

УДК 663.241

О. Н. УРСУЛ, И. М. ПОЧИЦКАЯ, В. Л. РОСЛИК

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗРАСТНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КОНЬЯЧНОЙ ПРОДУКЦИИ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

Научно-практический центр НАН Беларуси по продовольствию

(Поступила в редакцию 09.09.2008)

Введение. Рост коньячного производства обусловлен высоким уровнем потребления коньяка и коньячных напитков. Поскольку классическая технология производства не может удовлетворить эти запросы в полном объеме, постоянно совершенствуются существующие и разрабатываются новые технологии приготовления данного напитка. Контроль качества расширяющегося ассортимента такой продукции является обязательным и представляет собой одно из звеньев предотвращения попадания на рынок недоброкачественных и фальсифицированных алкогольных напитков.

Выявление соответствия коньяка заявленному качеству представляет собой довольно сложную задачу, так как установление объективных оценок качества затруднено по ряду причин, основными из которых являются следующие:

коньяк является многокомпонентной системой;

качественный и количественный состав коньяка зависит от качества исходного сырья – сорта винограда, использованного для приготовления виноматериала региона, его произрастания; вида использованных в процессе брожения дрожжей; технологии приготовления и перегонки виноматериала; условий выдержки коньячных спиртов – ботанического вида и удельной поверхности дубовой древесины на единицу объема выдерживаемой продукции, способа ее предварительной обработки, кратности использования бочки, температуры выдержки, периода контакта с древесиной дуба; технологических приемов ускорения созревания, использования дубовых экстрактов и других ингредиентов [1–4];

добавление маскирующих возраст и природу коньячной продукции веществ (основано на использовании аналогов природных компонентов, содержащихся в натуральном коньяке) [5].

Из вышеизложенного следует, что сложный состав такого многокомпонентного и динамичного продукта, как коньяк, невозможно оценить одним способом, т. е. необходим комплексный подход к его характеристике.

Ввиду сложностей в объективной оценке качества продукта по какому-то одному критерию или по одному типу анализа возникла необходимость в проведении ряда испытаний, позволяющих достоверно установить заявленное качество с учетом региона производства коньяка.

Использование современных инструментальных методов анализа позволяет наиболее достоверно оценить качественный и количественный состав продукта.

В процессе созревания коньяков летучие и нелетучие вещества экстрагируются из дубовой бочки. Некоторые компоненты, обнаруживаемые в алкогольных напитках, реагируют друг с другом, диссоциируют, и их концентрации изменяются в процессе выдержки [6].

Экстрагированные в коньячный спирт и сформированные в процессе созревания компоненты древесины дуба можно проанализировать с помощью методов спектрофотометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Спектрофотометрические данные позволяют оценить изменения, происходящие с коньячной продукцией в процессе выдержки, помогают выделить группу веществ, соотносящихся с этими изменениями. Преимуществом хроматографических методов анализа при правильно подобран-

ных условиях является высокая чувствительность к компонентам образца, возможность четкого разделения смеси компонентов и их количественное определение.

Цель настоящей работы – исследование возрастных закономерностей в оптических свойствах и компонентном составе коньяков по данным спектрофотометрии и хроматографии.

Материалы и методы исследования. Исследования проводили в Научно-практическом центре НАН Беларуси по продовольствию в лаборатории испытаний и исследования продукции и сырья в 2007–2008 гг. В качестве образцов были использованы армянские и французские коньяки разного срока выдержки.

Спектрофотометрические исследования выполняли на Cary 50 под управлением программного обеспечения Varian WinUV. Спектры получали в диапазоне длин волн 200–700 нм при толщине кюветы 10 мм. Пробоподготовку проводили путем разведения образцов водно-спиртовой смесью крепостью 40% в 50 раз до светопоглощения, детектируемого прибором.

Метод ВЭЖХ основан на разделении компонентов анализируемой пробы на колонке с обращенной фазой в условиях градиентного элюирования смесью метанол – уксусная кислота с последующей идентификацией определяемых компонентов по временам удерживания и спектрам поглощения, установленным с использованием диодно-матричного детектора при длине волны 280 нм.

Результаты и их обсуждение. Для коньяка и коньячных спиртов характерным является наличие максимума поглощения при длине волны 280 нм и минимума при 250 нм.

От коньячных спиртов коньяки отличаются тем, что при купаже в них добавляют воду, сахарный сироп и колер. Коньячный колер изготавливается из кристаллической сахарозы и используется для подкрашивания коньяков и придания им заданных кондиций по сахару. Его добавляют главным образом в ординарные коньяки в количестве 1–2 г/л в расчете на сахар. Наличие колера измеряют по характерному пику при $\lambda = 280$ нм в ультрафиолетовой области спектра.

Известно [7, 8], что составным компонентом карамельного колера является 5-ГМФ, и его присутствие в коньяках может быть обусловлено добавлением колера. Наличие этого компонента может быть вызвано также тепловой обработкой бочек (с увеличением степени обжарки бочек увеличивается и количество 5-ГМФ) и может зависеть от ботанического вида древесины, из которой сделана бочка.

В выдержанных коньячных спиртах, не содержащих колер, оптическая плотность формируется только за счет присутствия полифенольных соединений, переходящих в коньячный спирт из дубовой древесины. В ординарных коньяках оптическая плотность образуется из суммы полифенольных соединений древесины дуба и компонентов колера. Из этого следует, что по мере созревания увеличивается интенсивность окраски и, как следствие, светопоглощение готового продукта [9].

Как видно из рис. 1, при 280 нм наблюдается увеличение светопоглощения во всех образцах. Сходные спектральные профили коньяков свидетельствуют о том, что это коньяки одной серии, при этом от 3 до 20 лет выдержки интенсивность светопоглощения постепенно возрастает.

Формирование пика у колера и 5-ГМФ отмечено при 280 нм. Профили их спектров отличаются от коньячных, они имеют более интенсивное светопоглощение при 280 нм.

Для более достоверной оценки зависимостей были проанализированы максимумы светопоглощения полученных спектров (рис. 2).

Постепенное увеличение интенсивности светопоглощения с возрастом у армянских коньяков свидетельствует о накоплении полифенольных соединений. В период от 3 до 10 лет интенсивность светопоглощения увеличивается примерно в 2 раза, следующие 10 лет также происходит увеличение пика примерно в 2 раза. Во французских коньяках возрастание пика происходит до 30 лет выдержки, достигая значения 1,06. На более поздних этапах созревания процессы окисления в коньячных спиртах начинают преобладать над экстракцией компонентов из клепки, и некоторое количество полифенольных соединений агрегирует, частично выпадая в осадок [1], с чем, по-видимому, связан спад пика у 35-летнего образца.

Результаты хроматографического анализа позволяют интерпретировать данные спектрофотометрического исследования по оценке содержания отдельных фенольных компонентов [10]. Наи-



Рис. 1. Ультрафиолетовые спектры поглощения армянских коньяков разного срока выдержки по сравнению с колером

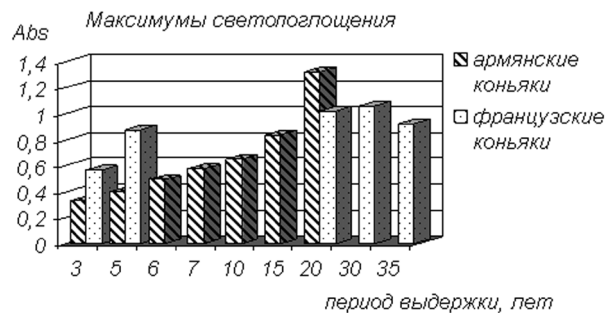


Рис. 2. Значения максимумов светопоглощения коньячной продукции в зависимости от возраста

большой вклад в аромат и букет коньяка вносят ароматические производные лигнина дубовой древесины. Сильное светопоглощение полимера в ультрафиолетовой области спектра при $\lambda = 280$ нм связано с ненасыщенностью связей в структуре.

Спектры УФ-поглощения лигнинов дают обычно максимум поглощения в пределах 275–280 нм. По данным И. М. Скурихина, дубовый лигнин имеет максимум поглощения в УФ-свете при 273 нм, по мнению В. С. Хачидзе – при 275 нм [1, 11, 12]. Ароматические альдегиды и кетоны (30% состава лигнинового комплекса) обладают максимумом поглощения при 275–300 нм, дубильные вещества – 265–270 нм. Для растворимых полисахаридов установлен диапазон поглощения при 360–370 нм [13].

Нами был выполнен хроматографический анализ фенольных и фурановых компонентов, входящих в состав коньячной продукции.

На рис. 3 представлен пример накопления компонентов фенольной природы ванилинового ряда в армянских коньяках разного срока выдержки.

В процессе этанолиза лигнина из кониферилового и синапового спиртов образуются одноименные альдегиды. Далее кониферилловый альдегид дает начало ванилину, который окисляется с течением времени до ванилиновой кислоты. Из рис. 3 также видно постепенное накопление продуктов окисления лигнина в ходе выдержки. Так, содержание кониферилового альдегида в течение первых 10 лет увеличивается в 2 раза, а в последующие – в 2,75 раза. Накопление ванилина в процессе созревания коньяка происходит в 5 раз. Ванилиновая кислота приобретает большую тенденцию к росту на более поздних этапах выдержки.

Во французских коньяках содержание кониферилового альдегида находилось в диапазоне 1,18–1,86 мг/100 мл АА (абсолютного алкоголя). Концентрация ванилина в процессе выдержки увеличилась в 2,6 раза, достигая 6,56 мг/100 мл АА. Однако к 35 годам выдержки его содержание снижалось, как и кониферилового альдегида, что может быть объяснено снижением процессов экстракции компонентов из древесины дуба и интенсивным окислением этих компонентов до конечных продуктов реакций. В данном случае этим компонентом является ванилиновая кислота: ее содержание увеличилось в 3,3 раза в период 3–35 лет выдержки.

При изучении природы компонентов, вносящих наибольший вклад в максимумы поглощения коньяка при 280 нм A_{280} , применили эмпирический корреляционный коэффициент r_{xy} на основе анализа корреляционных зависимостей.

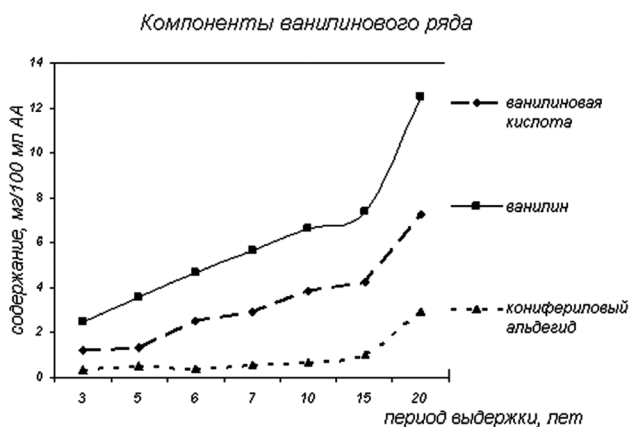


Рис. 3. Динамика компонентов ванилинового ряда в зависимости от возраста коньяка

Исходя из данных, приведенных в таблице, оценка зависимости содержания отдельных компонентов от характеристики A_{280} неравнозначна по регионам. В армянских коньяках корреляция со спектральным максимумом наблюдается практически у всех компонентов, за исключением *p*-кумаровой кислоты. В наибольшей степени она выражена у ванилина, сиреневого и синапового альдегидов, ванилиновой кислоты. Во французских коньяках несколько иная картина – не все компоненты зависимы от спектральных свойств коньяка. Это связано с тем, что в состав французских коньяков входят от 1 до 20 коньячных спиртов. Более значимы в данном случае галловая кислота и 5-метилфурфурол, а также фурфурол и сиреневый альдегид.

Зависимость поглощения при 280 нм от концентрации компонентов коньяка

Компоненты	Коэффициент r_{xy} зависимости A_{280} от концентрации компонентов коньяка	
	армянские	французские
Галловая кислота	0,950114	0,945846
Сиреневая кислота	0,968133	0,863385
Синаповая кислота	0,892077	0,873581
Ванилиновая кислота	0,986262	0,787246
<i>P</i> -Кумаровая кислота	-0,45038	0,163611
Эллаговая кислота	0,927785	-0,90651
Сиреневый альдегид	0,988238	0,897881
Синаповый альдегид	0,98724	-0,6541
Кониферилловый альдегид	0,95851	0,541593
Фурфурол	0,976574	0,898505
5-Метилфурфурол	0,866238	0,953446
5-ГМФ	0,954994	0,686441
4-ГБА	0,939138	0,859244
Ванилин	0,991804	0,829097

В целом, метод УФ-спектрофотометрии дает результаты, сопоставимые с содержанием таких ароматических компонентов, как ванилин и сиреневый альдегид, что согласуется с литературными данными [13–15]. Различия по регионам в данном случае могут быть вызваны технологическими особенностями процесса дистилляции и используемого сырья, приводящими к региональным отличиям в соотношениях основных компонентов коньяка.

Заключение. Исследованиями установлено увеличение интенсивности светопоглощения в диапазоне 200–700 нм и максимума при 280 нм, которое происходит закономерно в процессе выдержки образцов обоих регионов. Повышение амплитуды спектров при 280 нм сопровождается увеличением концентраций фенольных компонентов коньяков, о чем свидетельствуют коэффициенты корреляции, имеющие значения выше 0,9. При этом концентрации соединений ванилинового и сиреневого ряда увеличиваются в исследованных возрастных диапазонах, содержание же фурановых соединений, в частности, 5-метилфурфурола, нестабильно и колеблется в зависимости от сроков выдержки.

Оценка качества продукции только по данным спектрометрии не является объективной, так как в этой же области наблюдается поглощение ряда веществ, входящих в состав добавок для коньяков. Хроматографический анализ состава и количественного содержания индивидуальных компонентов коньячной продукции дополняет данные спектрометрии. В целом, отнесение коньяка к определенной категории требует создания базы данных по каждому конкретному производителю на основе набора большого объема статистического материала.

Литература

1. Скурехин, И. М. Химия коньяка и бренди / И. М. Скурехин. – Москва: ДеЛи Принт, 2005. – 296 с.
2. Оганесянц, Л. А. Дуб и виноделие / Л. А. Оганесянц. – Москва: Пищ. пром-ть, 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. Оселедцева, И. В. Физико-химические основы оценки качества коньяков: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.07 / И. В. Оселедцева. – Краснодар, 2005. – 163 л.
6. Volatile Components of Old Plum Bradies / V. Tesevic [et al.] // Food Technol. Biotechnol. – 2005. – Vol. 43. – N 4. – P. 367–372.
7. The influence of added caramel on furanic aldehyde content of matured brandies / J. Q. Granados [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 1996. – N 56. – P. 4.
8. Influence of aging factors on the furanic aldehyde contents brandies: aging markers / J. Q. Granados [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 1999. – N 44. – P. 1378–1381.
9. С и б и р я к о в, А. С. Роль цветовых характеристик в оценке подлинности коньяков / А. С. Сибиряков, Н. М. Агеева // Виноделие и виноградарство. – 2008. – № 1. – С. 20–21.
10. С а в ч у к, С. А. Контроль качества и идентификация подлинности коньяков хроматографическими методами / С. А. Савчук // Методы оценки соответствия. – 2006. – № 9(3). – С. 30–37.
11. Б р а у н с, Ф. Э. Химия лигнина / Ф. Э. Браунс. – Москва: Лесная пром-ть, 1964. – 864 с.
12. К у х н о, А. И. Оптимальное количество веществ танино-лигнинного комплекса древесины для крепких спиртных напитков / А. И. Кухно // Пищевая технология. – 1995. – № 5. – С. 47–48.
13. К у х н о, А. И. Оптимальные режимы обработки дубовой древесины в производстве крепких спиртных напитков / А. И. Кухно // Пищевая технология. – 1995. – № 6. – С. 48–50.
14. С а в ч у к, 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.
15. О с е л е д ц е в а, И. В. Критерии оценки качества коньяков / И. В. Оселедцева, А. Н. Микелов, Э. М. Соболев // Виноград и вино России. – 2000. – Спецвып. – С. 65.

O. N. URSUL, I. M. POCHITSKAYA, V. L. ROSLIK

STUDY OF AGE DEPENDENCES OF COGNAC PRODUCTS USING THE SPECTROPHOTOMETRIC AND CHROMATOGRAPHIC DATA

Summary

The price of cognac products runs high with increasing the maturation time. As a result, poor goods without corresponding maturation time enter to the market. The article considers different factors that influence the quality of end product and explain the identification complexity and the necessity to use complex methods of analysis of this-category alcohol-containing drinks. Age dependences of cognac products on the maturation time are evaluated from the spectrophotometric and chromatographic data. The analysis was conducted on the French and Armenian cognacs of different maturation time. Since the examined dependences show a positive correlation between component concentrations and the maturation time, more important components are phenol and furane components which are extracted from oak wood and exhibit the fact and period of contact. So, vanillin and syringaldehydes much contribute to the formation of the peak at 280 nm in the cognac, which correlates with the increase in the concentrations of these components and in the peak ranges.