарозы рекомендуется [131] проводить ее при варке сиропа, добавляя лимонную кислоту (333 г на 100 г сахара). Продукт инверсии имеет сладость в 1,3 раза выше, чем у соответствующего количества сахарозы, что более смягчает вкус коньяка.

Для создания привычной потребителю окраски коньяка в купаж вносят сахарный колер, который готовят из сахарного песка с последующим спиртованием до 40% об. выдержанным коньячным спиртом и хранением 3–12 мес. до использования (во Франции – не менее 3 лет). Добавление колера проводится до достижения цвета, отвечающего заводскому стандарту визуально или после определения аналитических характеристик по методу МОК (см. главу VIII).

Например, Одесский коньячный завод использует следующие стандартные параметры цветности коньяков [132]:

Тип коньяка	Яркость, %	Доминирующая длина волны, нм	Чистота, %
Ординарный	63–61	575,0±0,1	73–74
Группа KB	56–60	575,0–576,8	70,0–74,0
Группа KBVK	53–55	576,0–576,5	74,0–77,0
Группа KC	49–55	576,5–577,0	77,0–78,0

На других коньячных заводах могут быть и другие эталоны цветности.

Если необходимо, то купаж обрабатывают холодом и затем ставят на отдых повторно в течение 3–6 месяцев и даже до года для марочных коньяков. Во время отдыха происходит ассимиляция спирта, улучшение (округление) букета и вкуса коньяка. В связи с пониженной крепостью окислительные процессы в коньяке идут более интенсивно, чем в коньячном спирте.

Купаж коньяка, особенно марочного, весьма сложное дело. Для купажа ординарного коньяка обычно используют 1–3 типичных коньячных спиртов, делают из них несколько лабораторных купажей, дегустируют и по результатам дегустации создают производственный купаж. Основное требование – *средний* возраст ординарного коньяка должен быть отвечающим марке напитка. С марочными коньяками сложнее – он должен быть не только типичным для данной марки, но средний возраст входящих в купаж коньяков должен быть *не менее* заявленного на этикетке. Примерно такое же положение с коньяками во Франции. Завышение заявленного возраста коньяка, по-видимому, на некоторых фирмах существует, но экспериментально проверить это невозможно. Подбор спиртов по типу требует много времени – известен случай, когда на Ереванском коньячном заводе ушел год на подготовку одного купажа для марочного коньяка, а одна французская фирма сделала 250 вариантов купажа, чтобы выбрать оптимальный. В результате химический состав купажей марочного коньяка может значительно различаться. В гл. II мы уже отмечали, что даже на одном предприятии в зависимости от сезона состав летучих компонентов свежеперегнанных коньячных спиртов варьирует весьма сильно (табл. 2.2). В дальнейшем при выдержке, как показано в гл. V, из-за испарения этанола происходит концентрирование летучих компонентов без серьезных нарушений исходных соотношений между ними.

Что касается труднолетучих и нелетучих компонентов, экстрагируемых из дубовой клепки, то их состав и количество (см. гл. IV) зависит от состояния клепки (старая или новая), спиртуозности коньячного спирта и многих других трудноучитываемых факторов. В результате химический состав даже однотипных коньяков одного производителя или группы производителей может сильно различаться, что видно из данных J.-L. Puech, P. Rabier, M.-C. Segur, A. Bertrand [133], исследовавших 17 образцов V.S.O.P. арманьяка (тип V.S.O.P. примерно эквивалентен русскому коньяку типа КВВК).

Сравнение табл. 7.1 и 7.2 показывает, что экстракт варьирует менее значительно, чем ароматические альдегиды, и прямой зависимости между ними не существует [133]. Хотя соотношение между ванилином и сиреневым альдегидом, равное примерно 1:2 для французских коньяков, явно

существует, как и такое же соотношение между ванилиновой и сиреневой кислотами (в среднем 0,49 и 0,92 мг/л соответственно). Лигниновый комплекс, согласно исследованиям J.-L. Puech с сотрудниками, составляет в арманьяках V.S.O.P. в среднем 1% от общих полифенолов напитка, ароматические альдегиды – в среднем 1,56% лигнинового комплекса, свободная эллаговая кислота – в среднем 9,52% общих полифенолов. Обращает внимание то, что образец №12 содержит мало ванилина – 0,18 мг/л и соответственно – сиреневого альдегида (0,26 мг/л). Наряду с низким содержанием лигнинового комплекса (74 мг/л) это свидетельствует о том, что спирты для этого образца выдерживались в основном в старых бочках, истощившихся и бедных лигнином и полифенолами. Обращает внимание, что в образце №12, при среднем в арманьяках V.S.O.P. содержании фурфурола 5,0 мг/л, его обнаружено только 2,3 мг/л, т. е. меньше пороговой концентрации, влияющей на аромат. Оксиметилфурфурола найдено, наоборот, – 44,6 мг/л при среднем содержании 15,95 мг/л.

7.1. Состав некоторых компонентов экстракта арманьяка V.S.O.P., мг/л

Образец	Экстракт	Метоксины	Лигнокомплекс	Общие фенолы	Эллаговые танины
1	6050	24,70	254	216	21,01
2	8135	10,70	203	139	18,23
3	6907	50,00	515	472	68,01
4	7207	31,00	319	276	16,38
5	5382	16,70	172	132	12,36
6	6565	38,00	391	302	8,65
7	2300	45,00	463	276	3,71
8	6687	49,30	405	506	127,62
9	8150	11,60	119	190	5,56
10	9340	34,00	350	336	13,29
11	7395	25,00	257	387	93,63
12	7502	7,20	74	108	11,43
13	8517	19,00	196	235	20,39
14	1507	24,40	251	253	20,09
15	8900	18,00	185	168	8,65
16	8080	14,40	148	202	22,25
17	8137	8,80	91	151	8,65
Среднее	6868,4	25,10	258,6	357	28,28

7.2. Ароматические альдегиды арманьяка V.S.O.P., мг/л

Образец	Ванилин	Сиреневый альдегид	Кониферило- вый альдегид	Синаповый альдегид
1	1,21	2,55	1,51	1,71
2	0,92	1,58	0,59	0,73
3	0,63	1,59	0,46	0,76
4	1,30	2,09	0,65	0,28
5	0,44	0,97	0,49	0,71
6	0,99	2,18	0,66	0,48
7	1,96	4,32	2,28	2,82
8	1,28	2,86	1,64	2,45
9	0,37	0,60	0,15	0,11
10	1,76	3,40	1,38	0,92
11	1,13	1,83	0,76	1,11
12	0,18	0,26	0,42	0,06
13	0,39	0,84	0,22	0,23
14	1,20	2,20	0,91	0,92
15	0,54	0,81	0,30	0,25
16	0,17	0,42	0,20	0,12
17	0,36	0,66	0,41	0,49
Среднее	0,87	1,72	0,77	0,80

7.3. Химические показатели марочных коньяков «Бастيون»

Показатель	Тип КВ	Тип КВВК	Тип КС	Тип ОС
Приведенный экстракт, г/л	0,8±0,2	1,0±0,3	1,2±0,2	1,4±0,2
Титруемая кислотность, г/л	0,2±0,1	0,3±0,1	0,3±0,1	0,3±0,1
Летучая кислотность, г/л	0,4±0,1	0,4±0,1	0,5±0,1	0,5±0,1
Полифенолы, г/л	0,4±0,1	0,5±0,1	0,6±0,1	0,7±0,1
Ванилин, мг/л	1,0±0,2	1,2±0,1	1,4±0,1	1,6±0,1
Сиреневый альдегид, мг/л	3,0±0,5	3,2±0,5	3,6±0,6	4,0±0,6
Уксусный альдегид мг/100 мл а. а.	20±5	20±5	20±5	20±5
Уксусно-этиловый эфир, мг/100 мл а. а.	70±30	70±30	70±30	70±30
Метанол, мг/100 мл а. а.	50±20	50±20	50±20	50±20
Высшие спирты, мг/100 мл а. а.	450±100	450±100	450±100	450±100
Эфиры к-т С ₈ , С ₁₀ , С ₁₂ , мг/100 мл а. а.	7±2	7±2	7±2	7±2
Бутанол-2, мг/100 мл а. а.	<5	<5	<5	<5

Хотя колебания состава образцов весьма значительны, это не отражается заметно на их общей органолептической характеристике. Повидимому происходит своеобразная вкусовая компенсация одних соединений другими. В марочных коньяках на вкус начинают заметно влиять

летучие вещества, концентрация которых в спиртах заметно увеличивается из-за испарения этанола при хранении в бочках. Тем не менее на коньячных заводах с устойчивой технологией получают 90% коньяков постоянного состава. Примером может служить коньяк «Бастион», состав которого приведен в таблице 7.3.

Подобные данные могут быть полезны при составлении первоначального купажа коньяка, например, для замены спирта с более высоким содержанием ароматических альдегидов, как вытекало из опытов Пуэша (см. табл. 7.1 и 7.2). Купаж «Бастиона» проходит обязательную химическую проверку по всем важнейшим показателям перед розливом коньяка, что оказалось весьма целесообразно.

Обработка коньяка

Коньяки – относительно стойкие напитки. Однако в них при длительном хранении, особенно зимой, наблюдаются помутнение и выпадение осадков.

Л. М. Джанполадян и Р. С. Джаназян обнаружили осадки в ряде старых армянских, грузинских и французских коньяков. Осадки обнаружены нами в молдавских и грузинских коньяках.

О составе осадков, образующихся в крепких спиртных напитках, в том числе и в коньяках, имеются различные сведения. Браус и сотрудники [135] сообщают, что осадок, выпадающий в бутылочном виски, представляет собой β -D-глюкозид ситостерола.

Вальтер [136] считает, что в водках и ликерах осадки выпадают за счет терпенов, эфирных и сивушных масел. Имеются указания, что помутнение коньяков связано с использованием жесткой воды (свыше 2,5°), содержащей много солей, карамели, солей металлов. По данным Н. Т. Семененко [137], в осадках, выпавших в коньяках, содержатся вещества с метоксильными группами (до 3% об. навески). Это подтверждает, что в осадках содержатся продукты распада лигнина.

Нами совместно с Н. В. Назаровой обследовались обычные коньяки три, четыре и пять «звездочек» Тбилисского, Тираспольского и Одесского коньячных заводов (по три купажа каждой марки) и ряд марочных коньяков для определения величины мутности. Определение проводилось на нефелометре НФМ в кювете с зеленым светофильтром. Сначала снимали абсолютную мутность* коньяка без предварительной подготовки, потом эту же пробу коньяка отфильтровывали до минимальной постоянной мутности и снова определяли абсолютную мутность.

* При измерении на НФМ любая жидкость имеет определенную величину мутности. Например, дистиллированная вода дает $M = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

По разности между анализом обычного и отфильтрованного коньяка находили величину относительной мутности. Результаты анализа приведены в табл. 7.4.

Обследование показало, что при величине относительной мутности до $0,10 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ коньяки, как правило, не имеют осадков и могут считаться прозрачными. При большем значении относительной мутности коньяки имели осадки хлопьевидного характера.

Из табл. 7.4 видно, что среди обычных коньяков наибольшей прозрачностью, как правило, обладали коньяки Тираспольского завода, затем Одесского. Наименьшей прозрачностью характеризовались коньяки Тбилисского коньячного завода. При этом наибольшей мутностью обладали коньяки «Четыре звездочки». Марочные коньяки, как правило, были более прозрачными, чем обычные. Это обстоятельство в значительной мере можно объяснить повышенной крепостью марочных коньяков (43% об. и выше), которая препятствует выпадению в осадок неустойчивых соединений. Характерным примером может служить коньяк «Ереван» крепостью 57% об.

7.4. Величина относительной мутности коньяков

Коньяк	Крепость, % об.	Завод, фирма	Относительная мутность, 10^{-3} см^{-1}	
			готовый коньяк	после 6 месяцев хранения при 4–5 °С
«Три звездочки»	40	Тираспольский	0,05	0,32
«Четыре звездочки»	41	»	0,23	0,66
«Пять звездочек»	42	»	0,06	0,39
«Три звездочки»	40	Тбилисский	0,15	0,98
«Четыре звездочки»	41	»	0,33	1,16
«Пять звездочек»	42	»	0,16	1,17
«Три звездочки»	40	Одесский	0,05	0,59
«Четыре звездочки»	41	»	0,53	1,03
«Пять звездочек»	42	»	0,10	0,28
«Одесса»	43	»	0,15	0,91
«Украина»	43	»	0,13	0,85
«Молдова»	43	Тираспольский	0,12	0,59
«Нистру»	43	»	0,11	1,60
«Ереван»	57	Ереванский	0,00	0,26
«Енисели»	43	Тбилисский	0,09	0,52
«Юбилейный»	43	»	0,07	0,46
«Мартель»	42	Мартель, Франция	0,02	0,42

Для определения стабильности коньяков при хранении в неблагоприятных условиях все исследуемые образцы отфильтровывали до минимальной постоянной мутности и хранили при температуре 4–5 °С в течение 6 месяцев. По истечении контрольного срока в коньяках определяли относительную мутность (см. табл. 7.4). Из этих данных видно, что ни один из образцов коньяка не выдержал контрольного срока хранения. Все они дали осадки, при этом у ординарных коньяков наибольшая мутность, как правило, наблюдалась в коньяках Тбилисского завода, затем Одесского и Тираспольского заводов.

В связи с образованием осадков коньяки перед розливом необходимо обработать. Большинство приемов обработки коньяка заимствовано из виноделия, в том числе оклейка желатином, рыбьим клеем, яичным белком и бентонитом.

Л. М. Джанполадян и М. Н. Аджемян в 1956 г. изучали оклейку коньяков различными оклеивающими средствами, в том числе желатином, рыбьим клеем и яичным белком. Они выяснили, что оклеивающие дозы одних и тех же веществ для коньяка обычно в несколько раз меньше, чем для вина. Большие дозы клея могут вызвать переоклейку. Наиболее легко дает переоклейку желатин, затем рыбий клей. Только при внесении яичного белка переоклейки практически не наблюдается. При оклейке происходит заметное уменьшение экстракта, главным образом за счет дубильных веществ и зольных элементов. Содержание летучих компонентов, спирта, железа и меди изменяется незначительно. Оклейка уменьшает цветность коньяка, причем это происходит не за счет колера, вводимого в купаж, а из-за удаления компонентов древесины, перешедших в коньяк при выдержке.

Поскольку желатин реагирует в первую очередь с высокомолекулярными дубильными веществами, а в коньячном спирте высокомолекулярными танидами являются наиболее высокоокисленные, то И. М. Скурихин [113] считает, что оклеивать коньяки из выдержанных коньячных спиртов нежелательно, так как при этом будут осаждаться окисленные таниды, благоприятно влияющие на вкус и цвет коньяка. В. М. Малтабар и сотрудники подтвердили это, экспериментально показав, что более окисленные дубильные вещества сильнее взаимодействуют с желатином и рыбьим клеем, чем менее окисленные. Н. Т. Семенов также наблюдал уменьшение количества общего азота при дробном осаждении дубильных веществ желатином, что объясняется удалением в первую очередь танидов, обладающих большой молекулярной массой.

Уменьшение окраски коньяков наблюдалось после оклейки желатином, в несколько меньшей степени – при обработке рыбьим клеем и очень незначительно – бентонитом.

При обработке коньяков рыбьим клеем и особенно желатином наблюдалось также некоторое ухудшение аромата коньяка. Имеется сообщение о том, что ароматические альдегиды связываются с белками, поэтому было логично предположить, что ухудшение аромата при оклейке коньяка белками (желатином и рыбьим клеем) обусловлено частичным связыванием их с ароматическими альдегидами типа ванилина. Исследования, проведенные по нашему совету Н. Т. Семененко [138], показали, что как в модельных опытах с растворами ванилина, так и при обработке производственных коньяков содержание ванилина заметно (до 5–8%) снижалось в результате оклейки желатином, несколько меньше (2–4%) – при обработке рыбьим клеем, и только бентонит не реагировал с ароматическими альдегидами. Это согласуется с данными табл. 7.5.

Из всех способов обработки коньяка, применявшихся в стране до сих пор, наименьший ущерб качеству приносила только обработка коньяка бентонитом.

Исследования, проведенные нами совместно с Н. Т. Семененко [134], показали, что применяемая в настоящее время обработка коньяка различными оклеивающими средствами не предотвращает образования мутнений.

7.5. Изменение содержания ароматических альдегидов при оклейке коньяка

Коньяк	Ароматические альдегиды, мг/л						
	до оклейки	после оклейки					
		желатином	% снижения	рыбьим клеем	% снижения	бентонитом	% снижения
«Три звездочки»	39	36	8	38	3	39	0
«Четыре звездочки»	45	42	7	43	4	45	0
«Пять звездочек»	50	47	6	49	2	50	0

В одном из опытов производственный купаж коньяка «Пять звездочек» делили на четыре части – три обрабатывали соответственно бентонитом, желатином или рыбьим клеем с последующей фильтрацией, а одну только фильтровали. Затем проверяли стабильность коньяка выдержкой при температуре 4,5 °С в течение 6 суток, после чего их снова нагревали и определяли абсолютную и относительную мутность. Результаты опытов приведены в табл. 7.6.

7.6. Влияние способа обработки купажа на мутность коньяка

Способ обработки	Мутность коньяка, 10^{-3} см^{-1}	
	абсолютная	относительная
Рыбий клей + фильтрация	0,7	0,5
Желатин + фильтрация	1,1	0,9
Бентонит + фильтрация	1,0	0,8
Фильтрация	0,9	0,7
Контроль ¹	0,2	

¹ Прозрачный коньяк без контрольной выдержки, отфильтрованный до минимальной постоянной мутности.

Из этих данных видно, что относительная мутность всех опытных коньяков была в 5–9 раз больше допустимой ($0,1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$).

На некоторых коньячных фирмах Франции применяют обработку коньяков холодом, но режимы ее запатентованы и держатся в секрете. Наши предварительные опыты показали большую ее эффективность для предотвращения помутнения коньяков. Необходимо было найти такие режимы обработки, которые гарантировали бы отсутствие помутнений.

Для этого обычные коньяки (три, четыре и пять «звездочек») Тираспольского завода обрабатывали холодом при 0, –5, –10, –15 и –20 °С в течение 1, 2, 3, 5, 10 суток и проверяли количество веществ, выпадающих в осадок. От каждой партии коньяка после обработки отбирали 50 мл коньяка (образец) и пропускали его при температуре от 0 до –2 °С через фильтр Гуча с измельченной бумагой до получения прозрачного фильтрата. Осадок на фильтре растворяли в 2–3 приема 10 мл спиртаректификата, переводя раствор в колбу емкостью 50 мл, доводили водой до метки и определяли мутность раствора.

Из полученных данных (рис. 7.1) видно, что при увеличении продолжительности или понижении температуры обработки количество веществ, выпадающих в осадок, увеличивается. При этом оба параметра взаимосвязаны – чтобы добиться выпадения одного и того же количества веществ, можно либо увеличить длительность обработки, либо понизить температуру. Так, для коньяка «Пять звездочек» обработка при температуре –10 °С в течение 10 суток по эффективности равна обработке при –20 °С за 2 суток (см. рис. 7.1). Однако выпадение в осадок протекает интенсивнее в первые 4–5 суток.

Поскольку при обработке коньяков холодом выпал осадок, нас интересовало, за счет каких веществ это происходит и как отражается обработка на химическом составе и качестве коньяка. Для этого коньяк «Три звездочки» крепостью 40% об. обрабатывали при –15, –10 и –20 °С в течение 2 или 10 суток с последующей фильтрацией при –1 °С. В свя-

зи с тем что выпускаемые у нас коньяки заметно отличаются по спиртуозности и рН, были поставлены дополнительные опыты по обработке коньяка крепостью 55 и 30% об.

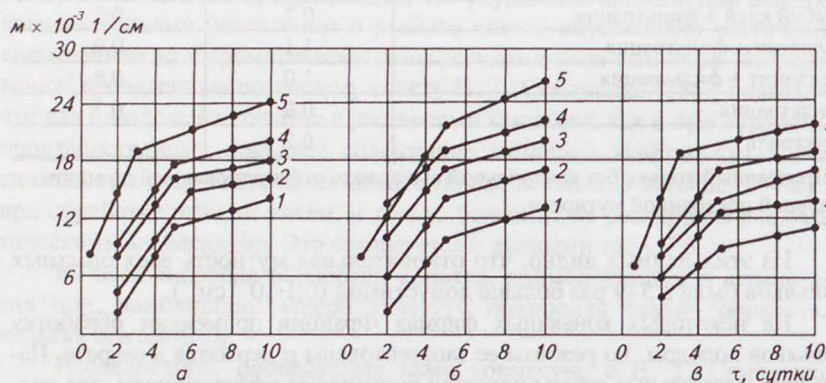


Рис. 7.1. Средние значения количества частиц, вызывающих помутнение коньяков:

а – «Три звездочки»; б – «Четыре звездочки»; в – «Пять звездочек»;

Температура, °С: 1 – 0; 2 – минус 5; 3 – минус 10; 4 – минус 15; 5 – минус 20

Чтобы получить одну и ту же экстрактивность, из коньяка крепостью 40% об. отгоняли спирт под вакуумом при температуре 40 °С и остаточном давлении 20 мм рт. ст. в токе CO₂ с последующим добавлением воды или укрепленного коньячного дистиллята. Кроме того, ряд образцов подкисляли до рН 2,3–2,5 соляной кислотой или подщелачивали едким натром до рН 5,6. Перед обработкой все образцы фильтровали. В коньяках крепостью 30% об. перед фильтрацией было обнаружено заметное количество осадка.

Результаты анализа полученных образцов представлены в табл. 7.7. Как видно, обработка коньяков холодом даже при таких «жестких» режимах, как 2 суток при температуре –20 °С или 10 суток при –10 °С, существенно не отражается на данных анализа. Количество веществ, выпадающих в осадок, невелико (5–15 мг/л), и существующими методами анализа не улавливается. Однако и оно вызывает заметную муть.

Из табл. 7.7 видно, что в образцах с рН около 5,6 наблюдается некоторое уменьшение экстракта. Это связано с усиленным окислением и выпадением в осадок части дубильных веществ. В образцах коньяка крепостью 30% об. общего лигнина и водонерастворимого лигнина меньше, так как они частично были удалены при фильтрации перед обработкой холодом. Небольшая разница в содержании этих веществ в

образцах с 40 и 55% об. вызвана неточной подгонкой экстрактивности в образцах с крепостью 55% об.

7.7. Химический состав и дегустационная оценка коньяка после обработки

рН коньяка до обработки	Параметры обработки		Общий экстракт, г/л	Содержание, мг/л				Дегустационная оценка, балл
	длительность, сутки	температура, °С		лигнина		пирогалловых гидроксил	ароматических альдегидов	
				общего	водонерастворимого			
Крепость 55% об.								
3,3	–	–	6,60	190	30	18	13	7,5
2,5	2	–20	6,50	190	30	13	13	7,3
3,3	2	–20	6,52	191	30	17	13	7,5
5,6	2	–20	6,45	192	30	13	13	7,7
3,3	2	–10	6,48	190	30	18	13	7,5
3,3	10	–10	6,49	190	30	17	13	7,5
3,3	10	–5	6,50	189	30	16	13	7,5
Крепость 40% об.								
3,0	–	–	6,10	172	25	17	13	7,7
2,5	2	–20	6,05	170	25	15	13	7,7
3,0	2	–20	6,00	171	25	17	13	7,7
5,6	2	–20	5,90	172	25	12	13	7,6
3,0	2	–10	5,95	171	25	17	13	7,7
3,0	10	–10	5,90	170	25	17	13	7,7
3,0	10	–5	5,96	172	25	17	13	7,7
Крепость 30% об.								
3,4	–	–	6,08	149	19	17	13	7,4
2,4	2	–20	6,00	150	19	14	13	7,4
3,4	2	–20	5,95	149	19	17	13	7,4
5,6	2	–20	5,85	150	19	12	13	7,0
3,4	2	–10	5,90	148	19	16	13	7,4
3,4	10	–10	5,91	149	19	16	13	7,4
3,4	10	–5	5,94	150	19	16	13	7,4

Органолептическая оценка показала, что обработка холодом не отражается на дегустационных качествах коньяка. Любопытно отметить, что коньяки с рН ~5,6 при крепости 30–40% об. имели излишне мягкий, слащавый вкус. Однако этого не наблюдалось в образцах крепостью 55% об. По-видимому, меньшая кислотность в этом случае снимала впечатление

резкости из-за высокой спиртуозности. С другой стороны, высокая кислотность (рН 2,3–2,5) при высокой спиртуозности придает коньяку резкость во вкусе, чего не наблюдалось в образцах с меньшей спиртуозностью при той же величине рН.

Чтобы получить осадок в количестве, достаточном для подробного изучения, экстрагировали ацетоном фильтры пластины после обработки коньяков холодом. Из ацетонового раствора вещества осаждали водой с последующей сушкой в вакуум-эксикаторе; такие осадки на 80% растворимы в бензоле. Растворимая фракция содержала 2% метоксильных групп и имела относительную плотность 0,876, коэффициент рефракции 1,441, кислотное число 15, эфирное число 290. Она обладала плодовым запахом с небольшим цветочно-ванильным оттенком, близким к запаху энантового эфира. Сравнение физико-химических и химических свойств растворимой фракции с соответствующими данными энантового эфира (относительная плотность 0,875, коэффициент рефракции – 1,445, кислотное число – 74, эфирное число – 172) показало, что в этой фракции, возможно, содержатся высококипящие энантовые эфиры. Наличие метоксильных групп говорит о том, что в ней, возможно, присутствуют (до 10%) продукты распада лигнина. Фракцию, нерастворимую в бензоле, не исследовали.

По данным Т. А. Кананадзе [139], растворимость энантового эфира резко уменьшается при понижении крепости. Так, в спирте крепостью 45% об. по сравнению с 95% об. растворимость уменьшается в 25–30 раз.

По нашим данным [134], растворимость энантового эфира зависит и от его состава. Так, растворимость относительно низкокипящей фракции энантового эфира (до 210–230 °С при 35–40 мм рт. ст.) в спирте крепостью 65% об. была примерно в 6–10 раз больше, чем высококипящей (до 252° С при 5 мм рт. ст.). Известно, что энантовый эфир принимает участие в создании «мыльного» тона в букете коньяка. Однако, как было показано в главе IV, наиболее интенсивным запахом обладают относительно низкокипящие эфиры жирных кислот (C₆, C₈, C₁₀), тогда как более высококипящие эфиры практически не пахнут. Отсюда ясно, что осаждение этих высокомолекулярных соединений при разбавлении или охлаждении коньяка не может отразиться на его аромате, в чем мы убедились при проведении опытов (см. табл. 7.7).

Для определения наилучшего режима обработки коньяков нами совместно с Н. В. Назаровой для производственных ординарных коньяков 3, 4 и 5 «звездочек» Тбилисского, Одесского и Тираспольского коньячных заводов (по три купажа каждой марки) применялась обработка холодом:

а) при минус 15 °С с немедленной фильтрацией или выдержкой при этой температуре в течение 1, 3 и 7 суток и последующей фильтрацией при комнатной температуре;

б) при минус 6 °С с немедленной фильтрацией или выдержкой при этой температуре в течение 5 и 10 суток и последующей фильтрацией при комнатной температуре.

Для определения стабильности опытные профильтрованные, а также контрольные (без обработки холодом) коньяки выдерживались в течение 6 месяцев при температуре 4–5 °С. Через 3 и 6 месяцев во всех образцах определялась величина относительной мутности. Результаты анализов (средние данные по трем купажам каждой марки) приведены на рис. 7.2.*

Из этих данных видно, что при прочих равных условиях чаще всего стабильны коньяки Тираспольского коньячного завода. Практически почти все коньяки этого завода, обработанные при –6 или –15 °С, даже после 6 месяцев хранения оставались прозрачными (относительная мутность не превышала допустимую величину $0,10 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$).

Наименее стабильны коньяки Тбилисского завода. Коньяки Одесского завода занимают промежуточное положение. Хранения в течение 12 месяцев не выдержал ни один коньяк.

Средние данные для коньяков трех заводов в зависимости от марки коньяка и режима обработки приведены на рис. 7.3.

Из этих данных видно, что наибольшей стабильностью при прочих равных условиях обладают коньяки пять, затем четыре и три «звездочки». Это объясняется тем, что коньяки «Пять звездочек» имеют крепость (42% об.) выше, чем коньяки «Четыре звездочки» (41% об.) и «Три звездочки» (40% об.), а повышение спиртуозности способствует стабильности коньяка. Для достижения необходимой стабильности коньяков в течение 6 месяцев обычно достаточно обработать их холодом при температуре –5 °С в течение 5–10 суток или при –15 °С в течение 3–7 суток. Однако обработка при –15 °С менее экономична. Холодная фильтрация чаще всего увеличивает стабильность коньяков по сравнению с контролем (без обработки), но не обеспечивает стабильности коньяка даже после 3 месяцев хранения. Из полученных данных следует, что обработку холодом следует дифференцировать для каждого завода и марки коньяка. Как отмечалось выше, гарантированная стабильность обеспечивается обработкой при минус 10 °С в течение 3–5 дней с последующей холодной фильтрацией при температуре не выше минус 3 °С.

* Ряд данных по 6-месячному хранению образцов, обработанных при –15 °С, по не зависящим от нас обстоятельствам выпал.

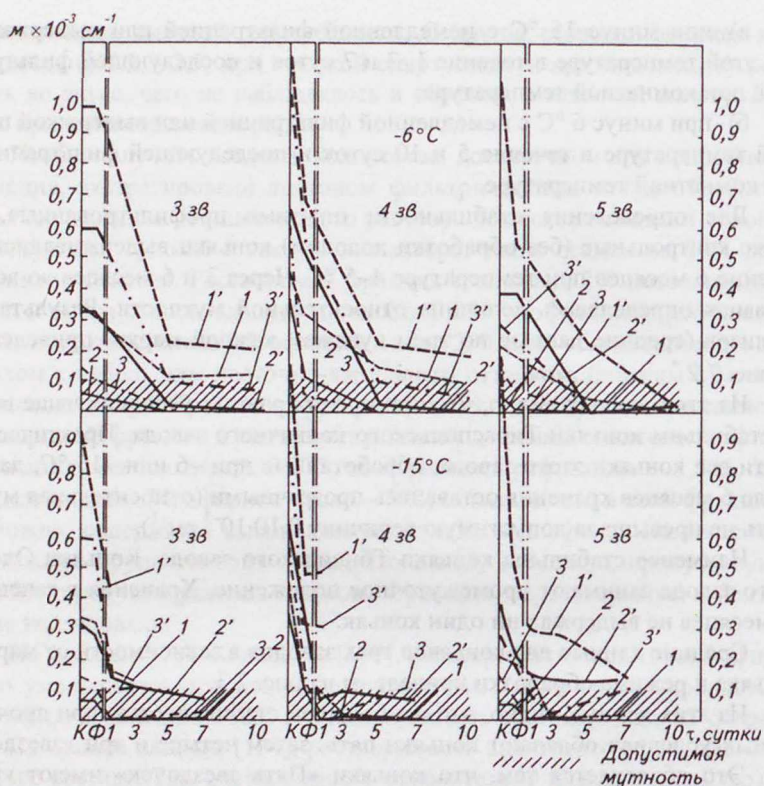


Рис. 7.2. Величина относительной мутности ординарных коньяков:

1 и 1' – коньяки Тбилисского коньячного завода; 2 и 2' – коньяки Тираспольского коньячного завода; 3 и 3' – коньяки Одесского коньячного завода (цифрами 1, 2 и 3 обозначены коньяки после 3 месяцев хранения; 1', 2' и 3' – после 6 месяцев хранения); К – контроль; Ф – холодная фильтрация; τ – длительность обработки холодом

Преимущество обработки холодом особенно заметно при сравнении с контрольными образцами, не подвергавшимися такой обработке. Как видно из рис. 7.2 и 7.3, во всех случаях относительная мутность у необработанных коньяков, особенно после 6 месяцев хранения, была в несколько (5–10) раз больше, чем у коньяков, обработанных холодом.

Как указывалось выше, рыбий клей и особенно желатин уменьшают содержание ароматических альдегидов типа ванилина, снижают окраску за счет сильноокисленных дубильных веществ и вызывают общее снижение органолептических качеств коньяка. Обработка холодом лишена

этих недостатков, что дает основание рекомендовать ее вместо оклейки. Применение оклейки следует допустить в отдельных случаях, когда коньяк имеет «дубовый» или какой-либо другой неприятный привкус.

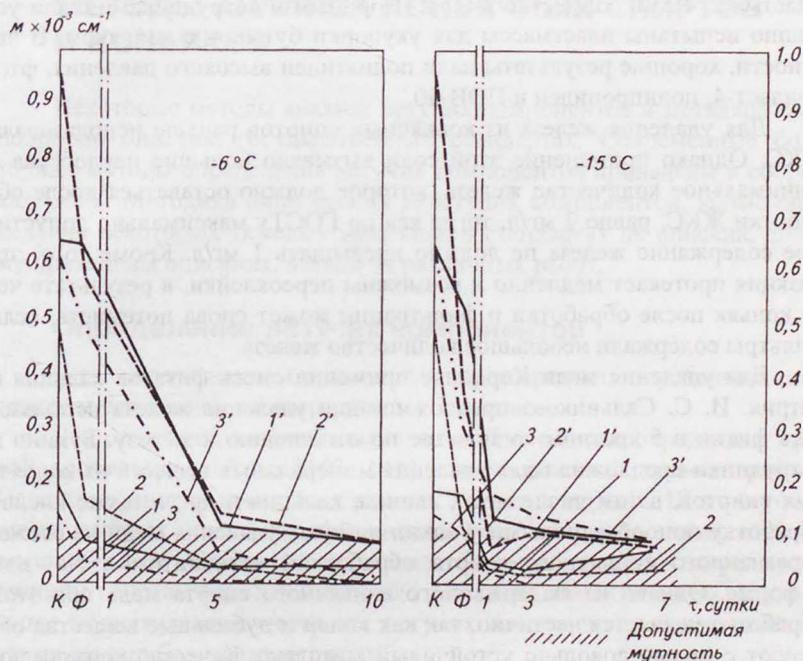


Рис. 7.3. Величина относительной мутности обычных коньяков:

1 и 1' – «три звездочки»; 2 и 2' – «четыре звездочки»; 3 и 3' – «пять звездочек» (цифрами 1, 2 и 3 обозначены коньяки после 3 месяцев хранения; 1', 2' и 3' – после 6 месяцев хранения); К – контроль; Ф – холодная фильтрация; τ – длительность обработки холодом

Коньячный спирт по отношению к металлам является довольно агрессивной средой. М. Н. Аджемян показал, что чугун, латунь, а также алюминий, медь и цинк довольно легко растворяются в коньячном спирте. В коньяке заметно растворяется даже калька и корковая пробка.

С. Ш. Шапошник показал, что алюминиевые сплавы, обычно используемые для изготовления цистерн, обладают низкой коррозионной устойчивостью. При коррозии увеличивается рН коньячного спирта и резко ухудшаются его органолептические качества. Коньяк может обогащаться свинцом из стенок бутылок, если использовать свинцовое

стекло, а также из свинцовой капсулы, если пробка не обработана парафином. Обычно в коньяках содержание свинца не превышает 0,3 мг/л.

В отношении устойчивости перспективным является применение пластмасс. Нами совместно с С. Т. Тюриным и сотрудниками были успешно испытаны пластмассы для укупорки бутылок с коньяком. В частности, хорошие результаты дали полиэтилен высокого давления, фторопласт-4, полипропилен и ПОВ-50.

Для удаления железа из коньячных спиртов раньше использовали ЖКС. Однако применение этой соли вызывало большие неудобства – минимальное количество железа, которое должно оставаться после обработки ЖКС, равно 2 мг/л, тогда как по ГОСТу максимально допустимое содержание железа не должно превышать 1 мг/л. Кроме того, эта реакция протекает медленно и возможны переоклейки, в результате чего коньяк после обработки и фильтрации может снова потемнеть, если фильтры содержали небольшое количество железа.

Для удаления меди Кордонье применил смесь фитатов кальция и натрия. И. С. Сальникова предложила для удаления железа использовать фитин в 5-кратном количестве по отношению к железу. Будино и сотрудники предложили для удаления минеральных веществ из коньячных спиртов, в том числе меди, свинца, кальция и др., а также кислот обработку ионообменниками. Ранкин добился удаления меди из свежеперегнанного коньячного спирта обработкой катионитом в Na- или H-форме. Однако из выдержанного коньячного спирта медь при этой обработке удаляется частично, так как колер и дубильные вещества образуют с медью довольно устойчивый комплекс. Качество коньяка после обработки ионитами несколько ухудшается. В. В. Андреев и сотрудники показали возможность удаления меди, алюминия и железа не только из свежеперегнанного, но и выдержанного коньячного спирта при использовании катионита КУ-2 в H-форме.

Для удаления алюминия и железа из коньячных спиртов С. М. Шапошник предложил использовать 1%-ную ортофосфорную кислоту из расчета на 1 мг алюминия 3,63 мг кислоты и на 1 мг железа – 1,76 мг кислоты.

Фильтрация. Казалось бы простая операция, но может вызвать проблемы. Если обычные фильтр-пластины содержат немного (около 0,1%) кальция, это может вызвать при содержании его в коньяке выше 3 мг/л осадки продуктов взаимодействия кальция со следами пектинов. То есть сама фильтрация может вызвать помутнение. Выход – подбор специальных фильтр-пластин. Некоторые заводы его уже сделали. Фильтрацию желательно проводить без перерыва, так как перерыв портит пластины.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА КОНЬЯЧНЫХ СПИРТОВ И КОНЬЯКОВ

Некоторые методы анализа летучих компонентов и металлов были подробно описаны государственных стандартах. Современные более точные методы определения летучих компонентов приведены в сборниках О.И.В. Методика определения нелетучих компонентов, кроме определения некоторых тяжелых металлов, в стандартах не описана, поэтому приведены описания, взятые из различных работ.

Определение летучих компонентов

В свежеперегнанном коньячном спирте крепость определяют спиртомером без отгона, в выдержанном – с отгоном.

Все остальные летучие компоненты более точно определяют газовой хроматографией по [140, 141] или жидкостной хроматографией. Однако на многих коньячных заводах России и стран СНГ из-за отсутствия газовых хроматографов используют старые методы анализа, включенные в ГОСТы, которые дают большие ошибки (например, по высшим спиртам более чем на 100% отн.). Но они связаны со стандартными нормативами содержания летучих компонентов, выполненными этими же ошибочными методами.

Поэтому использование этих устаревших методов иногда может быть полезным в СНГ, что дало основание для краткого их описания.

Летучие кислоты в свежеперегнанном спирте определяют прямым титрованием в присутствии фенолфталеина, в выдержанном – отгонкой с паром по ГОСТ 13191-73.

Легколетучие альдегиды. Свободные легколетучие альдегиды определяют с отгонкой по ГОСТ 12260-75.

Ацетали. Содержание ацетала (диацетала) в свежеперегнанных спиртах можно определять после дополнительного омыления в течение 10 мин 2 мл HCl 1:1 или расчетным путем в зависимости от крепости и общего содержания (свободного и связанного) ацетальдегида по кривой, изображенной на рис. 4.1, в выдержанных спиртах – только расчетным путем после определения общего содержания альдегидов.

Сложные средние летучие эфиры. В свежеперегнанном коньячном спирте сложные летучие эфиры определяют без отгонки, в выдержанном – с отгонкой по ГОСТ 14139-76.

Энантовые эфиры. Их определяют наиболее точно методом газовой хроматографии по [140, 141] или приближенным химическим методом по [142]. Определение основано на разной скорости омыления уксусноэтилового и энантовых эфиров. Первый легко омыляется за 2 ч при комнатной температуре, вторые в этих условиях не омыляются. Для их омыления требуется кипячение на водяной бане в течение 0,5 ч.

Техника определения сводится к следующему. 250 мл коньячного спирта кипятятся с обратным холодильником с 15-кратным избытком против теоретического м-фенилендиамина для удаления ацетальдегида, мешающего определению. Затем отгоняют энантовые эфиры с добавлением перед концом перегонки 20–25 мл воды из капельной воронки. Дистиллят доводят до метки в колбе емкостью 250 мл. Для омыления в одну колбу емкостью 0,5 л вносят 30 мл 0,1 н NaOH, во вторую – 30 мл 0,1 н NaOH и 40 мл воды. Затем в обе колбы наливают по 100 мл дистиллята и содержимое в первой колбе кипятят с обратным холодильником 0,5 ч, а во второй – выдерживают при 20 °С 2,5 ч. По окончании кипячения в первую колбу добавляют 40 мл воды. Затем в обе колбы добавляют по 30 мл 0,1 н H₂SO₄, избыток кислоты оттитровывают 0,1 н NaOH. По разности между количеством щелочи, пошедшим на «горячее» и «холодное» омыление определяют количество энантовых эфиров. Считают, что 1 мл 0,1 н NaOH соответствует 20 мг энантовых эфиров (на этилкапринат).

Метиловый спирт. В свежеперегнанном спирте метиловый спирт определяют без отгонки, в выдержанном – после отгонки. Наиболее быстрый и точный газохроматографический метод по [140, 141] или химический метод – с хромотроповой кислотой по ГОСТ 13194-74.

Фурфурол. В свежеперегнанном спирте определяют без отгонки, в выдержанном – после отгонки. Определение производится по ГОСТ 14352-73.

Высшие спирты. Определяют ГЖХ [140, 141] или менее точно по ГОСТ 14138-76. Как показала А. А. Налимова [143], интенсивность окраски изоамилового спирта с салициловым альдегидом в три раза слабее, чем с изобутиловым, тогда как с *para*-диметиламинобензальдегидом окраска примерно одинаковая. В связи с этим высшие спирты (если содержание альдегидов больше 30 мг/л, то их удаляют гидроксиламином) определяют следующим образом.

1 мл подготовленного дистиллята переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и ставят на 3 мин в ледяную баню. Затем в колбу вносят 1 мл 1%-ного раствора *p*-диметиламинобензальдегида в 2 н серной кислоте и все перемешивают. Затем в колбу, не вынимая ее из ледяной бани, очень медленно, периодически взбалтывая, добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты, после чего колбу снова охлаждают 3 мин в ледя-

ной бане. Далее колбу с содержимым без пробки помещают в кипящую водяную баню на 20 мин, после чего ставят на 5 мин в ледяную баню. Затем ее оставляют стоять 25 мин при комнатной температуре, после чего производят фотометрирование жидкости со светофильтром $\lambda_{\text{макс}} = 536$ нм. В качестве контроля вместо испытуемого раствора используют воду и прodelьвают все описанные выше операции. Для получения воспроизводимых данных точное соблюдение времени охлаждения и нагревания строго обязательно. Для получения эталонной кривой готовят смесь изоамилового и изобутилового спирта в соотношении 4:1.

Сернистая кислота. Определяют по ГОСТ 14351-73.

Определение нелетучих компонентов

Общий экстракт [69]. Для определения общего экстракта 100 мл (или 50 мл, если экстрактивных веществ много) коньячного спирта помещают в заранее взвешенную плоскодонную выпаривательную чашку (для этой цели можно использовать стеклянные чашки Петри). Спирт выпаривают сначала на водяной бане, затем в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы (веса) с точностью до 0,0001 г. Первое взвешивание можно делать через 5–6 ч сушки. Масса (вес) считается постоянной, если расхождения между взвешиваниями не превышают 0,0005 г. Если в результате высушивания масса начинает увеличиваться, то за окончательную принимают минимальную массу чашки. Перед каждым взвешиванием чашку необходимо охлаждать в эксикаторе не менее 30 мин.

Количество общего экстракта (x) рассчитывают по формуле:

$$x = 10(a - b) \text{ г/л,}$$

где a – масса чашки с сухим остатком коньячного спирта, г; b – масса пустой чашки, г.

Дубильные вещества [69]. Метод основан на окислении дубильных веществ коньячного спирта 0,1 н раствором KMnO_4 , с учетом расхода перманганата на окисление других окисляемых веществ спирта (нетанидов).

Для удобства работы растворы индигокармина, в присутствии которого ведется титрование, готовят с таким количеством серной кислоты, которое позволяет избежать дальнейшего ее добавления при анализе. Для этого 30 г сухого индигокармина растворяют в 1 л воды, добавляют 1,05 л концентрированной H_2SO_4 и разбавляют до 10 л водой. Полученный раствор фильтруют через трехслойный фильтр.

Для определения общего содержания окисляемых веществ 20–80 мл коньячного спирта (в зависимости от содержания танидов) выпаривают на водяной бане в фарфоровой чашке до 5–10 мл (ни в коем случае

нельзя выпаривать досуха). Оставшуюся жидкость с ополосками переносят в сосуд для определения танидов, добавляют 20 мл раствора индигокармина и производят титрование обычным способом.

Для определения количества других окисляемых веществ (нетанидов) 50–200 мл коньячного спирта выпаривают на водяной бане до полного удаления спирта. Оставшуюся жидкость переносят в мерную колбу емкостью 50 мл с ополосками. Туда же вносят 1–2 мл раствора Герлеса I (150 г/л NaOH) и после легкого взбалтывания 1–2 мл раствора Герлеса II [500 г/л $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$] и доводят водой до 50 мл. По истечении 5 мин фильтруют через бумажный фильтр. Из фильтра берут 20 мл жидкости и титруют в присутствии 20 мл индигокармина.

Количество танидов вычисляют по разности между содержанием общих окисляемых веществ и окисляемых после обездубливания реактивом Герлеса.

При этом принимается, что 1 мл 0,1 н раствора KMnO_4 окисляет 0,0068 г дубильных веществ. Если на определение общих окисляемых веществ коньячного спирта пошло a мл перманганата (при пробе спирта 20 мл), а на окисление нетанидов b мл перманганата, то количество танидов (x) находят по формуле:

$$x = 0,0068 (a - b) 50 \cdot K_n \text{ г/л,}$$

где K_n – коэффициент поправки к титру 0,1 н KMnO_4 .

Если коньячный спирт содержал небольшое количество танидов и для определения общих окисляемых веществ и нетанидов пришлось взять больший объем спирта, то вводится соответствующая поправка на концентрирование.

Получение растворов общего количества окисляемых веществ и нетанидов можно совместить. Для этого 100–500 мл коньячного спирта выпаривают на водяной бане до удаления спирта. Оставшуюся жидкость переносят в мерную колбу емкостью 100 мл (колба А) с ополосками и доводят до метки, затем раствор перемешивают, берут 50 мл в другую колбу на 100 мл (колба Б), добавляют реактивы Герлеса, доводят до метки, фильтруют, из фильтрата берут 40 мл и определяют количество нетанидов, как описано выше. Остаток из колбы А взбалтывают и из него берут 20 мл на определение общего количества окисляемых веществ.

Определение степени окисленности дубильных веществ [69].

Для определения степени окисленности танидов производят определение дубильных веществ по методике, описанной выше, и определение количества пирогалловых гидроксидов в коньячном спирте.

Для определения пирогалловых гидроксидов в танидах коньячного спирта используются следующие реактивы:

1. Фосфатный буфер с pH 6,81. Готовят смешением равных объемов 1/15M раствора однокалиевого фосфата (9,078 г KH_2PO_4 в 1 л воды) и 1/15M двунатриевого фосфата (11,876 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или 23,8855 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 1 л воды). pH буфера проверяют на потенциометре.
2. Железотартратный реактив готовят при последовательном растворении 0,644 г соли Мора и 1,25 г сегнетовой соли в мерной колбе емкостью 250 мл. Такой раствор может храниться на холоде без изменений трие суток.

Для определения количества пирогалловых групп 5–15 мл испытуемого раствора вносят в мерную колбу емкостью 50 мл; сюда же приливают 5 мл буфера с pH 6,81 и не менее 20 мл воды. Содержимое взбалтывают и в колбу добавляют 2 мл железотартратного реактива, после чего при наличии пирогалловых гидроксидов появляется сине-фиолетовое окрашивание. Далее смесь доводят до 50 мл, тщательно перемешивают и через 3 мин производят отсчет на фотометре по красной шкале с применением красного светофильтра $\lambda_{\text{макс}} = 720$ нм и кювет толщиной 5 см. В контрольную кювету наливают такую же смесь, но без реактива.

Практически при анализе коньячного спирта берут для исследования 5–10 мл жидкости. Количество пирогалловых гидроксидов определяют по калибровочному графику, построенному по галловой кислоте. Степень окисленности выражают в процентах пирогалловых гидроксильных групп от массы (веса) танидов коньячного спирта.

Редуцирующие сахара. 100–200 мл коньячного спирта (в зависимости от содержания сахаров) выпаривают на водяной бане для удаления спирта, затем оставшуюся жидкость переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, куда добавляют около 5 мл раствора основного уксуснокислого свинца. Избыток свинца осаждают насыщенным на холоде раствором сернокислого натрия и доводят раствор до метки. После фильтрации прозрачную жидкость исследуют на содержание редуцирующих сахаров по Бертрану.

Лигнин [131] определяют по количеству метоксильных групп в сухом остатке коньячного спирта, считая, что он содержит 18% OCH_3 -групп.

Наилучшим способом определения метоксильных групп является метод Фибока и Шваппаха, который основан на отщеплении метоксидов йодистоводородной кислотой. Содержание лигнина определяют в специальном приборе (рис. 8.1).

Реакционная колбочка емкостью 20–30 мл с припаянной к ней боковой трубкой соединена с вертикально поставленным небольшим холодильником при помощи шлифа. Верхняя часть холодильника припаяна к

промывной части, от которой имеется отвод к приемнику, соединяющемуся с холодильником при помощи шлифа. В промывную часть прибора помещают 3–5 мл воды с небольшим количеством взмученного в ней красного фосфора. В поглотительный сосуд наливают 10 мл раствора уксуснокислого калия (или натрия) в ледяной уксусной кислоте (20 г уксуснокислого калия в 200 мл ледяной уксусной кислоты) и прибавляют туда же 10 капель брома. Две трети этого раствора должно находиться в первом сосуде и одна треть во втором. В предохранительную склянку наливают небольшое количество 10%-ного водного раствора уксуснокислого натрия и муравьиной кислоты для поглощения паров брома, увлекаемых во время реакции из поглотительных сосудов током углекислого газа.

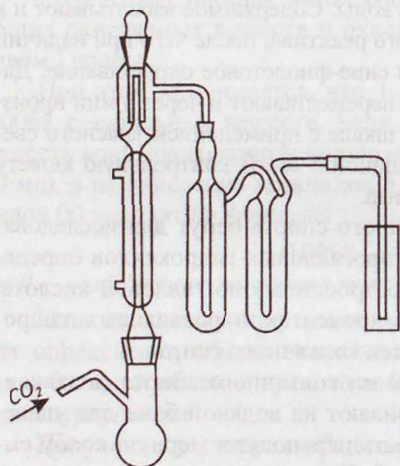


Рис. 8.1. Прибор для определения метоксильных групп

Для определения количества метоксильных групп 25–50 мл коньячного спирта выпаривают в фарфоровой чашечке на водяной бане досуха. Затем содержимое чашки небольшими порциями йодистоводородной кислоты (общим объемом 5 мл) смывают в реакционную колбочку, куда добавляют 0,2 г красного фосфора.

После этого колбочку нагревают на масляной бане, в которой поддерживают температуру около 140 °С, через боковую трубку все время пропуская CO_2 . В холодильник прибора пропускают воду с температурой 55–60 °С для того, чтобы йодистый метил, кипящий при 45 °С, мог свободно проходить через холодильник, а йодистоводородная кислота, кипящая при 127 °С, сгущалась бы в нем и стекала в реакционную колбу. Нагревание при 140 °С продолжается около 1,5 ч. По окончании реакции поглотительные сосуды отъединяют от прибора, приливают несколько миллилитров воды, после чего все содержимое их выливают в

коническую колбу емкостью 250 мл, в которую предварительно добавлено 10–15 мл водного 10%-ного раствора уксуснокислого натрия.

Поглотительные сосуды ополаскивают несколько раз водой, сливая промывные воды в ту же колбу. К раствору, общий объем которого должен составлять 100–150 мл, прибавляют несколько капель (около 0,5 мл) муравьиной кислоты и взбалтывают содержимое колбы.

Окраска брома должна исчезнуть в течение нескольких секунд, в противном случае следует добавить еще раствор уксуснокислого натрия. Через одну минуту производят пробу на отсутствие брома путем внесения нескольких капель раствора метилрота. Неисчезающий красный цвет раствора служит признаком отсутствия свободного брома. Затем к раствору прибавляют 0,5–1 г йодистого калия, подкисляют 10 мл 10%-ной H_2SO_4 и титруют выделившийся йод тиосульфатом. 1 мл 0,1 н тиосульфата соответствует 0,517 мг OCH_3 .

Для вычисления количества лигнина в сухом остатке коньячного спирта (x) число мл (a) 0,1 н тиосульфата умножают на коэффициент пересчета на метоксильные группы (0,517), затем на коэффициент пересчета метоксильных групп на лигнин (5,56), результат умножают на 20, если для определения взято 50 мл спирта:

$$x = 0,517a \cdot 5,56 \cdot 20 \text{ мг/л.}$$

Водонерастворимый лигнин [144]. Из 100 мл образца при помощи водоструйного вакуума отгоняют $\frac{2}{3}$ жидкости, остаток доводят до 100 мл водой и фильтруют через стеклянный фильтр до полной прозрачности. Затем осадок растворяют в ацетоне (до 100 мл) и в этом растворе определяют количество метоксильных групп в расчете на лигнин.

Ароматические альдегиды. Наиболее точные хроматографические жидкостные [140] газо-жидкостные методы [141, 145]. Последний метод [145] основан на использовании масс-спектрометрического детектора, что позволяет применять для повышения чувствительности прямой ввод пробы. Имеется также химический метод, основанный на образовании ароматическими альдегидами красной окраски с флоролюцином в крепкой соляной кислоте [1].

Общее содержание альдегидов. Метод, разработанный нами совместно с А. А. Налимовой и Б. Н. Ефимовым, позволяет определять в коньячных спиртах сумму алифатических, ароматических альдегидов и альдегидов фуранового ряда, как в свободном виде, так и связанных в виде ацеталей [1].

В мерную колбу емкостью 50 мл вносят 25 мл коньячного спирта. Затем для осаждения дубильных веществ и лигнина, мешающих определению, в колбу добавляют примерно 1 мл 10%-ного раствора основного уксуснокислого свинца. Через несколько минут избыток свинца осаждают

насыщенным раствором Na_2SO_4 (обычно его требуется 0,5–0,6 мл), доводят раствор до метки и фильтруют через бумажный фильтр, используя для уменьшения испарения воронку с длинным носиком, доходящим до дна стакана. В профильтрованном растворе определяют общее содержание альдегидов с 2,4-динитрофенилгидразином по нашей прописи. Для этого в мерную колбу емкостью 5 мл к 0,5 мл коньячного спирта добавляют 0,5 мл 0,1 %-ного раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 1,5 н HCl ; смесь выдерживают при 59 °С 90 мин. После охлаждения добавляют 0,5 мл 4 н NaOH и доводят до метки метанолом или этанолом.

Фотометрирование появляющейся при этом красной окраски производят точно через 2 мин после добавления щелочи на фотометре при светофильтре с $\lambda_{\text{max}} = 430$ нм. В качестве контроля используют те же реактивы, только вместо коньячного спирта берут воду.

Общее количество альдегидов выражают в молях на 1 л карбонильных групп. Предварительно по одному из альдегидов, например, уксусному или ванилину, строят калибровочную кривую

Микроэлементы. К ним относятся токсичные элементы, в том числе медь, цинк и железо. Их определяют методом пламенной атомной адсорбции по ГОСТ 30178-96 или менее точно – химическими методами, в том числе железо по ГОСТ 13185-73 или нижеописанным образом [1].

Железо. В колбу емкостью 100 мл добавляют 10–20 мл коньячного спирта, 1 каплю 30%-ного раствора перекиси водорода, 5 мл 10%-ной HCl и 4 мл 1 %-ного раствора желтой кровяной соли. Раствор доводят водой до метки и через 30 мин колориметрируют при светофильтре с $\lambda_{\text{max}} = 650$ нм. В качестве контроля берут все реактивы, кроме желтой кровяной соли. Количество железа вычисляют по калибровочной кривой.

Медь. Медь, так же как и другие минеральные вещества, определяют довольно точно атомной адсорбцией. Однако могут быть использованы и более простые химические методы. Например, следующий.

10 мл коньячного спирта или коньяка вносят в колбу Кьельдаля емкостью 100 мл, добавляют 5 мл 30%-ного раствора перекиси водорода, несколько зерен промытой пемзы для улучшения кипячения и далее жидкость упаривают на песчаной бане до объема 3–5 мл. При этом жидкость обесцвечивается. Затем к охлажденному раствору для перевода ионного железа в комплекс добавляют 10 мл 40%-ного раствора лимонной кислоты, 1 мл 0,04%-ного спиртового раствора крезолфталеина и 25%-ный водный раствор аммиака до легкого порозовения (рН 8–10). При этом происходит слабое разогревание. Если после охлаждения раствор окажется сильно окрашенным, то добавляют несколько капель 1 н HCl до легкого порозовения. К охлажденному раствору добавляют 2 мл 0,5%-ного раствора диэтилдитиокарбомата натрия и 5 мл четыреххлористого углерода (строго точно). Смесь переносят в делительную воронку с хорошо притертой пробкой и

интенсивно встряхивают и течение 3 мин. Слой четыреххлористого углерода, окрашенный в желтый цвет, отделяют в чистую абсолютно сухую пробирку так, чтобы не попала вода (лучше оставить над краном капельку CCl_4). Затем добавляют 0,5 мл безводного метанола, слегка встряхивают и оставляют в темноте на 1 ч, затем фотометрируют при светофильтре с $\lambda_{\text{макс}} = 413$ нм, используя в качестве контроля воду. Количество меди вычисляют по калибровочной кривой.

Определение цветности коньяков

Для определения цветности твердых и жидких тел Международная Осветительная Комиссия (МОК) предложила специальный трихроматический метод, который определяет интенсивность цвета – яркость (Y , %), его качество – доминирующую длину волны (λ_d , нм) и чистоту (Pe , %). Этот метод Международной Организацией Винограда и Вина (O.I.V.) принят для оценки окраски вин. Нами [132] было показано, что метод O.I.V. применим и для характеристики цвета коньяков и подобных напитков.

Для проведения анализа на спектрофотометре исследовали коньяк в кювете при толщине слоя 10 мм, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду. Находили величину пропускания при 445, 495, 550 и 625 нм. Координаты цвета рассчитывали по формулам:

$$X = 0,42 T_{625} + 0,35 T_{550} + 0,21 T_{445};$$

$$Y = 0,30 T_{625} + 0,63 T_{550} + 0,17 T_{485};$$

$$Z = 0,24 T_{495} + T_{0,94},$$

где величина Y соответствует яркости коньяка.

Значения чистоты и доминирующей длины волны рассчитывали по формулам:

$$x = X/(X + Y + Z) \text{ и } y = Y/(X + Y + Z),$$

потом по диаграмме цветности, прилагаемой к методике, находили значения доминирующей длины волны и чистоту цвета.

Определение фальсификации коньяка

В связи с большим спросом на коньяк в странах СНГ и ограниченностью сырья у некоторых производителей возник соблазн производить фальсифицированную продукцию. Для разоблачения фальсификации используют газовую и жидкостную хроматографию, ИК- и УФ-спектроскопию [146, 147, 148]. К сожалению, отсутствие в странах СНГ научно обоснованных нормативов содержания летучих и нелетучих примесей в коньяках дает возможность легкой фальсификации этого ценного напитка. Примеры такой фальсификации описаны в литературе [146, 147, 148].

Литература

1. Скурихин И.М. Химия коньячного производства. – М.: Пищевая промышленность, 1968.
2. Джанполадян Л.М. Очерки развития отечественного коньячного производства. – Ереван, 1966.
3. Lafon J., Couillaud P., Gaybellile. Le Cognac. – Ed. J.V. Balliere, 1973.
4. Зыбцев Ю. Коньяк. – М.: Изд-во Жигульского, 2003.
5. Тузмухамедов Э. Крепкие спиртные напитки мира. – М.: Изд-во Жигульского, 2003.
6. Хибахов Т.С. Основы технологии коньячного производства России. – Новочеркасск, 2001.
7. Мартыненко Э.Я. Технология коньяка. – Симферополь: Таврида, 2003.
8. Bertrand A. // 1er Symposium scientifique international de COGNAC, 1992. – P. 278.
9. Gale B., Cantagrel R. La distillation charentaise a repasse // Documents Station Viticole du BNIC, 2001.
10. Leaute R. Distillation in Alambic // Am. J. Vitic. – 1990. – V.1. – P. 90.
11. Лашхи А.Д. Химия и технология грузинского коньяка. – Тбилиси, 1962.
12. Galy B., Cantagrel R. // Journ. Techn. de la Station Viticole. – 1997. – P. 145.
13. Segur M.C., Bertrand A. // 1er Symposium Scientifique International de COGNAC, – 1992. – P. 257.
14. Cogat P.O., Guerain J., Guigon D. // 1er Symposium Scientifique International de COGNAC, – 1992. – P. 267.
15. Mazerolles C, Vidal JP., Lablanquie O., Cantagrel R. // 1er Symposium Scientifique International de COGNAC, – 1992. – P. 438.
16. Büttner Q., Miermeister A. Z. – 1929. – Bd. 58. – S. 628.
17. Frey A., Wegner D. // Zeitschr. Lebensmittel. Untersuch. – 1957. – Bd. 104. – N2. – S. 127; Bd. 105. – N2. – S. 98.
18. Маслов В.А. Новое в производстве коньячного спирта. – М.: ЦИНТИПП, 1964.
19. Оганесянц Л.А. Дуб и виноделие. – М.: Пищепромиздат, 1998.
20. Егоров И.А., Егофарова Р.Х. // Прикладная биохимия и микробиология. – 1965. – т. 1. – Вып. 6. – С.580.
21. Браунс Ф. Э., Браунс Д. А. Химия лигнина. – М.: Лесная промышленность, 1964.
22. Mayer W. // Das Leder. – 1971. – №12. – S. 277.
23. Puech J.-L. et coll. Barrique et vieillissement des eaux-de-vie, 1998.
24. Оганесянц Л.А. // Виноград и вино России. – 2004. – №6. – С. 12.
25. Mayer W., Lauer K., Qabler W., Panther U., Riester A. // Naturwissenschaften. – 1959. – Bd. 46. – N24 – S. 669.

26. Гнамм. Дубильные вещества и дубильные материалы. – Л.: НХТИ, 1927.
27. Official Methods of Analysis. 14th Ed. Secs. 9.110–9.112, 1990.
28. Скурихин И.М. Виноделие и виноградарство СССР. – 1959. – т. 19. – С. 26.
29. Puech J.-L., Rabier P., Bories-Azeau J., Sarni F., Moutounet M. // J. Assoc. Off. Anal. Chem. – 1990. – V. 73.– №4. – P. 498.
30. Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии. Т. I. – Госхимиздат, 1953.
31. Puech J.-L. // Amer. J. Enol. and Viticult. – 1981. – V. 32. – №2. – P. 111.
32. Егоров И.А., Родопуло А.К. // Известия АН СССР. Серия биол. – 1964. – №4. – С. 613.
33. Flanzу M., Jouret C. // Ann. Technol. agric. – 1963. – V. 12. – №1. – P. 39.
34. Стабников В. М. и сотр. Этиловый спирт. – Киев: Укргостехиздат, 1959.
35. Webb A.D., Kepner R.K., Ikeda R.M. // Anal. Chem. – 1952. – V. 24. – P. 1944.
36. Веселов И.Я., Грачева И.М. // Труды V Международного биохимического конгресса. Т. VIII, 1962. – С. 290.
37. Sell E., Windisch K. // Arb. Kaiserl. Gesundh. – Amt. – 1893. – Bd. 6. – S. 335; 1895. – Bd. 8. – S. 257.
38. Старков Ю.М., Малышева Р.И. // Труды ВНИИВиВ «Магарач», 1957. – Т. V. – С. 124.
39. Липис Б.В., Мамакова З.А. // Виноделие и виноградарство СССР. – 1963. – №3. – С. 7.
40. Гогичайшвили Е.А. // Сб. Вопросы биохимии виноделия. – Пищепромиздат, 1961. – С. 120.
41. Reunaud E., Maurie A. // Bull. O.I.V. – 1938. – V. 11. – №118. – P. 42.
42. Guymon I.E., Crowell E.A. // Journ. of A.O.A.C. – 1963. – V. 46. – №2.
43. Procorio M. // Riv. vitic. e enol., 1958. – V. II. – №8. – P. 253.
44. Джанполадян Л.М., Джаназян Р.С. // Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии. – 1963. – №8. – С. 33.
45. Скурихин И.М. // Виноделие и виноградарство СССР. – 1959. – №2. – С. 28.
46. Егоров И.А., Егофарова Р.Х. // Прикладная биохимия и микробиология. – 1965. – Т. 1, №6. – С. 26.
47. Скурихин И.М., Ефимов Б.Н. // Сб. Биохимия виноделия. Вып. 8, 1968.
48. Скурихин И.М., Семененко Н.Т., Ефимов Б.Н. // Известия ВУЗов. Пищевая технология. – 1966. – №1. С. 177.
49. Blask R.A., Rosen A.A., Adams S.L. // J. Amer. Chem. Soc. – 1953. – V. 75. – №21. – P. 5372.

50. Otsuka K., Imai S. // *Agric. Biol. Chem.* – 1964. – V. 28. – №6. – P. 356; 1965. – V. 29. – №1. – P. 27.
51. Otsuka K., Morinaga K., Imai S. // *Nippon Joro Kyokai Zasshi.* – 1963. – V. 59. – №5. – P. 448.
52. Джанполадян Л.М., Петросян Ц.Л. // *Труды Армянского института виноградарства, виноделия и плодоводства.* Вып. III, 1957. – С. 79.
53. Сисакян Н.М., Евстигнеев В.Б., Егоров И.А. // *Сб. Биохимия виноделия.* Вып. 2, 1948. – С. 101.
54. Erdman I. // *Pr. Chern. 2, №61, 250, 1900; Z. Angew. Chem.* – 1900. – P. 103.
55. Джанполадян Л.М., Петросян Ц.Л. // *Труды Института виноделия и виноградарства АН Армянской ССР.* Вып. I, 1950. – С. 13.
56. Органолептический анализ пищевых продуктов. – М. МГУПП, 2001.
57. Скурихин И.М., Зезюкин Б.И. // *Сад., виноградар. и виноделие Молдавии.* – 1973. – №10. – С. 49.
58. Юкин Н.П. // *Труды научно-исследовательского плодовоовощного и энохимического института.* Вып. 2, 1931. – С. 128.
59. Нилов В.И., Скурихин И.М. *Химия виноделия.* – М.: Пищевая промышленность, 1967.
60. Егоров И.А., Скурихин И.М., Ерофеева Н.Н. // *Прикладная биохимия и микробиология.* – 1966. – Т. 2. – Вып. 6. – С. 691.
61. Скурихин И.М., Ефимов Б.Н. // *Известия ВУЗов Пищевая технология.* – 1963. – № 6. – С. 26.
62. Скурихин И.М. // *Известия ВУЗов. Пищевая технология.* – 1963. – №1. – С. 82.
63. Скурихин И.М. // *Труды ВНИИВиВ «Магарач».* Т. IX, 1962. – С. 100.
64. Berg H.W., Filipello F., Hinreiner E., Webb A.D. // *Food Techn.* – 1955. – V. 9. – P. 23.
65. Puech J.-L. et al. // *Sciences des Aliments.* – 1984. – №4. – P. 85.
66. Liebman A.J., Scherl B. // *Ind. and Eng. Chem.* – 1949. – V. 41. – №3. – P. 534.
67. Bellet E.M. // *Bulletin de la societe Chimique de France.* – 1937. – V. 5. – №4. – P. 713.
68. Puech J.-L., Leaute R., Clot B., Nomdedeu L., Mondiees H. // *Bul. – №11. – Compt. Journ. Intrn. Ass. General., TOULOUSE, 1982.* – P. 605.
69. Скурихин И. М. // *Труды ВНИИВиВ «Магарач»,* Т. VII, 1959. – С. 235.
70. Guymon J., Tolbert N., Amerine M. // *Food Research.* – 1943. – V. 8. – №3. – P. 225; P. 231.
71. Haeseler G., Misselhorn K. // *Brantweinwirtschaft.* – 1958. – Jg. 80. – №24. – S. 543.
72. Singleton V.L., Draper D.E. // *Amer. Journ. Enol. and Viticult.* – 1961. – V. 12. – P. 152.

73. Гаджиев Д.М. // Виноделие и виноградарство СССР. – 1954. – №4. – С. 19.
74. Скурихин И.М., Ефимов Б.Н. // Сб. Биохимия виноделия. Вып. 8, 1968.
75. Гулиев Р.Р., Начева Т.А. Волкович С.В., Скурихин И.М. // Виноделие и виноградарство России. – 2001. – №1. – С.17.
76. Goldschmid O., // Tappi. – 1955. – V. 38. – P. 728.
77. Higuchi T. // Biochem J. (Токуо). – 1958.
78. Скурихин И.М., Ефимов Б. Н. // Доклады II Международного конгресса по науке и технологии пищевой промышленности. Сб. «Технология пищевых продуктов растительного происхождения». – М., 1966. – С. 146.
79. Мартыненко Э.Я. // Виноград и вино России. – 2001. – №3. – С.31.
80. Мартыненко Э.Я., Лобко Н.В., Комиссаренко Н.Ф. // Виноделие и виноградарство СССР. – 1982. – №2. – С. 51.
81. Hennig K., Burkhardt P. // Weinberg und Keller. – 1962. – №7. – S. 223.
82. Скурихин И.М. // Труды ВНИИВиВ «Магарач», Т. VII, 1959. – С. 235.
83. Van-Zyll A., De Vries M.I., Zeeman A.S. // S. Afr. Agric. Sci. – 1963. – V. 6. – P. 165.
84. Kratzl K., Kisser W., Silbernagel H. // Monat. Chemie. – 1959. – Bd. 90. – №6. – S. 771.
85. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. – Изд-во АН СССР, 1962.
86. Joslin M.A., Amerine M.A. // Bull. Californ. agricult. exp. station Berkeley, N. 652, Sept., 1951.
87. Петросян Ц.Л. // Сб. Вопросы биохимии виноделия, М.: Пищепромиздат, 1961. – С. 191.
88. Lafon J., Couillaud P. // Ann. Fals. et fr. – 1953. – V. 46, №529–530. – P. 35.
89. Калугина Г.И., Малтабар В.М. // Виноделие и виноградарство Молдавии. – 1950. – № 1. – С. 22.
90. Нилов В.И., Скурихин И.М. Химия виноделия и коньячного производства. – М.: Пищепромиздат, 1960.
91. Некрасов Н.И. // ДАН СССР. 1938. – Т. XVIII. – №7. – С. 439.
92. Некрасов Н.И. // Микробиология. – 1937. – Т. 4. – №7. – С. 849.
93. Шприцман Э.М. // Труды МНИИПП, Т. II. – Кишинев, 1962. – С. 3.
94. Джанполадян Л.М., Петросян Ц.Л. // Сб. Биохимия виноделия, Вып. 5. – 1957. – С. 46.
95. Джанполадян Л.М., Мнджоян Е.Л. // ДАН Армянской ССР. – 1955. – Т. 5.
96. Лыков А.В. Теория сушки. – Госэнергоиздат, 1950.
97. Баженов В.А. Проницаемость древесины жидкостями и ее практическое значение. – Изд-во АН СССР, 1952.

98. Скурихин И.М., Посецельская О.М. // Труды ВНИИВиВ «Магарач». Т. XV, 1967. – С. 219.
99. Стабников В.М. и др. Этиловый спирт. – Киев, 1959.
100. Скурихин И.М. // Виноделие и виноградарство СССР. – 1960. – №2. – С. 8.
101. Скурихин И.М., Ефимов Б.Н. // Труды ВНИИВиВ «Магарач», Т. XIII, 1964. – С. 123.
102. Pro M., Etienne A. // J. Assoc. Offic. Agric. Chem. – 1959. – V. 42. – №2. – P. 386.
103. Скурихин И. М. // Сб. Вопросы биохимии виноделия. – М.: Пищепромиздат, 1961. – С. 179.
104. Walter E. // Destillator u. Likorfabrik. – 1938. – Bd. 51. – S. 159; Alkohol-Industrie. – 1954. – Bd. 67. – S. 282.
105. Нилов В.И., Скурихин И.М. // Труды ВНИИВиВ «Магарач», Т. VI, вып. II, 1958. – С. 41.
106. Скурихин И.М. // Сб. Биохимия виноделия, Вып. 7, 1963. – С. 189.
107. Feuillet de Documentation pratique Impots indirects, chapitre. V. II, § 505, 1998.
108. Джанполадян Л.М., Мнджоян Е.Л. // Труды ВНИИВиВ «Магарач» Т. V, 1957. – С. 90.
109. Скурихин И.М. // Сб. Вопросы биохимии виноделия. – М.: Пищепромиздат, 1961. – С. 179.
110. Скурихин И.М., Ефимов Б.Н. // Труды ВНИИВиВ «Магарач», Т. XIII, 1964. – С. 123.
111. Чудаков М.И., Сухановский С.И. // Труды Лесотехнической академии им. Кирова, Вып. 75. – Л., 1956.
112. Тищенко Д.В. // Бумажная промышленность. – 1957. – №12.
113. Скурихин И.М. // Труды ВНИИВиВ «Магарач», Т. V, 1957. – С. 69.
114. Semenenko N.T., Szkurihin I.M., Litschew W.I., Mitt. // Klosterneuburg. – 1966. – Bd. 16. – №1, S. 31.
115. Скурихин И.М. // Биохимия виноделия. вып. 7. – М.: АН СССР, 1963. – С. 189.
116. Бариян Х.Г., Авторское свидетельство СССР № 124912, 1959.
117. Скурихин И.М., Семенов Н.Т., Ефимов Б.Н., Назарова Н.В. Авторское свидетельство СССР № 214475, 1968.
118. Агабальянц Г.Г. Авторское свидетельство СССР № 112561, 1958.
119. Платонов И.Б. // Виноделие и виноградарство СССР. – 1964. – №1. – С. 9.
120. Сирбиладзе А.К., Николайшвили Д.П. // Сб. Новые методы выдержки и непрерывная перегонка коньячных спиртов. – М.: ЦИНТИПП, 1961. – С. 44.

121. Технологические инструкции по производству и контролю качества коньяков. Госкомитет по пищевой промышленности при Госплане СССР. 1965.
122. Джанполадян Л.М., Мнджоян Е.Л. // Сб. Новые методы выдержки и непрерывная перегонка коньячных спиртов, 1961. – С. 38.
123. Нилов В.И., Скурихин И.М. Авторское свидетельство СССР № 118026, 1958.
124. Нилов В.И., Скурихин И.М. Технология выдержки коньячных спиртов в эмалированных цистернах. – Изд. «Крым», 1964.
125. Скурихин И.М. // Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии. – 1965. – №3. – С. 31.
126. Hennig K., Burkhardt P. // Weinberg und Keller. – 1962. – №7. – S. 223.
127. Шприцман Э.М. // Труды МНИИПП. Т. II. – Кишинев, 1962. – С. 3; 266
128. Малтабар В.М., Шприцман Э.М., Андреев В.В. // Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1960. – Т. 15. – №4. – С. 41.
129. Скурихин И.М. // Труды ВНИИВиВ «Магарач». Т. XI, 1962. – стр. 100.
130. Нилов В.И., Скурихин И.М. // Виноделие и виноградарство СССР. – 1962. – №3. – С. 10.
131. Гаврилов Н.В., Скурихин И.М. Коньячное производство. – М.: Пищепромиздат, 1959.
132. Гулиев Р.Р., Начева Т.А., Дергачева С.С., Беркетова Л.В., Скурихин И.М. // Виноделие и виноградарство. – 2002. – №3. – С. 20.
133. Puech J.-L., Rabier P., Segur M.-C., Bertrand A. // «Les eaux-de-vie traditionnelles d'origine viticole» Ed. Lavoisier Tes et Doc, 1991. – P. 260.
134. Семененко Н.Т., Скурихин И.М. // Труды ВНИИВиВ «Магарач». Т. XV. – 1967. – С. 199.
135. Braus H., Eck I.W., Mueller M., Miller F.D. // Agric. Food. Chem. – 1957. – V. 5. – №6. – P. 458.
136. Walter F. // Alkohol-Ind. – 1960. – Bd. 73. – №1. – S. 9.
137. Семененко Н.Т. // Виноделие и виноградарство СССР. – 1965. – №8. – С. 12.
138. Семененко Н.Т. // Виноделие и виноградарство СССР. – 1964. – №2. – С. 29.
139. Кананадзе Т.А. // Труды Института садоводства, виноградарства и виноделия Грузинской ССР. Т. 14, 1962. – С. 215.
140. Recueil des méthodes internationales d'analyse des boissons spiritueuses, des alcools et de la fraction aromatiques des boissons. O.I.V. Paris, 1994.

141. Сборник международных методов анализа спиртных напитков, спиртов, водок и ароматической фракции напитков. – М.: Пищепромиздат, 2001.
142. Высоцкая Л.Э. // Виноделие и виноградарство СССР. – 1962. – №3. – С. 13.
143. Налимова А.А., Нилов В.И. // Труды ВНИИВиВ «Магарач». Т. XV, 1967. – С. 102.
144. Семененко Н.Т., Скурихин И.М. // Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии. – 1964. – №2. – С. 34.
145. Гулиев Р.Р., Начева Т.А., Волкович С.В., Скурихин И.М. // Виноделие и виноградарство. – 2001. – №1. – С. 17.
146. Савчук С.А., Власов В.Н., Апполонова С.А и др. // Журнал аналитической химии. – 2001. – №3. – С. 1.
147. Савчук С.А., Власов В.Н. // Виноград и вино России. – 2000. – №5. – С. 5.
148. Власов В.Н., Маруженков Д.С. / Виноград и вино России. – 1999. – №1. – С. 28.
149. Шприцман Э.М. // Труды МНИИПП. Т. IV. – Кишинев, 1959. – С. 213.
150. Майоров В.С. // Виноделие и виноградарство СССР. – 1956. – №7. – С. 22.
151. Reynaud E., Guimberteau G. // Ann. Techn. agris. 1962. – V. 11, №2. – P. 85.
152. White A.G., Werkman C.H. // Arch. Biochem. – 1947. – V. 13. – P. 27.
153. Mazerolles C., Vidal J.P., Lablanquie O., Cantagrel R. // 1er Symposium Scientifique International de COGNAC. – 1992. – P. 438.
154. Arramon G., Saucier C., Tijou S., Glories Y. // Lcgc North America. 2003. – V. 21, №9. – P. 910–918.

Содержание

Предисловие	6
Глава I. Химический состав коньячных виноматериалов.....	9
Развитие коньячного производства в России.....	9
Производство коньяка во Франции	9
Сорта винограда для производства коньяков	14
Химический состав коньячных виноматериалов	16
Глава II. Физико-химические и химические процессы при перегонке коньячных виноматериалов.....	23
Физико-химические процессы	27
Химические процессы.....	34
Глава III. Химические и физические свойства древесины дуба.....	39
Строение и физико-механические свойства древесины дуба.....	39
Химический состав древесины дуба.....	43
Лигнин.....	45
Дубильные вещества.....	52
Гемипеллюлозы.....	58
Целлюлоза.....	59
Смолистые, зольные и другие вещества	59
Микробиологический состав клепки.....	61
Изготовление бочек.....	62
Глава IV. Химический состав коньячных спиртов и коньяков.....	64
Летучие вещества	64
Спирты	68
Органические кислоты.....	77
Сложные эфиры.....	82
Альдегиды и ацетали	85
Нелетучие вещества	91
Лигнин и продукты его распада (ароматические альдегиды и кислоты)	91
Дубильные вещества и близкие к ним соединения.....	105
Углеводы и продукты их превращений.....	107
Минеральные и другие вещества.....	115
Ультрафиолетовые спектры поглощения.....	117
Инфракрасные спектры поглощения.....	125
Физико-химические свойства коньячных спиртов и коньяков	129
Химический состав и органолептические свойства коньяков.....	130

Техника проведения дегустаций	131
Значение летучих веществ	131
Значение нелетучих веществ	143
Действие коньяка на человеческий организм	145
Глава V. Химические и физико-химические процессы при выдержке коньячных спиртов в дубовых бочках	148
Химические процессы при выдержке коньячных спиртов	148
Превращения летучих веществ	148
Превращения нелетучих компонентов	157
Превращение лигнина	169
Окислительно-восстановительные процессы при выдержке коньячных спиртов	191
Физико-химические процессы при выдержке коньячных спиртов	200
Испарение и влагоперемещение	200
Диффузия	216
Изменения состава дубовой клепки при выдержке коньячных спиртов	216
Химические превращения при выдержке коньячных спиртов	220
Глава VI. Химические процессы при резервуарной выдержке коньячных спиртов и ускоренном созревании коньяков и бренди	225
Ускорение созревания коньячных спиртов, коньяков и подобных спиртных напитков	225
Окислительные воздействия	225
Обработка и экстрагирование древесины дуба	231
Обработка теплом и холодом	252
Выдержка коньячных спиртов в эмалированных резервуарах	252
Глава VII. Химические процессы при купаже и обработке коньяка	260
Купаж коньяка	260
Обработка коньяка	265
Глава VIII. Методы анализа коньячных спиртов и коньяков	277
Определение летучих компонентов	277
Определение нелетучих компонентов	279
Определение цветности коньяков	285
Определение фальсификации коньяка	285
Литература	286

Index

Introduction	6
Chapter I. Chemical composition of cognac wine stock	9
Development of cognac production in Russia.....	9
Production of cognac in France.....	9
Grapes for cognac.....	14
Chemical composition of cognac wine stock.....	16
Chapter II. Physical-chemical and chemical processes in distillation of cognac wine stock	23
Physical-chemical processes.....	27
Chemical processes.....	34
Chapter III. Chemical and physical properties of the oak wood	39
Structure and physical and chemical properties of oak wood.....	39
Chemical composition of oak wood.....	43
Lignin.....	45
Tanning substances.....	52
Hemicellulose.....	58
Cellulose.....	59
Gummy, ashy and other substances.....	59
Micro-biological composition of clapboard.....	61
Manufacture of barrels.....	62
Chapter IV. Chemical composition of cognac spirits and cognacs	64
Volatile substances.....	64
Spirits.....	68
Organic acids.....	77
Complex esters.....	82
Aldehydes and acetals.....	85
Non-volatile substances.....	91
Ligning and products of its decomposition (aromatic aldehydes and acids).....	91
Tanning substances and the like.....	105
Carbohydrates and products of their transformation.....	107
Mineral and other substances.....	115
Ultraviolet spectra of absorption.....	117
Infrared spectra of absorption.....	125
Physical and chemical properties of cognac spirits and cognacs.....	129
Chemical composition and organoleptic properties of cognacs.....	130
Tasting technique.....	131
Importance of volatile substances.....	131
Importance of non-volatile substances.....	143

Impact of cognac on a human body.....	145
Chaprt V. Chemical and physical-chemical process during the aging of cognac spirits in oak barrels.....	148
Chemical processes during the aging of cognac spirits	148
Transformation of volatiles substances	148
Transformation of non-volatile substances.....	157
Transformation of lignin	169
Oxidation-reduction during the aging of cognac spirits	191
Physical-chemical processes during the aging of cognac spirits	200
Evaporation and transfer of water	200
Diffusion	216
Changes in the composition of the oak clapboard during the aging of cognac spirits.....	216
Chemical transformations during the aging of cognac spirits	220
Chapter VI. Chemical processes during the aging of cognac spirits in tanks and accelerated aging of cognacs and brandy	225
Accelerated aging of cognac spirits, cognacs and alike alcohol drinks.....	225
Oxidation.....	225
Treatment and extraction of the oak wood	231
Hot and cold treatment	252
Aging of cognac spirits in enameled tanks	252
Chapter VII. Chemical processes during the blending and treatment of cognac	260
Blending	260
Treatment	265
Chapter VIII. Analysis of cognac spirits and cognacs.....	277
Identification of volatile components	277
Identification of non-volatile components.....	279
Determiantion of color	285
Indentification of cognac adulteration	285
References	286

05-70060



Профессор Игорь Михайлович Скурихин - известнейший в мире специалист по производству коньяка. Коньячным производством он начал заниматься с 1951 г. на Тираспольском коньячном заводе, будучи дипломником Московского технологического института пищевой промышленности. Защитив диплом с отличием, с 1952 г. он начал работу во Всесоюзном институте виноделия и виноградарства «Магарач» (г. Ялта). Основное внимание уделял изучению основ созревания коньячного спирта в дубовых бочках, что позволило разработать резер-

вуарный способ выдержки коньячных спиртов (без излишних потерь спирта на испарение). В процессе работы И. М. Скурихин ежегодно посещал большинство коньячных заводов страны (тогда СССР), в первую очередь Ереванский, Тбилисский, Одесский, Тираспольский, Кизлярский и ряд других передовых предприятий.

Изучение процесса созревания проводил совместно с рядом академических институтов, оснащенных самой современной научной техникой, позволявшей проводить малодоступные даже сейчас ЯМР, ИК, УФ исследования коньяка. После перехода на работу в 1974 г. в Институт питания РАМН он занялся изучением токсичных элементов в составе коньяка, расширив тем самым спектр исследований. Помимо большой обзорной статьи в ведущем химическом журнале страны («Журнал аналитической химии») были опубликованы (впервые в мире) 5 статей в ведущем мировом химическом журнале (J. of O.A.C. Int.). Эти и другие работы И. М. Скурихина послужили основанием для избрания его - первым из российских химиков - членом Международной организации официальных аналитических химиков. Он был представителем СССР, а затем России в Кодексном Комитете объединенной комиссии ФАО (MAS) и ВОЗ по методам анализа и саμπлингу. И. М. Скурихин был избран член-корреспондентом Международной академии информатизации, Нью-Йоркской Академии наук и ряда других академий. Он опубликовал 15 монографий и справочников по химии пищевых продуктов, в том числе 5 по вину и коньяку, а кроме того, более 400 статей по разнообразным вопросам пищевой химии. Под его руководством защищено 15 кандидатских диссертаций.