

Автор ер.

Н-36

Министерство высшего и среднего специального образования УССР

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ

НАЧЕВА  
ТАТЬЯНА АЛЕКСАНДРОВНА

**ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБОВ ОБОГАЩЕНИЯ  
КОНЬЯЧНЫХ СПИРТОВ И КОНЬЯКОВ  
ВЫСОКОКИПАЮЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ**

(Специальность—05.18.08—технология виноградных  
и плодово-ягодных напитков и вин)

Диссертация написана на русском языке

**АВТОРЕФЕРАТ**  
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

Пер. учет 1987 г.

ОДЕССА — 1974

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ УССР

О Д Е С С К И Й  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Н А Ч Е В А  
ТАТЬЯНА АЛЕКСАНДРОВНА  
ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБОВ ОБОГАЩЕНИЯ КОНЬЯЧНЫХ  
СПИРТОВ И КОНЬЯКОВ ВЫСОКОКИПАЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ

(Специальность - 05.18.08 - технология  
виноградных и плодово-ягодных напитков  
и вин)

Диссертация написана на русском языке

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

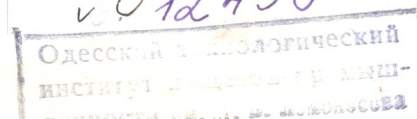
ОНАХТ 18.06.12  
Изучение способов об



v012450

Одесса - 1974

v. 012450



ДВТОР v 012450  
НЗБ НАЧЕВА Т. А.  
ИЗУЧ. СПОСОБОВ ОБОГ.  
1974 6/8

12

Работа выполнена на Одесском вино-коньячном комбинате

Научные руководители:

Доктор химических наук, профессор

**В. И. НИЛОВ**

Доктор технических наук

**И. М. СКУРИХИН**

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОПОНЕНТЫ:

Доктор биологических наук

**Б. Л. МНДЖОЯН**

Кандидат технических наук, доцент

**В. А. РУСАКОВ**

Ведущее предприятие - Тираспольский вино-коньячный комбинат

Автореферат разослан "19" декабря 1974 г.

Защита диссертации состоится "31" января 1975 г.

в 10 часов на заседании Ученого Совета Одесского технологического института пищевой промышленности им. М. В. Ломоносова

г. Одесса, ул. Свердлова, 112

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения, просим направить в Ученый Совет института по адресу:

гор. Одесса, ул. Свердлова, 112, ученому секретарю.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА

КАНДИДАТ ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

**Л. А. ЗАПОРОЖЕЦ**

## В В Е Д Е Н И Е

Директивами XXIV съезда КПСС предусмотрено повышение технического уровня и эффективности производства. Особое внимание уделено вопросу повышения качества продукции, в том числе и винодельческой.

В девятой пятилетке (1971-1975 г.г.) поставлена задача - увеличить производство коньяков с 5,36 млн. дал в 1970 году до 6,7 млн. дал или 124,9 % - в 1975 году.

Увеличение производства коньяков сопровождается улучшением их вкусовых и ароматических свойств, что в значительной степени зависит от состава и количества летучих веществ коньячных спиртов. Летучие вещества коньяков представляют для исследователей особый интерес, так как их состав и количество можно в известной степени регулировать в длительном процессе коньякообразования.

Изучением состава летучих веществ коньячных спиртов и коньяков занимались многие советские ученые: Нилов В.И., Скурихин И.М., Мнджоян Б.Л., Маслов В.А., Малтабар В.М., Клишковский З.Н., Мамакова З.А., а также зарубежные: Лафон Ж., Личев В., Нусев И., Суомалайнен Х и другие. Скурихин И.М., изучая пороговые концентрации важнейших летучих компонентов коньячных спиртов и коньяков, показал, что основными, ответственными за их аромат веществами, являются высококипящие соединения, из них наиболее интенсивным запахом обладают высшие жирные и ароматические альдегиды и спирты, а также компоненты "этантового эфира".

Однако роль некоторых высококипящих веществ в сложении характерного букета коньячных спиртов и коньяков выяснена еще недостаточно. Еще меньше изучены и разработаны пути, направленного регулирования состава коньячных спиртов, методы обогащения их высококипящими компонентами.

## ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Целью настоящей работы явилось изучение сущности образования высококипящих компонентов на основных этапах приготовления коньяков, а именно: сортовых особенностей коньячных виноматериалов, выбраживания сусла, режимов перегонки, особых условий выдержки коньячных спиртов, купажирования коньяков.

На основе полученных данных была поставлена задача разработки ряда новых технологических приемов, ведущих к обогащению коньячных спиртов и коньяков высококипящими компонентами и тем самым улучшающих их качество.

Опыты проводились как в лабораторных условиях, так и в широких производственных масштабах.

В процессе исследований был использован ряд современных методов анализа, в частности, газожидкостная, бумажная и тонкослойная хроматографии.

Содержание энантового эфира и этилацетата определяли методом, разработанным Налимовой А.А. и Бузни Ю.А. (1973), общее количество альдегидов, высшие альдегиды, ацетальдегид определяли методом, разработанным Налимовой А.А. (1969) с изменениями, внесенными нами применительно к высокоспиртуозным жидкостям.

### I. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОРТА ВИНОГРАДА, СПОСОБА ВЫБРАЖИВАНИЯ СУСЛА И РЕЖИМОВ ПЕРЕГОНКИ НА СОСТАВ ВЫСОКИПЯЩИХ КОМПОНЕНТОВ КОНЬЯЧНЫХ СПИРТОВ

#### а) Влияние сорта винограда на состав высококипящих компонентов коньячных спиртов

На качество коньячных спиртов большое влияние оказывают высококипящие и нелетучие вещества коньячных виноматериалов. Состав этих веществ в значительной степени зависит от сорта винограда. Поэтому представляло несомненный интерес выяснение

влияния указанных компонентов виноматериалов, приготовленных из различных сортов винограда, на качество коньячных спиртов.

Изучая состав сортовых виноматериалов, приготовленных по единой технологии, мы косвенно можем судить о влиянии сорта винограда.

С этой целью исследованию подвергались коньячные виноматериалы, приготовленные по обычной технологии из европейских сортов винограда: Алиготе, Ркацители, Тербаш, Шабаш и Кара-Узюм из районов Крыма и Одесской области, являющихся основными поставщиками коньячных виноматериалов для Одесского винноконьячного комбината, на котором выполнялась настоящая работа.

Поскольку при перегонке вина наибольшим изменениям с образованием летучих компонентов, в частности альдегидов, подвергается азотистые соединения, нами был исследован их состав (см. таблицу I). Из полученных данных видно, что наиболее богаты азотом и общим азотом оказались виноматериалы из сортов Алиготе и Тербаш.

Качественный состав аминокислот определяли методом бумажной хроматографии. Из 16-ти определенных аминокислот преобладающими в количественном отношении были пролин, глутаминовая и аспарагиновая кислоты,  $\alpha$ -аланин, аргинин, лизин. В виноматериале сорта Ркацители в значительных количествах был найден также  $\beta$ -фенилаланин.

Сортовые виноматериалы были подвергнуты фракционированной перегонке на аппаратах с тарелками Мусторуса в 3-х кратной повторности.

В полученных коньячных спиртах было определено содержание энантового эфира, высших альдегидов (табл. I). Из данных этой таблицы видно, что наибольшее количество высших альдегидов

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

сортных виноматериалов и полученных из них коньячных спиртов

№ п/п	Наименование образцов	Виноматериал		Азот		Коньячный спирт		Дегустационная оценка				
		Альдегиды (Сисьюль-Фитинг метод)	Энантоновый эфир	Общая щ-к	Аминный эфир	Энантоновый эфир	Альдегиды Сумма альдегид					
		рН	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/100 мл б/с					
1.	Алиготе (Одесская область)	3,4	5,2	96	632,8	386,6	30	7,0	9,2	3,8	2,5	7,9
2.	Ркацители (Одесская область)	3,01	4,8	92	256,2	121,0	-	8,0	12,3	4,0	5,1	8,0
3.	Алиготе (Крым)	3,2	6,1	80	337,4	246,0	0,8	6,7	10,4	4,8	2,4	7,65
4.	Кара-Узюм (Крым)	3,4	4,4	95	261,8	196,0	20	9,4	3,7	1,4	1,3	7,7
5.	Тербаш (Крым)	3,1	5,2	85	389,8	266	-	7,7	18,8	3,5	2,9	7,9
6.	Шабаш (Крым)	3,2	3,5	65	323,4	187,6	9	7,0	7,3	2,8	2,4	7,8

было определено в высококачественных коньячных спиртах из сортов Ркацители, Алиготе (Одесская область) и Тербаш, исходные виноматериалы которых содержали, как правило, значительное количество аминного азота и имели низкое рН. В этих же спиртах обнаружено высокое содержание энантиомерного эфира, количество которого в исходных виноматериалах было также значительным.

С целью выяснения содержания отдельных карбонильных соединений в сортных коньячных спиртах были применены бумажная и тонкослойная хроматографии 2,4-динитрофенилгидразонов и озазонов, раздельно выделенных из коньячных спиртов по методике Day (1965).

В качестве сравнения исследованию был подвергнут французский коньячный спирт, признанный дегустаторами высококачественным.

Наибольшее количество 2,4-динитрофенилгидразонов, выделенных из 250 мл спирта, было получено из французского коньячного спирта (186 мг) и из спиртов Ркацители (122 мг), Алиготе (105 мг) и Тербаш (110 мг), в то время как из этих же спиртов было получено наименьшее количество озазонов, что свидетельствует о значительном содержании в этих спиртах карбонильных соединений и небольшом — дикарбонильных соединений.

Во всех коньячных спиртах были обнаружены фурфурол, формальдегид, ацетальдегид, пропионовый, изомасляный, изовалериановый альдегиды и в следах — неизвестный альдегид. Причем содержание фурфурола и пропионового альдегида в исследованных коньячных спиртах было небольшим, в то время как во французском спирте эти альдегиды обнаружены в большем количестве: фурфурола больше в 3-4 раза, пропионового альдегида — в 3 раза. Исключение составлял только спирт из Ркацители, в котором

содержание пропионового альдегида было выше, чем в остальных опытных коньячных спиртах. В исходных же виноматериалах в значительном количестве был обнаружен только ацетальдегид, остальные альдегиды присутствовали в следах или вовсе отсутствовали.

Увеличение содержания высших альдегидов в опытных коньячных спиртах по сравнению с их содержанием в виноматериалах свидетельствует о том, что при перегонке вина происходит неферментативное дезаминирование аминокислот с образованием альдегидов. Причем высших альдегидов образуется тем больше, чем выше содержание аминного азота в исходных виноматериалах и ниже значение pH (кислая среда препятствует вторичному взаимодействию высших альдегидов с полифенолами. Нилов В.И., 1973).

Методом тонкослойной хроматографии в исследуемых коньячных спиртах были определены глиоксаль, метилглиоксаль и диацетил. Во французском коньячном спирте и в спирте из Ркацители диацетил обнаружен в следах, в остальных спиртах диацетил обнаружен в значительных количествах.

Для исследования состава остальных высококипящих компонентов опытных коньячных спиртов был применен метод газожидкостной хроматографии. Наиболее богатым высококипящими веществами оказался французский коньячный спирт, в частности, в нем преобладали компоненты энантового эфира: этилкаприлат, этилкапринат, этиллаурат, этилмиристат, в большом количестве был найден фурфурол. В спирте из Ркацители преобладали β-фенилэтанол, терпинеол, линалоол, компоненты энантового эфира, в спирте из Алиготе (Одесская область) - этиллактат, изоамиллактат, терпинеол, линалоол.

Опытные партии коньячных спиртов выдерживались в дубо-

вых бочках 6 лет, после чего из них были приготовлены коньячки. Как коньячные спирты, так и коньячки подвергались органолептической оценке дегустационной комиссией Одесского виноконьячного комбината. Высшие дегустационные оценки получили коньячные спирты из сортов Ркацители, Алиготе (Одесская область) и Тербал, в аромате которых преобладали цветочные и сортовые тона. Коньячки из этих спиртов имели тонкий цветочно-ванильный аромат, легкий вкус с "мыльными" тонами и цветочным послевкусием, особенно из сорта Ркацители. Коньячные спирты и коньячки из сортов Шабен, Кара-Узюм и Алиготе (Крым) имели аромат несколько слабее и проще, менее мягкий вкус.

Из проведенных исследований видно, что виноматериалы, обладающие повышенным содержанием аминокислот, дают при перегонке коньячные спирты с более значительным накоплением ряда высококипящих летучих компонентов, в том числе энантового эфира и ряда высших альдегидов, что коррелирует с более высоким качеством коньячных спиртов и коньяков, приготовленных из них.

Таким образом, при сортоиспытаниях в коньячном производстве следует стремиться, наряду с другими требованиями, к повышенному содержанию аминокислот в исходном сырье.

б) Влияние периодического и непрерывного выбраживания сусла на накопление высококипящих веществ в коньячных спиртах

В последние годы на заводах первичного виноделия стали широко внедряться установки непрерывного брожения, в которых предусмотрена регулировка ряда параметров: температуры брожения, скорости потока, времени контакта дрожжей со сбраживаемым суслом. Контакт дрожжей со сбраживаемым суслом способ-

ствует обогащению вина продуктами автолиза дрожжей и ферментами и тем значительнее, чем больше продолжительность этого контакта.

Для выяснения влияния различных способов брожения на качество коньячных спиртов нами были приготовлены коньячные виноматериалы периодическим и непрерывным брожением. Причем с установки непрерывного брожения были отобраны партии виноматериалов обедненные (через 5 дней брожения) и обогащенные (через 15 дней брожения) азотом. Опты проводили в совхозе "Черноморец" Одесской области.

Химический анализ (табл. 2) показал, что первые партии сброженного виноматериала, отобранные после 5-ти дней непрерывного брожения, содержат меньше общего и особенно аминного азота. С удлинением цикла брожения до 15 дней происходит увеличение содержания общего и аминного азота.

Обогащение виноматериала аминокислотами при длительном контакте с дрожжами может происходить как благодаря автолизу дрожжей, так и вследствие действия внеклеточной протеиназы и пептидазы дрожжевых клеток, в результате чего в бродящей среде происходит глубокое расщепление протеинов самого суслу (Абдуразакова, 1973).

В коньячных спиртах, полученных из этих виноматериалов (перегонка осуществлялась на аппарате КУ-500), видна (табл.2) зависимость содержания энантового эфира от длительности контакта виноматериала с дрожжами.

Бумажной хроматографией 2,4 динитрофенилгидразонов, выделенных из этих спиртов, выявлено увеличение содержания пропионового, изомаляного и изовалерианового альдегидов во всех опытных спиртах, полученных из виноматериалов после

Таблица 2

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

ОПЫТНЫХ ВИНОМАТЕРИАЛОВ И КОНЬЯЧНЫХ СПИРТОВ

№ п/п	Наименование образцов	Виноматериал		Азот		pH	Коньячный спирт		Этантов. спирт	Альдегиды (мг/100 мл с/с)	Стадия сивая оценка
		Способ брожения	pH	общий	аминный		Этант.	pH			
1.	Алиготе - контроль	периодический	2,96	382	243	1,84	16,2	128,3	7,50		
2.	Алиготе - I	непрерывный (5 дней)	3,02	357	212	2,2	19,4	47,6	7,65		
3.	Алиготе - II	непрерывный (15 дней)	3,04	398	265	2,05	32,7	68,2	7,80		
4.	Рвангители - контроль	периодический	3,01	256	121	3,36	4,1	22,4	7,65		
5.	Рвангители - I	непрерывный (5 дней)	3,0	162	82	3,42	8,0	16,8	7,75		
6.	Рвангители - II	непрерывный (15 дней)	3,02	261	172	3,65	12,0	31,3	8,00		

15 дней брожения, в 1,5-2 раза по сравнению с их содержанием в спиртах, полученных из виноматериалов после 5 дней брожения.

Дегустационная оценка (табл.2) показала, что наиболее высококачественные коньячные спирты были получены из виноматериалов с удлинённым циклом брожения в потоке (15 дней).

Для сравнения качественного и количественного состава высококипящих компонентов в опятных коньячных спиртах из них были получены экстракты летучих компонентов и записаны их хроматограммы при программировании температуры на газовом хроматографе "Цвет-3".

Газохроматографическими исследованиями экстрактов летучих компонентов коньячных спиртов из сорта Ркавители установлено, что с увеличением времени контакта с дрожжами при выбраживании коньячных виноматериалов коньячные спирты обогащаются высшими спиртами (н-пропиловым, н-бутиловым, н-амиловым, н-гексиловым), высококипящими эфирами (этилкапрокатом, изоамилкапрокатом, этилкаприлатом, этилкаприкатом, этиллауратом, этилмирикатом, этилпальмитатом), а также терпинеолом и  $\beta$ -фенилэтаноолом.

Таким образом, для обогащения коньячных спиртов ценными высококипящими компонентами букета выбраживание сусла на коньячные виноматериалы следует проводить в установке непрерывного выбраживания с удлинением времени его контакта с дрожжами до 15 дней.

в) Влияние режимов перегонки на содержание высококипящих компонентов коньячных спиртов

Известна роль альдегидов, которые как в свободном состоянии, так и в виде ацеталей участвуют в букетобразовании

коньячного спирта (Личев, Панайотов, 1958; Скурихин, 1963; Миджолн, 1972). Однако механизм альдегидообразования при перегонке вина исследован недостаточно.

С целью изучения этого процесса и выяснения каталитической роли меди проводили в лабораторных условиях в стеклянных колбах опытные перегонки 5-ти различных виноматериалов с добавлением 65 г/л медных стружек и без них. Продолжительность простой перегонки каждого виноматериала составляла 6 и 10 часов. Исследованию подвергали исходные виноматериалы, дистилляты, полученные после их перегонки, и барду.

Методом бумажной хроматографии был определен аминокислотный состав исходных виноматериалов и барды. Во всех опытах с увеличением времени перегонки с 6 до 10 часов и особенно при наличии в перегонной колбе медных стружек наблюдалось уменьшение содержания в барде таких аминокислот, как цистин, гистидин, аргинин, аспарагиновая кислота, что подтверждает протекание процесса окислительного дезаминирования аминокислот виноматериала во время перегонки и усиление этого процесса при увеличении длительности перегонки, особенно при катализирующем действии меди. Количество таких аминокислот, как лизин,  $\alpha$ -аланин, пролин, тирозин,  $\omega$ -масляная и глутаминовая кислоты, треонин,  $\beta$ -фенилаланин, лейцин, в барде несколько увеличивалось или не изменялось по сравнению с их содержанием в исходном виноматериале. В барде некоторых опытов появились две неидентифицированные аминокислоты, не обнаруженные в вине. Это можно объяснить частичным гидролизом пептидов до аминокислот при естественной кислотности вина и повышенной температуре.

Из табл.3 (опыты 2-5) видно, что с увеличением продолжительности перегонки и в присутствии меди наблюдается



в нем дрожжевых клеток.

После кипячения этого виноматериала с обратным холодильником в течение 10 часов содержание сахара в нем увеличилось в 1,3 раза.

Установлено (Датунашвили, 1973; Зинченко, 1973; Рибера-Гайон и Пейно, 1971), что вино и дрожжи содержат легкогидролизуемые полисахариды. Из описанных опытов можно заключить, что в процессе кипячения вина под влиянием его естественной кислотности легкогидролизуемые формы полисахаридов вина и дрожжей гидролизуются до моносахаридов.

Таким образом, при длительном кипячении в перегоняемом вине увеличивается содержание сахаров и аминокислот, в результате чего интенсифицируются сахаро-аминные реакции, многие продукты которых являются дополнительным источником обогащения коньячных спиртов высококипящими летучими компонентами, в частности высшими альдегидами.

г) Влияние азотистых, дубильных веществ и pH вина при перегонке на обогащение коньячных спиртов высококипящими компонентами

Коньячные виноматериалы в зависимости от сорта винограда, экологических условий его произрастания, применяемой агротехники, технологии переработки винограда могут отличаться по химическому составу и, в частности, по содержанию азотистых и дубильных веществ, кислотности, что имеет первостепенное значение при перегонке.

Зависимость состава коньячных спиртов от концентрации в виноматериалах аминокислот, дубильных веществ и pH изучали в лабораторных условиях на опытах с нейтральным виноматериалом, содержащим минимальное количество азотистых и ду-

бильных веществ.

Состав перегоняемого виноматериала изменяли путем добавок чистых аминокислот, танина, соды или винной кислоты. Режим перегонки во всех опытах соблюдался одинаковый.

В исследованном составе полученных дистиллятов особый интерес представляли данные по содержанию альдегидов.

Из табл. 4 видно, что общее содержание альдегидов в дистиллятах, как правило, больше в случаях высокого pH перегоняемого вина. Однако, в этом случае увеличение содержания альдегидов идет за счет ацетальдегида, тогда как содержание высших альдегидов уменьшалось, очевидно, за счет вторичного взаимодействия их с танином. И наоборот, при низком значении pH перегоняемого вина, невысоком и даже повышенном содержании дубильных веществ увеличивалось содержание высших альдегидов, хотя общее содержание альдегидов в дистиллятах несколько уменьшалось.

Проведенными газохроматографическими анализами экстрактов летучих компонентов дистиллятов установлено, что более интенсивное накопление n-пропанола, n-бутанола, гексанола, бурфура,  $\beta$ -фенилэтилацетата, терпинеола, компонентов энантиомерного эфира наблюдается в дистиллятах, полученных после перегонки вина с pH, равным 2,8, а также с увеличением концентрации в вине аминокислот и танина.

Полученные дистилляты были продегустированы специалистами Одесского вино-коньячного комбината. Высшие органолептические оценки получили образцы, содержащие наибольшее количество указанных ранее высококипящих компонентов. Они имели приятный цветочный аромат, усиливавшийся при низком значении pH и значительном содержании танина в перегоняемом



Таблица 5

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОПЫТНЫХ КОНЬЯЧНЫХ СПИРТОВ

Наименование опытных коньячных спиртов	Крепость % об.	pH	Тирозин-кислотность		Этил-каприлат		Этил-лактат		Изобу-танол	Изопен-танол	Сумма высших алифатических компонентов	Летуче-стильная оценка
			мг/100мл	г/г	мг/100 мл	г/г	мг/100 мл	г/г				
1. Алиготе (контроль)	60,43	4,11	30,53	1,4	0,95	21	38,4	143	204,75	7,4		
2. "- (перегонка с бардой)	61,26	4,69	20,00	1,7	0,22	29,4	38,8	165	235,12	7,55		
3. "- (перегонка со сбардой)	69,59	4,67	26,40	1,0	1,06	16,1	28,8	152,3	199,28	7,52		
4. "- (перегонка с сбардой)	62,28	4,51	29,50	0,7	0,7	22,4	38,5	167	229,4	7,5		
5. "- (перегонка с сбардой)	65,17	4,08	28,20	1,2	0,8	10,3	36,9	137,5	186,7	7,45		
6. Фраштели (контроль)	73,95	3,25	33,13	1,4	0,53	8,8	6,6	133	150,33	7,45		
7. "- (перегонка с бардой)	64,0	3,22	33,49	1,36	1,35	17,7	7,6	140	168,01	7,53		
8. "- (перегонка со сбардой)	59,72	2,89	61,52	1,74	0,88	22,2	24,2	268	317,02	7,60		
9. "- (перегонка с сбардой)	59,15	3,27	31,06	0,9	0,51	16,6	9,5	150	177,51	7,55		
10. "- (перегонка с сбардой)	67,40	3,51	25,41	0,64	0,4	11,8	23,6	197	233,44	7,65		

высококипящие соединения перегоняемого вина и находящихся в нем дрожжей.

На основе этих соображений, нами были проведены опытные перегонки виноматериала с добавлением барды в количестве 5-15%. Основной эффект такой перегонки заключается в этерификации жирных кислот, вносимых с бардой, с высшими спиртами и этиловым спиртом, содержащимися в виноматериале, в результате чего коньячный спирт обогащается этиловыми эфирами жирных кислот, в частности и теми, которые входят в состав энантового эфира. Кроме того, в барде содержится заметное количество сахаров и аминного азота. Поэтому при перегонке виноматериала с добавлением барды, будет интенсифицироваться сахаро-аминная реакция, промежуточные продукты которой являются важным источником обогащения коньячных спиртов летучими компонентами (Кишковский и др., 1972; Оганезова, 1973).

Нашими опытами установлено, что реакция этерификации значительно усиливается в результате непродолжительной (10-20 минут) термической обработки барды при 105-110 °С, что достигается введением острого пара в куб с бардой. Термически обработанная барда добавляется перед перегонкой в коньячный виноматериал в количестве 5-15%. При этом целесообразно производить многократную перегонку с остатками барды в перегонном кубе от предыдущей перегонки до 3-4-х кратного ее использования.

Нами проводились опыты по перегонке виноматериалов из сортов Алиготе и Фраштели с остатками барды в количестве 10% от предыдущих перегонок. Делали по 4 последовательных перегонки. Результаты опытов представлены в табл.5. Из этих данных видно, что с добавлением барды, как правило, увеличи-

вается сумма высококипящих компонентов, в том числе изопентанола. Дегустация показала, что добавление барды во всех случаях приводило к улучшению качества коньячных спиртов по сравнению с контролем.

Таким образом, для обогащения коньячных спиртов высококипящими компонентами в процессе перегонки целесообразно проводить перегонку виноматериала с добавлением термически обработанной коньячной барды.

б) Обогащение коньячных спиртов высококипящими веществами винных дрожжей

Винные дрожжи содержат значительные количества высококипящих веществ: компонентов энантового эфира, терпеноидных соединений (Якина и др., 1972) и других.

Все известные способы обогащения коньячного спирта энантовым эфиром дрожжей не обеспечивают достаточно высокого накопления желаемых компонентов, в связи с чем предпринимались поиски новых способов такого обогащения. Поставленная задача была достигнута путем непосредственной экстракции винных дрожжей коньячным спиртом.

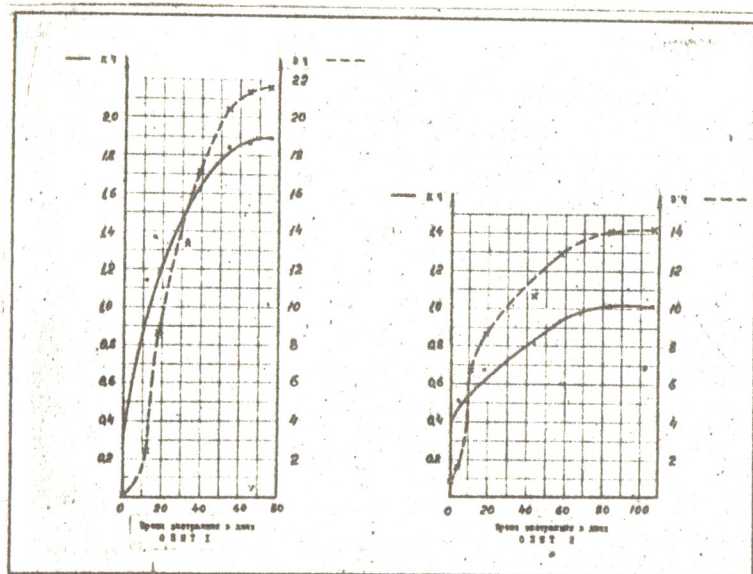
Для этого прессованные винные дрожжи, полученные после снятия с дрожжевого осадка белого европейского виноматериала, заливали молодым коньячным спиртом в соотношении 1 : 5 и выдерживали 2-3 месяца при температуре 20-35°C, периодически взбалтывая. В ходе выдержки определяли кислотные и эфирные числа.

Как видно из рис. I, наиболее интенсивно проходил рост кислотных и эфирных чисел в первый месяц выдержки, а после 2-3 месяцев выдержки практически их рост прекращался, то есть процесс обогащения коньячного спирта заканчивался.

Для выяснения состава веществ, переходящих из дрожжей в коньячный спирт, осуществляли также настой на дрожжах не коньячным спиртом, а газохроматографически чистым спиртом-ректификатом (коньячный спирт сам содержит разнообразные летучие компоненты, которые могли бы исказить истинную картину). После 3-х месячной выдержки этого спирта на дрожжах содержание энантового эфира в нем составило 526,3 мг/л, аминного азота - 28 мг/л, сахара до инверсии - 134,4 мг/л, после инверсии - 152,8 мг/л.

Результаты газохроматографического анализа (рис. 2) экстракта летучих примесей, выделенных из выдержанного на дрожжах спирта-ректификата, показали, что в спирт из дрожжей перешло большое количество ароматических соединений, из которых наибольший процент составляют компоненты энантового эфира. В спирт перешли также ценные высококипящие компоненты, как линалоол, терпинеол,  $\beta$ -фенилэтанол, а также высшие спирты, причем изопентанол перешел в сравнительно небольшом количестве.

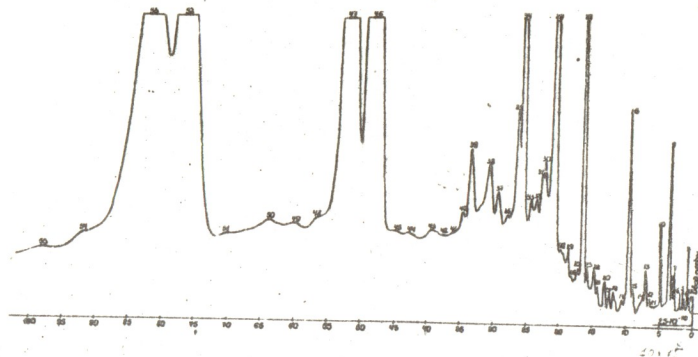
Коньячный спирт, полученный вышеуказанным способом, может быть использован во всех технологических операциях, предусмотренных технологией виноделия и коньячного производства. Молодой свежеперегнанный коньячный спирт после обогащения может быть направлен на дальнейшую бочковую или резервуарную выдержку и использован в купаже ординарных и марочных коньяков. Выдержанный коньячный спирт после обогащения можно использовать для приготовления спиртованных вод, идущих в купажи, а также для получения ликера, применяемого в шампанском производстве. В последнем случае для более высокого обогащения коньячного спирта энантовыми эфирами следует подкислять коньячный спирт до pH 2,5-3,5 лимонной или ортофосфорной



**Рис. 1** Динамика роста кислотных и эфирных чисел коньячного спирта, выдерживаемого на прессованных винных дрожжах.

————— кислотное число (КЧ)

- - - - - эфирное число (ЭЧ)



**Рис. 2** Хроматограмма высококипящих компонентов, перешедших в очищенный спирт-ректификат из прессованных винных дрожжей (хроматограф "Цвет-3").

**Обозначения:** 10-н-пропанол; 13-изобутанол; 14-н-бутанол; 15-этилкапронат; 16-изопентанол; 17-н-пентанол; 18-изоамилкапронат; 19-этиллактат; 20-этиленантат; + гексанол; 21-гептанол; 24-этилкаприлат; 25-фурфурол; 26-этилпеларгонат; 27-линалоол; 28-изоамиллактат; 29-этилкапринат; 30-терпинеол; 34-этиллаурат; 37- $\beta$ -фенилэтанол; 39-этилмиристат; 46-этильпальмитат; 52-этилстеарат.

Остальные пики -- неидентифицированы.

кислотами.

в) Новый способ получения спиртованных вод

Известные способы получения спиртованных вод, используемых для снижения крепости коньячных спиртов при изготовлении коньяков, не способствуют улучшению качества последних.

С целью обогащения спиртованных вод высококипящими компонентами нами предложена предварительная обработка воды кипячением с 0,2-5% винных дрожжей и последующей отгонкой паром дистиллята, который используется взамен дистиллированной воды.

Для выявления возможно большего числа продуктов такой перегонки водную суспензию дрожжей готовили с завышенной концентрацией - 25 %.

Выделенные экстракты летучих продуктов перегонки водной суспензии дрожжей исследовали на газовом хроматографе "Цвет-3" с программированием температуры на набивных и капиллярных колонках. Было определено 108 летучих компонентов. Из них количественно выделялись метилпропионат, пропилформиат, изопропанол, н-пропанол, изобутанол, н-бутанол, этилкапронат, фенилэтилацетат, этилкаприлат, метилпеларгонат, метилкапринат, амиллактат, этилкапринат, а также линалоол, терпинеол,  $\beta$ -фенилэтанол.

Вышеперечисленные высококипящие компоненты улучшают качество спиртованных вод, а следовательно, и коньяков, при изготовлении которых они используются; такие коньяки обладают приятным "мыльным" тоном.

Предлагаемый способ может быть использован для улучшения качества как марочных, так и ординарных коньяков.

г) Новый способ получения душистых вод

Винная барда и жидкость, остающаяся после перегонки спирта-сырца, богаты высококипящими компонентами перегоняемого вина и имеющихся в нем дрожжей, однако, в дальнейшем они не находят применения в коньячном производстве (количество их составляет более 60 % объема исходного сырья).

Улучшение качества душистых вод и обогащение их приятнопахнущими высококипящими летучими веществами было достигнуто нами путем перегонки винной и сырцовой барды.

С целью исследования полученных таким путем душистых вод винную и сырцовую барду после перегонки одного и того же европейского виноматериала перегоняли соответственно на аппаратах КУ-500 и шарантского типа. Полученные душистые воды обладали приятным ароматом с цветочными тонами.

Из обеих вод были извлечены экстракты летучих компонентов, количество которых составляло 1,8 мл из 1 литра воды после перегонки винной барды и 0,8 мл - из 1 литра воды после перегонки сырцовой барды.

Как показали проведенные газохроматографические исследования (рис.3) экстрактов летучих компонентов, полученные воды содержат большое количество ценных высококипящих компонентов. Из них количественно выделяются н-пропанол, этиллактат, этилэнантат+гексанол, фурфурол, этилпеларгонат+октанол, изоамиллактат+нонанол, этилкапринат, терпинеол+деканол, фенилэтилацетат, этиллаурат, этилмиристат. Причем изопентанол, составляющий основную часть сивушных масел и обладающий наибольшей токсичностью, присутствует в незначительном количестве.

Сравнение высококипящих компонентов душистых вод, полученных перегонкой винной и сырцовой барды, показало, что



суммарное количество высококипящих компонентов в них различно, а качественный состав — идентичен. Различие отмечено также в количественных соотношениях компонентов. Так, в воде, полученной из сырцовый барды, в несколько большем количестве содержатся компоненты энантиомерного эфира, линалоол, фенилэтиланол, что, видимо, является причиной более тонкого цветочного аромата этой воды.

Получение душистых вод предлагаемым способом обеспечивает использование ценных отходов коньячного производства (винной и сырцовый барды) и значительно улучшает качество коньяков, в купаже которых они используются.

Предложенный нами ряд новых технологических способов, способствующих обогащению коньячных спиртов и коньяков высококипящими ароматическими компонентами, приведен в технологической схеме (рис.4)

### В И В О Д И

I. Установлено, что на качество коньячных спиртов и коньяков основное влияние оказывают высококипящие летучие компоненты, переходящие из винограда, вина и дрожжей. Исследованы основные источники образования и накопления высококипящих летучих компонентов на ключевых этапах формирования качества коньячных спиртов и коньяков, в том числе исследовано влияние летучих компонентов некоторых чистосортных виноматериалов, способов выраживания сула на коньячные виноматериалы, условий перегонки вина, особой выдержки коньячных спиртов на винных дрожжах и купажа коньяков.

Основное внимание было обращено на накопление высших

альдегидов как веществ, обладающих наиболее интенсивным запахом среди всех летучих веществ коньячных спиртов, а также компонентов энантиомерного эфира, высших спиртов, терпеновых соединений, участвующих в образовании характерного букета коньячного спирта.

Для исследования высококипящих компонентов применялись современные методы анализа, в том числе газожидкостная, бумажная и тонкослойная хроматографии.

2. Исследованы высококипящие компоненты некоторых чистосортных виноматериалов, используемых для приготовления лучших украинских коньяков (Ркацител, Алиготе), а также виноматериалов из сортов Тербаш, Шабаш и Кара-Узюм, выращиваемых в Крымской области.

Наивысшие дегустационные характеристики получили коньячные спирты из виноматериалов сорта Ркацител и Алиготе, содержащие значительное количество высших альдегидов и терпеновых соединений, что дало основание рекомендовать проводить обогащение коньячных виноматериалов азотистыми и терпеновыми соединениями, применяя различные агротехнические и технологические приемы, в частности, целесообразно для этой цели кратковременный настой сула на меете.

3. Исследованы различные способы выраживания коньячных виноматериалов, в том числе периодический и непрерывный с различным временем контакта с дрожжами. Доказано, что для получения коньячных спиртов, содержащих большое количество высококипящих компонентов, следует проводить брожение коньячных виноматериалов в установке непрерывного выраживания, удлиняя время контакта виноматериала с дрожжами до 15 дней. При этом коньячные спирты обогащаются в большей степени вы-

сококипящими компонентами (высшими спиртами: *n*-пропиловым, *n*-бутиловым, *n*-амиловым, гексиловым; высококипящими эфирами: этилкапрокатом, изоамилкапрокатом, этилкаприлатом, этилкаприкатом, этиллауратом, этилмирикатом, этилпальмитатом, а также терпинеолом и  $\beta$ -фенилэтанолом), чем при периодическом брожении и непрерывном с более коротким временем контакта виноматериала с дрожжами.

4. Исследовано влияние различных режимов перегонки коньячных виноматериалов на образование высококипящих компонентов, в том числе высших альдегидов. Показано, что в случае добавления в качестве катализатора меди, повышения продолжительности перегонки, увеличения содержания в перегоняемой вине азотистых веществ, уменьшения pH происходит усиление новообразований высших альдегидов, высших спиртов, терпеновых соединений, ароматических спиртов, что благоприятно сказывается на качестве коньячных спиртов.

5. Рекомендовано для увеличения накопления в коньячных спиртах высококипящих компонентов производить перегонку виноматериалов с добавлением 5-15 % коньячной барды, предварительно термически обработанной при 105-110°C в течение 10-20 минут. В результате интенсифицируется образование высококипящих эфиров как за счет кратковременной термической обработки барды, во время которой происходит образование эфиров высших спиртов и высших жирных кислот, так и дополнительной этерификации жирных кислот барды этиловым спиртом во время перегонки.

Целесообразно при этом производить многократную перегонку с остатками барды в перегонном кубе от предыдущей перегонки до 3-4-х кратного ее использования.

6. Предложено для обогащения коньячных спиртов энантовым эфиром и другими высококипящими компонентами дрожжей осуществлять настой спирта на остаточных винных дрожжах в течение 1-3-х месяцев при температуре 20-35°C.

Такой коньячный спирт можно использовать во всех технологических операциях, предусмотренных технологией виноделия и коньячного производства, в частности, в купаже обычных и марочных коньяков, для приготовления спиртованных вод, для получения дикера, используемого в шампанском производстве.

7. Рекомендовано для улучшения качества спиртованных вод, а следовательно, и коньяков, при изготовлении которых они применяются, использовать душистую воду, обогащенную высококипящими продуктами обмена дрожжей путем перегонки воды с небольшим (0,2-5 %) количеством винных дрожжей. При этом происходит обогащение коньяков компонентами энантового эфира, высшими и ароматическими спиртами.

8. Предложено для улучшения качества душистых вод и обогащения их приятнопахнущими высококипящими летучими веществами проводить перегонку винной и вырцовой барды. При использовании в купаже указанных душистых вод коньяки обогащаются высококипящими эфирами и спиртами, высшими альдегидами.

9. Разработанные нами методы обогащения коньячных спиртов высококипящими компонентами: перегонка виноматериалов с частичным использованием барды от предыдущих перегонки, настой коньячных спиртов на остаточных винных дрожжах, получение душистых вод путем перегонки барды внедрены на Одесском винно-коньячном комбинате, что позволило улучшить качество выпускаемых комбинатом коньяков.

Список работ, опубликованных

по материалам диссертации

1. Начева Т.А., Сальникова Г.М., Князева А.А., Яшин Я.И.,  
Метод изучения состава коньячного спирта, "Виноделие и  
виноградарство СССР", 1972, № 6, с.25-27.
2. Начева Т.А. Изучение процесса получения коньячного спир-  
та с применением газо-жидкостной хроматографии с програм-  
мированием температуры. Тезисы докладов шестой научно-  
технической конференции специалистов коньячной промыш-  
ленности, посвященной памяти Д.З.Сарадживили и В.Д.Цаци-  
швили, Тбилиси, 1973 (20-21 декабря), с.25.
3. Начева Т.А., Нилов В.И. Влияние способа выраживания вино-  
материалов на качество коньячных спиртов. Издательство  
ЦНИИТЭИПищепром, сб.Винодельческая промышленность, 1974,  
вып. 6, с.11-14.