

В. П. Курченко, зав. НИЛ ППБ БГУ;
О. Н. Урсул, аспирант РУП «НПЦ НАН Беларуси по продовольствию»;
А. Л. Зубкевич, инженер-химик РУП «НПЦ НАН Беларуси по продовольствию»;
В. Н. Леонтьев, доцент

ОСОБЕННОСТИ КОНЬЯКОВ ФРАНЦИИ, ИМПОРТИРУЕМЫХ В РЕСПУБЛИКУ БЕЛАРУСЬ

The developing standards and control methods of cognac products exist; however, they are inefficient for adulteration detection. Evaluation of the spectrophotometric and chromatographical data of French cognacs of different maturation time submitted in this article. Since the set of examined dependence show positive correlation between cognacs of specific origin of different maturation time. Phenolic and furanic derivatives show the fact and the period of the contact with oak wood. So, vanillin and syringaldehyde are main contributors to the 280 nm absorbance value in the cognac, which correlate with their concentration increase and peak ranges. To resume, the creation statistic data bases of factories and investigation more detail correlation dependence between components are useful to control cognacs quality.

Введение. Алкогольные продукты, в технологии производства которых была использована древесина дуба, на рынке республики представлены в широком ассортименте: коньяк, бренди, дивин, арманьяк, виски и др. Основными производителями таких изделий являются Франция, Армения, Грузия, Молдавия, Азербайджан, Россия, Украина, Великобритания.

Формирование коньяка происходит на всех этапах его изготовления. В коньяках идентифицировано свыше 700 компонентов [1–3], каждый из которых вносит свой индивидуальный вклад в композицию ароматических и вкусовых свойств готового напитка. В процессе перегонки в коньячный дистиллят переходят летучие соединения из сброженных виноматериалов, так называемые компоненты-примеси. В ходе созревания коньячные спирты приобретают характерные органолептические характеристики – результат экстракции и разложения компонентов древесины дуба [1].

Отличия между коньяками могут быть обусловлены различными факторами: регионом производства; качеством виноматериала; видом использованных в процессе брожения дрожжей; технологией приготовления и перегонки виноматериалов; условиями выдержки коньячных спиртов: ботаническим видом и удельной поверхностью дубовой древесины на единицу объема выдерживаемой продукции, способом ее предварительной обработки, кратностью использования бочки, температурой выдержки, временем контакта с древесиной дуба, технологическими приемами ускорения созревания, использованием при изготовлении продукции дубовых экстрактов и других ингредиентов [1–4].

С учетом описанных выше факторов продукты коньячного типа разделяют на категории. Особенностью французских коньяков и бренди является их классификация на основе

категорий качества, а не сроком выдержки. Это связано с тем, что продукция этого региона в большинстве случаев ассамблированная, т. е. составленная из смеси коньячных спиртов разных лет выдержки. Ассамблирование происходит поэтапно. Сначала смешиваются спирты одного возраста, но из различных субрегионов, затем составляют смесь спиртов с разными сроками выдержки. Завершает процесс окончательное смешивание. В формировании состава конечного продукта участвуют от 10 до 200 коньячных спиртов с уникальными характеристиками. Практически любой французский коньяк представляет собой ассамбляж спиртов, чей срок пребывания в бочках неодинаков, поэтому официальный возраст коньяка определяется по самому молодому из составляющих спиртов.

В основу этой работы положен анализ характерных особенностей формирования состава летучих и нелетучих компонентов в коньяках Франции одного производителя.

Материалы и методы исследования. Образцы для анализа были представлены коньяками завода Camus La Grande Margue, S.A. категорий V.S., V.S.O.P., X.O. и Matrix шарантского региона Франции, официально импортированные в Республику Беларусь.

Статический парофазный анализ летучих соединений коньяка проводили на газовом хроматографе «Agilent 6890» (США) при следующих условиях: капиллярная колонка 60 м DB-FFAP (полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой) с внутренним диаметром 0,53 мм и толщиной фазы 1 мкм; газ-носитель – азот с постоянной линейной скоростью 16 см/с.

Исследования нелетучих компонентов выполняли на высокоэффективном жидкостном хроматографе (ВЭЖХ) «Agilent 1200» (США) при условиях разделения компонентов на колонке с обращенной фазой (ZORBAX SB-C18

(Agilent Technologies, США)); градиентном элюирования ацетонитрилом, метанолом и 0,005%-ной трифторуксусной кислотой (ТФУК); идентификации определяемых компонентов по времени удерживания и спектрам поглощения, установленным с использованием диодно-матричного детектора при двух длинах волн – 280 и 320 нм; регистрации и обработки полученных данных с помощью программного обеспечения ChemStation.

Статистический анализ данных проводили с помощью эмпирического корреляционного коэффициента r_{xy} на основе корреляционного анализа, широко применяемого в практике интерпретации данных [5, 6].

Результаты и обсуждение. Взаимосвязь между компонентами в продукции разных лет выдержки одного производителя хорошо прослеживается, если это миллизимные коньяки, произведенные из одного коньячного спирта. В таких случаях изменение содержания одного компонента с увеличением сроков выдержки приводит к изменению концентраций другого, и сохраняются все соотношения.

В процессе перегонки винного дистиллята образуется значительное количество летучих компонентов: сивушные масла, алифатические альдегиды, эфиры, летучие кислоты, которые участвуют в формировании букета продукта [7]. Количественное содержание этих компонентов представлено в табл. 1.

Как видно из табл. 1, основными компонентами летучих примесей коньяков являются высшие спирты, или сивушные масла. Они представляют собой сумму алифатических

спиртов с содержанием углеродных атомов более трех. Спирты с содержанием углеродных атомов C_3-C_5 образуются из аминокислот дрожжей, а спирты C_6-C_8 – из эфирных масел винограда [8]. В процессе выдержки колебания их количества незначительны (табл. 1).

Алифатические альдегиды вносят свой вклад в аромат и букет коньяка. Изменение концентрации ацетальдегида, избыточное содержание которого придает коньяку остроту, не имеет строго закономерного характера (табл. 1). Его формирование связывают с реакциями омыления этилацетата [9].

В коньячных спиртах содержатся средние и в небольших концентрациях кислые эфиры. Изменения в содержании этилацетата, основного эфира коньяка, наблюдаются при брожении виноматериала, в процессах перегонки и выдержки. Во время спиртового брожения значительное число эфиров образуется как результат метаболизма дрожжей. В большом количестве формируются этиловые эфиры органических кислот, ацетаты высших спиртов и этиловые эфиры кислот жирного ряда. Содержание этиловых эфиров увеличивается в процессе выдержки вследствие медленной этерификации кислот с этанолом [10].

Технологические особенности процесса дистилляции и тип используемого сырья обуславливают региональные отличия в соотношениях основных компонентов виноградного спирта [5]. Была оценена корреляционная взаимосвязь коньяков завода Camus по содержанию обнаруженных 8 легколетучих соединений (табл. 2).

Таблица 1

Количественное содержание летучих компонентов в коньячной продукции производства Camus La Grande Margue, S.A.

Коньячная продукция	Срок выдержки, лет, категория	Количественное содержание компонентов, мг/100 мл АА (абсолютного алкоголя)								
		изоамиловый спирт	изобутиловый спирт	изопропиловый спирт	<i>n</i> -бутиловый спирт	<i>n</i> -пропиловый спирт	метилацетат	этилацетат	ацетальдегид	метанол
«Camus Gosephine»	V.S.	330,2	135,5	14,5	–	54,5	4,4	30,0	18,3	0,28
«Camus V.S. De Luxe»	V.S.	293,0	102,0	13,0	–	54,7	4,1	30,8	24,3	0,11
«Camus Grand V.S.O.P.»	V.S.O.P.	320,7	131,7	16,8	–	61,3	1,6	30,8	34,0	0,29
«Camus Grand V.S.O.P.»	V.S.O.P.	322,0	122,8	18,2	–	61,3	6,1	31,2	26,6	0,35
«Camus Borderies»	X.O.	311,7	118,3	16,2	–	61,0	5,8	26,4	24,3	0,34
«Camus X.O. Superier»	X.O.	316,4	122,5	15,2	–	63,9	5,7	34,8	28,7	0,38

**Корреляционная связь между коньяками завода Camus La Grande Margue, S.A.
по летучим компонентам (n = 8)**

Коньячная продукция	«Gosephine»	«V.S. De Luxe»	«Grand V.S.O.P.»	«Grand V.S.O.P.»	«Borderies»	«X.O. Superier»
«Gosephine»	1					
«V.S. De Luxe»	0,9972	1				
«Grand V.S.O.P.»	0,9985	0,9978	1			
«Grand V.S.O.P.»	0,9988	0,9993	0,9992	1		
«Borderies»	0,9987	0,9992	0,9990	0,9999	1	
«X.O. Superier»	0,9984	0,9993	0,9993	0,9998	0,9996	1

Из приведенных данных (табл. 2) следует, что исследуемые коньяки находились в сходных условиях формирования: использован виноматериал определенного компонентного состава и однородные условия процесса перегонки, так как от этого этапа в большей мере зависит переход летучих компонентов-примесей в винный дистиллят. Ввиду формирования взаимозависимых концентрационных соотношений летучих соединений в большей мере на этапе дистилляции виноматериалов, этап ассамблирования коньячных спиртов исследуемого региона не будет влиять на изменение сложившихся соотношений. Однако было установлено, что смешивание коньячных спиртов нарушает взаимосвязь составных компонентов каждого отдельного спирта.

Кроме летучих, в коньяках особую роль играют нелетучие соединения, которые способствуют формированию характеристических пока-

зателей коньяка. Их экстракция и образование в период выдержки происходят преимущественно за счет составляющих дубовой древесины: дубильных веществ, продуктов распада целлюлоз, гемицеллюлоз и производных низкомолекулярных компонентов лигнина. Данные о количественном составе этих соединений в образцах коньяков шарантского региона Франции представлены в табл. 3.

В процессе контакта с древесиной дуба в коньячные спирты в значительных количествах переходят дубильные вещества: галловая и эллаговая кислоты (табл. 3). Гемицеллюлоза и легкогидролизуемая целлюлоза древесины дуба под влиянием повышения кислотности среды подвергаются частичному гидролизу, в результате которого образуются продукты дегидратации углеводов – альдегиды фуранового ряда: фурфурол, 5-метилфурфурол и 5-гидроксиметилфурфурол (5-НМФ), содержание которых увеличивается при выдержке (табл. 3).

Таблица 3

Значения количественного содержания фенольных и фурановых компонентов коньячной продукции Франции

Коньячная продукция	Срок выдержки, лет, категория	Количественное содержание компонентов, мг/100 мл АА (абсолютного алкоголя)											
		галловая кислота	эллаговая кислота	конифероловый альдегид	ванилин	ванильная кислота	синаповый альдегид	сиреневый альдегид	сиреневая кислота	фурфурол	5-МФ	5-ГМФ	4-ГБА
Производитель Camus La Grande Margue, S.A.													
«Camus Gosephine»	V.S.	1,78	2,46	0,08	0,19	0,38	0,13	0,40	0,26	1,92	0,07	3,67	–
«Camus V.S. De Luxe»	V.S.	2,24	2,02	0,08	0,19	0,30	0,15	0,43	0,28	1,59	0,05	4,77	0,01
«Camus Grand V.S.O.P.»	V.S.O.P.	1,90	3,31	0,14	0,27	0,41	0,20	0,65	0,02	2,67	0,10	4,85	0,03
«Camus Grand V.S.O.P.»	V.S.O.P.	2,09	3,25	0,08	0,19	0,47	0,08	0,47	0,39	1,74	0,07	5,30	0,01
«Camus Borderies»	X.O.	1,86	3,52	0,14	0,28	0,41	0,19	0,66	0,41	2,69	0,09	4,75	0,02
«Camus X.O. Superier»	X.O.	1,88	3,50	0,14	0,27	0,45	0,20	0,65	0,42	2,69	0,10	4,81	0,02
Производитель Matrix													
Cognac	3	4,73	4,82	0,06	0,26	0,43	0,02	0,63	0,02	1,88	0,07	0,31	0,07
Cognac	4,5	3,61	5,16	0,10	0,24	0,56	0,15	0,56	0,48	0,21	0,09	3,82	0,03

На ранних этапах выдержки коньячного спирта начинается процесс этанолиза и гидролиза лигнинового комплекса с образованием нелетучих веществ и ароматических альдегидов преимущественно коричной группы: кониферилового и синапового. В дальнейшем происходит насыщение двойных связей синапового альдегида с образованием сиреневого альдегида, при последующем окислении которого образуется сиреневая кислота (рисунок). Из кониферилового альдегида образуется ванилин, который в дальнейшем окисляется до ванилиновой кислоты [11–14].

Содержание альдегидов гваяцилового (кониферильный альдегид, ванилин) и синригильного рядов (синаповый и сиреневый альдегиды) колебалось в процессе выдержки (табл. 3), так как они вовлечены в формирование последующих продуктов в цепочке их превращений. Конечным

продуктом этих реакций являются ароматические кислоты, чем объясняется их закономерное накопление с увеличением периода выдержки.

Полученные значения абсолютного содержания фенольных и фурановых компонентов также представляют собой материал для анализа родства исследуемой коньячной продукции.

В этой связи по обнаруженным 12 компонентам была построена корреляционная матрица этих коньяков (табл. 4). Коньяки завода Matrix представлены здесь для сравнения. Корреляционные коэффициенты этих коньяков по отношению к коньякам завода Camus La Grande Margue, S.A. показывают (табл. 4) отсутствие родства между ними. Значения корреляционного коэффициента по коньякам производства Camus La Grande Margue, S.A. подтверждают сохранение соотношений между компонентами, где коэффициент $r_{xy} \rightarrow 1$.

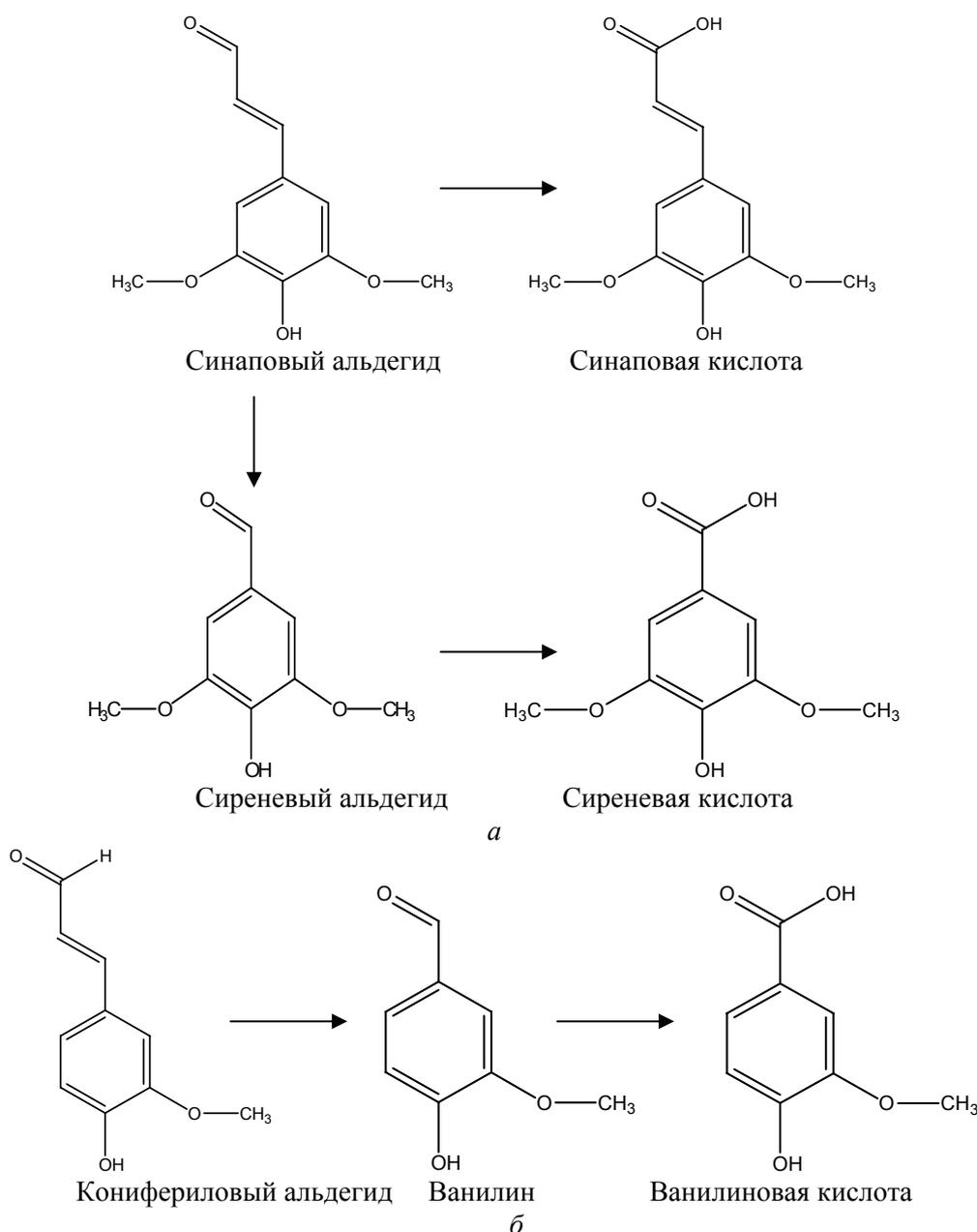


Рисунок. Схема образования производных лигнина: *a* – синригильного; *б* – гваяцилового рядов [1]

Исходя из путей превращения фенольных и фурановых соединений, следует предположить, что концентрации компонентов могут меняться в процессе выдержки как в сторону накопления, так и в сторону убывания. Зависимости количественных изменений

компонентного состава коньяков приводятся в табл. 5.

Данные, представленные в табл. 5, подтверждают факт ассамблирования продукции завода Camus La Grande Margue, S.A., так как нарушаются гармоничные сочетания компонентов.

Таблица 4

Корреляционная связь между коньяками Франции по составным компонентам (n = 12)

Коньячная продукция	«Camus Gosephine»	«Camus De Luxe»	«Camus Grand V.S.O.P.»	«Camus Grand V.S.O.P.»	«Camus Borderies»	«Camus X.O. Superier»	«Matrix», 3 г	«Matrix», 4,5 г
«Camus Gosephine»	1							
«Camus De Luxe»	0,972	1						
«Camus Grand V.S.O.P.»	0,986	0,981	1					
«Camus Grand V.S.O.P.»	0,995	0,959	0,983	1				
«Camus Borderies»	0,992	0,944	0,975	0,997	1			
«Camus X.O. Superier»	0,994	0,949	0,979	0,999	0,998	1		
«Matrix», 3 г	0,539	0,420	0,473	0,502	0,529	0,518	1	
«Matrix», 4,5 г	0,821	0,785	0,846	0,801	0,806	0,807	0,770	1

Таблица 5

Матрица корреляции компонентов коньяков разного срока выдержки одного производителя (n = 6)

Компоненты	Галловая кислота	Эллаговая кислота	Фурфурол	5-МФ	5-ГМФ	4-ГБА	Кониферилловый альдегид	Ванилин	Ванилиновая кислота	Синаповый альдегид	Сиреневый альдегид	Сиреневая кислота
Галловая кислота	1	-0,441	-0,657	-0,650	0,575	0,008	-0,476	-0,456	-0,319	-0,409	-0,38	0,187
Эллаговая кислота		1	0,792	0,823	0,476	0,717	0,761	0,758	0,835	0,368	0,835	0,104
Фурфурол			1	0,986	0,082	0,675	0,971	0,968	0,396	0,833	0,942	-0,070
5-МФ				1	0,130	0,732	0,966	0,954	0,455	0,789	0,940	0,037
5-ГМФ					1	0,693	0,240	0,252	0,441	-0,053	0,396	0,323
4-ГБА						1	0,800	0,801	0,365	0,571	0,865	0,215
Кониферилловый альдегид							1	0,995	0,334	0,879	0,979	0,040
Ванилин								1	0,308	0,878	0,985	-0,046
Ванилиновая кислота									1	-0,122	0,419	0,358
Синаповый альдегид										1	0,792	-0,079
Сиреневый альдегид											1	-0,001
Сиреневая кислота												1

Заключение. Отличительной особенностью коньяков и бренди производства Франции является ассамблирование. Исследование корреляционных взаимосвязей на основе хроматографических исследований состава легколетучих и нелетучих соединений подтверждает факт ассамбляжа.

Приведенные данные по компонентному составу исследованных коньяков могут быть использованы в качестве банка данных и для оценки принадлежности к конкретному заводу-изготовителю.

Литература

1. Скурихин, И. М. Химия коньяка и бренди / И. М. Скурихин. – М.: ДеЛи принт, 2005. – 296 с.
2. Оганесянц, Л. А. Дуб и виноделие / Л. А. Оганесянц. – М.: Пищевая пром-сть, 1998. – 256 с.
3. Мартыненко, Э. Я. Технология коньяка / Э. Я. Мартыненко. – Симферополь: Таврида, 2003. – 320 с.
4. Хаджиев, М. С. Выбор качественного коньячного спирта. Аналитический и органолептический подход / М. С. Хаджиев, П. Я. Мишиев, М. К. Устаров // Виноградарство и виноделие. – 2003. – № 1. – С. 18.
5. Савчук, С. А. Идентификация винодельческой продукции методами высокоэффективной хроматографии и спектрометрии / С. А. Савчук, В. Н. Власов // Виноград и вино России. – 2000. – № 5. – С. 5–12.
6. Vlassov, V. N. Application of GC/MS method for the identification of brandies and cognacs / V. N. Vlassov, D. S. Maruzhenkov // *Analisis*. – 1999. – Vol. 27 (7). – P. 663–667.
7. Егоров, И. А. Химия и биохимия коньячного производства / И. А. Егоров, А.К. Родуполо. – М.: Агропромиздат, 1988. – 88 с.
8. Оселедцева, И. В. Физико-химические основы оценки качества коньяков: дис. ...канд. техн. наук: 05.18.07 / И. В. Оселедцева. – Краснодар, 2005. – 163 л.
9. Campo, E. Solid phase extraction, multidimensional gas chromatography mass spectrometry determination of four novel aroma powerful ethyl esters. Assessment of their occurrence and importance in wine and other alcoholic beverages / E. Campo, J. Cacho, V. Ferreira // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – № 1140. – P. 180–188.
10. Lei, Zh. Monomeric Ellagitannins in Oaks and Sweetgum: dis. ...PhD in Wood Science and Forest Products / Zh. Lei. – Blacksburg, Virginia, 2002. – 145 sh.
11. Evaluation of wine brandies authenticity by the relationships between benzoic and cinnamic aldehydes and between furanic aldehydes / S. Canas [et al.] // *Ciencia Tech. Vitiv.* – 2004. – Vol. 19, № 1 – P. 13–27.
12. Савчук, С. А. Контроль качества и идентификация подлинности коньяков хроматографическими методами / С. А. Савчук // *Методы оценки соответствия*. – 2006. – № 9 (3). – С. 30–37.
13. Perez-Coello, M. S. Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of volatile compounds in oak wood used for aging of wines and spirits / M. S. Perez-Coello, J. Sanz, M. D. Cabezudo // *Chromatographia*. – 1998. – № 47. – P. 7–8.
14. Определение содержания ароматических альдегидов в выдержанных коньячных спиртах методом газовой хроматографии / Р. Р. Гулиев [и др.] // *Виноделие и виноградарство*. – 2001. – № 1. – С. 12–13.