

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский
институт садоводства и виноградарства»
(ФГБНУ СКЗНИИСиВ)

На правах рукописи

ОСЕЛЕДЦЕВА ИННА ВЛАДИМИРОВНА

**НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗВИТИЕ МЕТОДОЛОГИИ
КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КОНЬЯЧНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ И КОНЬЯКОВ**

05.18.01 – Технология обработки, хранения и переработки
злаковых, бобовых культур, крупяных продуктов,
плодоовощной продукции и виноградарства

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора технических наук

Краснодар – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ОБЛАСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КОНЬЯЧНОЙ ПРОДУКЦИИ	18
1.1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И НОРМАТИВНАЯ БАЗА ПРОИЗВОДСТВА И КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КОНЬЯЧНОЙ ПРОДУКЦИИ	20
1.2 ВИДЫ И СПОСОБЫ ФАЛЬСИФИКАЦИИ КОНЬЯЧНОЙ ПРОДУКЦИИ	27
1.3 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ПОДХОДОВ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ В ОБЛАСТИ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КОНЬЯЧНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ И КОНЬЯКОВ.....	32
1.3.1 Современные методы исследования состава и свойств коньячной продукции	37
1.3.2 Критерии и идентифицирующие показатели качества коньячной продукции	51
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	77
2.1 ОБЪЕКТ, ПРЕДМЕТ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	77
2.2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	79
2.2.1 Усовершенствованная методика определения фенольных альдегидов и кислот.....	82
2.2.2 Усовершенствованная методика определения дубильных веществ	88
2.2.3 Модифицированная методика определения летучих примесных компонентов состава.....	93
2.2.4 Усовершенствованная методика определения органолептических показателей	100
2.2.5 Обработка массивов экспериментальных данных.....	105
ГЛАВА 3 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАЗВИТИЯ МЕТОДОЛОГИИ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КОНЬЯЧНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ И КОНЬЯКОВ	107
3.1 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ПРИНЦИПОВ РАЗВИТИЯ КОНЦЕПЦИИ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КОНЬЯЧНОЙ ПРОДУКЦИИ	108
3.2 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПОДХОДОВ К ВЫБОРУ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ КРИТЕРИЕВ И ПОКАЗАТЕЛЕЙ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА	

ГЛАВА 5 СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КОНЬЯЧНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ И КОНЬЯКОВ.....	316
5.1 СТРУКТУРИРОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	316
5.2 УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ СИСТЕМА КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КОНЬЯЧНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ И КОНЬЯКОВ.....	321
5.2.1 Общая характеристика системы контроля	321
5.2.2 Средства и методы контроля	322
5.2.3 Организация проведения процесса контроля и алгоритм оценки подлинности и выявления признаков фальсификации коньячной продукции	324
5.3 АПРОБАЦИЯ И ВНЕДРЕНИЕ.....	327
5.4 ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОГО И СОЦИАЛЬНОГО ЭФФЕКТА ОТ ВНЕДРЕНИЯ УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЙ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА	329
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	333
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	338
СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ	339
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	340
Приложение А (справочное) ПОРЯДОК экспериментально-расчетного оценивания характеристик погрешности методик измерений.....	372
Приложение Б (обязательное) СТО 00668034-030-2011 «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания ароматических альдегидов и кислот методом капиллярного электрофореза»	378
Приложение В (обязательное) Копия свидетельства № 121-01.00218-2011 об аттестации методики измерений.....	381
Приложение Г (обязательное) Результаты межлабораторных сравнительных испытаний	384
Приложение Д (обязательное) СТО 00668034-027-2011 «Методика оценки подлинности российских коньяков методом капиллярного электрофореза»	385
Приложение Е (обязательное) Копия свидетельства № 113-01.00218-2011 об аттестации методики измерений.....	388

Приложение Ж (обязательное) СТО 00668034-031-2011 «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания дубильных веществ титриметрическим методом»	391
Приложение И (обязательное) Копия свидетельства № 124-01.00218-2011 об аттестации методики измерений.....	394
Приложение К (обязательное) Результаты межлабораторных сравнительных испытаний	396
Приложение Л (обязательное) СТО 00668034-032-2011 «Коньячные дистилляты. Методика определения качественного и количественного состава легколетучей фракции ароматических компонентов газохроматографическим методом».....	397
Приложение М (обязательное) Копия свидетельства № 125-01.00218-2011 об аттестации методики измерений.....	400
Приложение Н (обязательное) Материалы межлабораторных сравнительных испытаний	403
Приложение П (обязательное) Профили оттенков цвета коньяков и коньячных дистиллятов	405
Приложение Р (обязательное) Профили оттенков букета коньяков и коньячных дистиллятов	410
Приложение С (обязательное) Профили оттенков вкуса коньяков и коньячных дистиллятов	416
Приложение Т (обязательное) Акт производственных испытаний (ОАО АПФ «Фанагория»)	420
Приложение У (обязательное) Акт внедрения (ОАО АПФ «Фанагория»)	421
Приложение Ф (обязательное) Акт производственных испытаний (ООО «Коньячный завод «Темрюк»)	423

Приложение X (обязательное) Акт внедрения (ООО «Коньячный завод «Темрюк»)	424
Приложение Ц (обязательное) «Сборник методических рекомендаций по комплексному использованию методов установления компонентного состава коньячных дистиллятов с целью подтверждения подлинности»	426
Приложение Ш (обязательное) Рецензия на «Сборник методических рекомендаций по комплексному использованию методов установления компонентного состава коньячных дистиллятов с целью подтверждения подлинности»	428
Приложение Щ (обязательное) «Методические рекомендации по контролю качества коньячных дистиллятов и коньяков»	430
Приложение Э (обязательное) Акт о внедрении в экспертную практику	432
Приложение Ю (обязательное) Справка о внедрении результатов работы в Центре качества вина НИИ Биотехнологии и сертификации пищевой продукции Кубанского государственного аграрного университета	434
Приложение Я (обязательное) Справка о внедрении результатов работы в ФГБНУ СКЗНИИСиВ	435

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы и степень ее разработанности. Комплексный контроль качества пищевой продукции – неотъемлемая часть общей системы обеспечения продовольственной безопасности государства. Обеспечение качества коньяка, относящегося к группе наиболее часто фальсифицируемых напитков, является актуальной задачей, направленной, в первую очередь, на предотвращение поступления на рынок недоброкачественной продукции. По оценкам Союза производителей коньяка порядка 20 % коньяка, реализуемого на рынке РФ, является фальсифицированным. Согласно данным Росстата общая доля фальсификата на рынке крепкого алкоголя достигает 60%. Противоправными действиями, связанными с оборотом нелегального алкоголя, наносится существенный экономический, имиджевый и социальный ущерб государству. По мнению производителей коньяка, это также приводит к вытеснению с рынка добросовестных изготовителей, влечет за собой снижение доверия потребителя к отечественной продукции и негативно влияет на формирование культуры потребления алкоголя в целом.

Одним из путей решения актуальных задач, направленных на обеспечение надлежащего уровня качества находящейся в обращении алкогольной продукции, является развитие методологии контроля качества и совершенствование на этой основе системы контроля качества продукции. Данный подход предусматривает внедрение методик, базирующихся на использовании современных высокоточных методов анализа, позволяющих осуществлять глубокое исследование химического состава и свойств образцов продукции с последующим анализом полученных данных в целях идентификации и выявления признаков фальсификации. Усовершенствованная система контроля качества коньячной продукции должна стать существенным элементом стратегии развития отрасли в целом, реализация которой в конечном итоге должна обеспечивать защиту и поддержку добросовестного отечественного изготовителя. В современных условиях, в рамках программы импортозамещения, данный подход особо

актуален. Развитие методологии контроля качества коньячной продукции должно быть направлено на повышение эффективности схем исследования химического состава и свойств коньячных дистиллятов и коньяков в целях подтверждения подлинности и выявления признаков фальсификации.

Значительный вклад в разработку конкретных идей, направленных на совершенствование методик контроля качества коньяков и дистиллятов, вырабатываемых на основе виноградного сырья, внесли Н.М. Агеева, Е.И. Кузьмина, В.П. Курченко, З.А. Мамакова, А.М. Муратшин, Л.А. Оганесянц, А.Л.Панасюк, С.А. Савчук, Н.М. Сисакян, И.М. Скурихин, Э.М. Соболев, Т.С.Хиабахов, В.Б. Шаргородский, Ю.Ф. Якуба, R. Cantagrel, J.Ledauphin, D.Pisque, A. Rapp и др. Теоретической и практической базой при контроле качества коньячной продукции являются результаты глубоких исследований процессов, происходящих на различных стадиях производства. В этой связи особый интерес и огромную научную значимость представляют работы Р.В.Аванесьянца, Г.Г. Агабальянца, Д.М. Гаджиева, Л.М. Джанполадяна, И.А.Егорова, А.Д. Лашхи, С.М. Манской, В.М. Малтабара, Э.Я. Мартыненко, В.А. Маслова, П.Я. Мишиева, Е.Л. Мнджояна, В.И. Нилова, Л.А. Оганесянца, Ц.Л. Петросян, А.К. Родопуло, Н.Г. Саришвили, М.С. Сачаво, Н.Т. Семененко, И.М. Скурихина, Ю.Е. Фалькович, Т.С. Хиабахова, Э.М. Шприцмана, J.F.Guymon, E.A. Crowell, J.-L. Puech, J.R. Piggot, I. Caldeira, S. Canas и др.

Вместе с тем следует отметить недостаточную проработанность ряда существенных аспектов затронутой проблемы, а также отсутствие решений комплексного характера в вопросах подтверждения подлинности и выявления признаков фальсификации коньячной продукции.

Таким образом, исследования, направленные на совершенствование контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков, являются по-прежнему весьма актуальными.

Цель и задачи исследований. Цель исследований – научное обоснование и развитие методологии контроля качества коньячной продукции, базирующегося на дифференциальной оценке совокупности контролируемых показателей,

обеспечивающего подтверждение подлинности коньячных дистиллятов и коньяков и выявление в них признаков фальсификации.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- сформулировать и теоретически обосновать концепцию контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков, базирующегося на дифференциальной оценке расширенной совокупности контролируемых показателей коньячной продукции;
- обосновать подход к выбору дополнительных критериев и показателей контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков;
- раскрыть закономерности формирования состава коньячной продукции, положенные в основу выбора дополнительных критериев контроля качества;
- сформировать комплекс аналитических методик определения содержания критериальных компонентов в коньячной продукции;
- усовершенствовать методику органолептической оценки коньячной продукции на основе применения сенсорного профильного метода;
- осуществить комплексную оценку химического состава и органолептических свойств эталонных (базовых) коньячных дистиллятов и коньяков, выработанных в разных географических зонах, и с использованием методов математической статистики обосновать адекватность предлагаемого комплекса дополнительных критериев контроля качества;
- оценить влияние доминирующих факторов типичности на вариабельность содержания критериальных летучих примесных и экстрагируемых компонентов в коньячной продукции и обосновать выбор единичных контролируемых критериальных компонентов состава;
- обосновать выбор расчетных показателей контроля качества коньячной продукции на базе оценки влияния доминирующих факторов типичности на вариабельность соотношений концентраций критериальных летучих примесных и экстрагируемых компонентов;
- сформировать номенклатуру дополнительных показателей контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков с определением их соответствия оцениваемым факторам (подфакторам) типичности коньячной продукции;

- усовершенствовать систему контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков.

Научная новизна. В результате завершения комплексного теоретического исследования сформулирована и обоснована концепция контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков, базирующегося на дифференциальной оценке расширенной совокупности контролируемых показателей коньячной продукции. Предложен механизм формирования расширенной номенклатуры показателей контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков, основанный на последовательной реализации качественного и количественного подходов, включающий применение методов математической статистики с целью вскрытия взаимосвязей между существенными признаками: хозяйство-изготовитель (комплексный признак, рассматриваемый как совокупность агроэкологического и технологического факторов), срок выдержки (категория), органолептическая оценка, концентрация и соотношение концентраций определенной совокупности компонентов, с последующей оценкой влияния доминирующих факторов типичности на вариабельность значений контролируемых показателей.

По результатам исследования эталонных коньячных дистиллятов и коньяков, выработанных в разных географических зонах, установлены общие закономерности и выявлены тенденции в накоплении легколетучих примесных и экстрагируемых компонентов в коньячной продукции.

Впервые теоретически обоснована и экспериментально подтверждена целесообразность использования соотношения концентраций 1-пропанола и метанола для выявления фальсификаций, обусловленных разбавлением дистиллятов с высоким содержанием метанола спиртом-ректификатом в целях снижения доли метанола в готовой продукции.

Впервые теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что доминирующим фактором, оказывающим влияние на соотношение концентраций изоамилового и изобутилового спиртов в коньячной продукции, является «перегонка (дистилляция)». Обосновано использование показателя изоамиловый

спирт/изобутиловый спирт для определения диапазона концентраций этилового спирта (% об.) в дистилляте, полученном сразу после завершения перегонки.

Предложен механизм биосинтеза изобутилового и изоамилового спиртов в процессе брожения виноградного сусла при непосредственном внесении валина и α -аланина.

Показана целесообразность нормирования верхнего предела концентраций 1,2-пропандиола в коньячной продукции на уровне до 5,0 мг/дм³.

Впервые по результатам исследования состава выдержанных коньячных дистиллятов и коньяков выявлены общие тенденции в накоплении экстрагируемых компонентов и установлен характерный период «максимума накопления» с последующим снижением концентраций экстрагируемых компонентов. Данный эффект наблюдается в процессе длительной выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба (до 40 лет). Выявлены индивидуальные «пики накопления» фенольных альдегидов в период выдержки от 22 до 27 лет, фенольных кислот – от 25 до 30 лет, сахаров – от 20 до 30 лет.

Научно обоснована и экспериментально подтверждена целесообразность оценки качества осуществления процесса выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба на основе комплексного анализа с введением следующих расчетных показателей: сумма бензойных альдегидов/сумма коричневых альдегидов, сумма бензойных альдегидов/сумма фенольных кислот, дубильные вещества/общий экстракт, (галловая кислота/дубильные вещества) $\times 100$.

Предложен обоснованный подход к контролю качества коньячных дистиллятов и коньяков, предусматривающий интегрированную оценку качества коньячных дистиллятов и коньяков с дифференциацией по факторам (подфакторам) типичности: диапазон концентраций (% об.) этилового спирта в дистилляте, полученном после перегонки (косвенно способ дистилляции); качество и вид первичного сырья; использование некоторых видов синтетических ароматизаторов и добавок; контакт коньячного дистиллята с древесиной дуба;

использование ускоренных способов активации дубовой древесины (косвенно длительность выдержки).

Предложен способ формирования базы данных органолептических свойств коньячных дистиллятов и коньяков, базирующийся на использовании сенсорного профильного метода анализа, с введением расчетного показателя Частота идентификации оттенков (букета, цвета, вкуса) для оценки продукции, вырабатываемой в разных географических зонах.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическое значение диссертационного исследования состоит в создании научно обоснованной концепции современного подхода к решению актуальных проблем контроля качества коньячной продукции, а также в развитии и увеличении научных знаний о закономерностях формирования покомпонентного состава коньяка.

По результатам исследований сформирована база данных, включающая расширенные органолептические характеристики и накопительные профили, данные покомпонентного состава летучих примесных и экстрагируемых компонентов и данные по расчетным показателям, характерные для эталонной коньячной продукции, выработанной в разных географических зонах стран СНГ и ЕС. Разработана методическая база для контроля качества коньячной продукции: СТО 00668034-032-2011 «Коньячные дистилляты. Методика определения качественного и количественного состава легколетучей фракции ароматических компонентов газохроматографическим методом» (Свидетельство об аттестации 125-01.00218-2011; ФР.1.31.2011.11238); СТО 00668034-030-2011 «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания ароматических альдегидов и кислот методом капиллярного электрофореза» (Свидетельство об аттестации № 12-01.00218-2011; ФР.1.31.2011.11241); СТО 00668034-031-2011 «Методика измерений «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания дубильных веществ титриметрическим методом» (Свидетельство об аттестации № 124-01.00218-2011; ФР.1.31.2011.11237); СТО 00668034-027-2011 «Методика оценки подлинности российских коньяков методом капиллярного электрофореза» (Свидетельство об аттестации № 113-01.00218-2011; ФР.1.31.2011.11239);

«Сборник методических рекомендаций по комплексному использованию методов установления компонентного состава коньячных дистиллятов с целью подтверждения подлинности» (Краснодар, ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии, 2011г.); «Методические рекомендации по контролю качества коньячных дистиллятов и коньяков» (Краснодар, ФГБНУ СКЗНИИСиВ, 2016 г.). Усовершенствована система контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков.

Научная и практическая значимость исследований подтверждена государственными контрактами на выполнение научно-исследовательских работ (ГК № 37 от 14.06.2011 г. и ГК № 65 от 10.05.2011г.). Результаты исследований апробированы и внедрены в практику «Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления Экспертно-криминалистическая служба – региональный филиал Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления» (г. Ростов-на-Дону), Научного центра «Виноделие» ФГБНУ СКЗНИИСиВ (г. Краснодар), Центра качества вина НИИ Биотехнологии и сертификации пищевой продукции ФГБОУ ВО «Кубанский государственный аграрный университет имени И.Т. Трубилина» (г. Краснодар). Основные положения усовершенствованной методики регулярно апробируются на семинарах и курсах повышения квалификации, организуемых в ФГБНУ СКЗНИИСиВ и Краснодарском филиале Академии стандартизации, метрологии и сертификации (Учебная). Методические разработки используются для оценки качества продукции в рамках хозяйственной деятельности с предприятиями ОАО «Фанагория», ООО «Коньячный завод «Темрюк», ЗАО «Новокубанское», ЗАО «Вино-коньячный комбинат «Русь», ООО «Объединенные Пензенские ЛВЗ», ОАО «Махачкалинский винзавод», ОАО «Цимлянские вина», ЗАО «МОСАЗЕРВИНЗАВОД», ОАО Агрофирма «Жемчужина Ставрополья», ООО ЛВЗ «Фортуна» и др.

Экономический эффект от внедрения усовершенствованной системы в практику контролирующих организаций определяется увеличением поступлений в бюджет от налоговых сборов и акцизов с добросовестных производителей за

счет вытеснения с рынка поставщиков фальсифицированной продукции; снижением материального ущерба, понесенного приобретателями недоброкачественной продукции; повышением эффективности производства за счет снижения издержек. Социальный эффект разработки заключается в формировании инструментов, направленных на обеспечение безопасности товара для жизни и здоровья потребителей, повышение конкурентоспособности отечественных коньяков, поддержку добросовестных изготовителей, повышение престижа российской винодельческой продукции. Расчетный экономический эффект от внедрения элементов системы контроля качества в схему производственного контроля трех-пятилетних коньяков составил 43-56 руб. на бутылку (0,5 дм³) в ценах 2016 года. Дополнительная прибыль достигается за счет улучшения качества выпускаемой продукции и складывается из увеличения объемов реализации за счет снижения доли забракованной продукции и повышения репутационных характеристик; снижения внешних затрат на несоответствие (расходы по возврату продукции и снижение контрактных цен на последующие поставки); повышения отпускных цен на продукцию гарантированного качества.

Методология исследований базируется на выборе и обосновании комплекса средств и методов получения и обработки экспериментальных данных с применением логических операций (сравнение, анализ, синтез, абстрагирование и обобщение), обеспечивающих решение поставленных в работе задач и достижение цели исследований.

Научная концепция диссертационной работы заключается в раскрытии новых закономерностей последовательного формирования состава летучих примесных и экстрагируемых компонентов в коньячной продукции с учетом влияния доминирующих факторов типичности, развития методологических основ контроля качества и совершенствовании методической базы для оценки химического состава и органолептических свойств коньячных дистиллятов и коньяков, положенных в основу разработки усовершенствованной системы контроля качества коньячной продукции.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Научно-обоснованная концепция контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков, базирующегося на дифференциальной оценке расширенной совокупности контролируемых показателей.
2. Методическая база для определения концентрации критериальных компонентов состава и органолептических свойств коньячной продукции.
3. Комплекс дополнительных критериев и показателей контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков.
4. Усовершенствованная система контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков, базирующаяся на дифференциальной оценке расширенной совокупности контролируемых показателей, позволяющая осуществлять подтверждение подлинности коньячных дистиллятов и коньяков и выявлять в них признаки фальсификации.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием методов испытаний, установленных в действующих нормативных документах, а также современных аттестованных методик, поверенных приборов и оборудования с проведением сличительных испытаний, с применением методов математической статистики. Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, обоснованы результатами теоретических исследований, базирующихся на многократных экспериментальных данных, аргументированы, согласуются с данными, представленными в современной научной литературе, и не противоречат положениям мировой науки.

Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на ежегодных отчетных сессиях ФГБНУ СКЗНИИСиВ; международных научно-практических конференциях, семинарах и форумах: «Оптимизация технолого-экономических параметров, структуры агроценозов и регламентов возделывания плодовых культур винограда» (Краснодар, 2008); «Современные проблемы техники и технологии пищевых производств» (Барнаул, 2008); «Оценка качества, подлинности и безопасности винодельческой продукции» в рамках 14-ой

Международной специализированной выставки «Вина и напитки» (Краснодар, 2011); «Инновационные направления в пищевых технологиях» (Пятигорск, 2012); «Инновационные технологии в пищевой и перерабатывающей промышленности» (Краснодар, 2012); «Современные проблемы криминалистической экспертизы материалов, веществ и изделий» (Краснодар, 2012); «Новации в современных технологиях возделывания плодово-ягодных культур и винограда» (Краснодар, 2015); «Инновации в индустрии питания и сервисе» (Краснодар, 2016); «Качество, безопасность и техническое регулирование» (Краснодар, InnoWineRussia-2017).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы отражено в 75-ти печатных работах, в том числе 3-х монографиях, 35-ти научных статьях, опубликованных в ведущих российских научных периодических изданиях, включенных в Перечень ВАК при Минобрнауки России для публикации результатов диссертационных исследований, получено 5 патентов Российской Федерации на изобретения.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения; пяти глав, включающих литературный обзор, объекты и методы исследований, основные результаты и заключение; списка литературы из 511 источников, в том числе 224 на иностранных языках; 25 приложений. Основной текст работы изложен на 339 страницах, содержит 63 таблицы и 53 рисунка.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность доктору технических наук, профессору Соболеву Эдуарду Михайловичу за неоценимую помощь при формировании коллекции эталонных коньячных дистиллятов и коньяков; доктору технических наук, профессору Агеевой Наталье Михайловне за консультации по изложению материалов диссертации, ценные рекомендации, постоянную поддержку и внимание к работе; доктору технических наук Аванесьянцу Рафаилу Варгановичу за помощь при обсуждении результатов исследований, ценные советы, полезные замечания и поддержку; доктору сельскохозяйственных наук, профессору Гугучкиной Татьяне Ивановне за внимание к работе и помощь в формировании коллекции эталонных образцов.

Автор признателен доктору химических наук, доценту Якубе Юрию Федоровичу, кандидату технических наук Резниченко Кристине Вячеславовне, кандидату технических наук Марковскому Михаилу Григорьевичу и всем сотрудникам лаборатории виноделия ФГБНУ СКЗНИИСиВ за участие в проводимых экспериментальных исследованиях, а также Лопатиной Лидии Михайловне за помощь при математической обработке массивов экспериментальных данных.

Автор выражает особую благодарность доктору технических наук, профессору Ильиной Ирине Анатольевне за консультации по вопросам изложения материалов диссертации и автореферата.

Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ОБЛАСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КОНЬЯЧНОЙ ПРОДУКЦИИ

В Российской Федерации вырабатывается достаточно широкий перечень спиртных напитков, особое место в ряду которых занимает коньяк, в аутентичном переводе – brandy [46]. Согласно действующей нормативной документации (НД) коньяк – это винодельческий продукт с объемной долей этилового спирта не менее 40,0%, изготовленный из коньячных дистиллятов, полученных фракционированной дистилляцией (перегонкой) столового виноматериала, произведенного из винограда вида *Vitis vinifera*, и выдержанных в контакте с древесиной дуба не менее трех лет [46].

Производство продукции под наименованием «коньяк» в России было организовано Д.З. Сараджишвили в конце XIX века на Кавказе [266]. В основу была положена технология спиртного напитка из вина (*Eau-de-vie de vin*), вырабатываемого исключительно в регионе Шаранта (*Charente's*) на юго-западе Франции в соответствии с жестко регламентированными требованиями [322].

Производство коньяка в России интенсивно развивалось, а зональная специализация формировалась стихийно на основании традиционного и практического опыта поколений [243].

Известно, что уровень качества коньяка во многом определяется сортом винограда и почвенно-климатическими условиями [8, 15, 17, 94, 136, 137, 156, 268]. На протяжении многих лет отечественными учеными проводятся исследования, направленные на подбор сортимента винограда коньячного направления с учетом природно-климатических условий Российской Федерации [8, 15, 80, 85, 86, 268].

Исследованиями Р.В. Аванесьянца [3], Г.Г. Агабальянца [5], А.Д. Лашхи [125], В.М. Малтабара и Э.Я. Мартыненко [132, 133, 137], В.А. Маслова [139], П.Я. Мишиева [151-153], Е.Л. Мнджояна, А.К. Родопуло и И.А. Егорова [87, 143, 145, 147], М.С. Сачаво [236, 237], Ю.Е. Фалькович [262, 263], Т.С.

Хиабахова [266] и др. существенно расширены знания в области совершенствования перегонки коньячных виноматериалов и спирта-сырца.

В работах Р.В. Аванесьянца [3], Г.Г. Агабальянца [6, 7], Д.М. Гаджиева [31, 32], А.Д. Лашхи [125], С.М. Манской [135], П.Я. Мишиева [152], В.И. Нилова [155], Л.А. Оганесянца [117, 162], Ц.Л. Петросян и Л.М. Джанполадяна [204, 205], А.К. Родопуло и И.А. Егорова [87], Н.Г. Саришвили [234, 235], Н.Т. Семененко [240, 241], И.М. Скурихина [250, 251], Т.С. Хиабахова [266, 267], Э.М. Шприцмана [280] и др. отражена определяющая роль выдержки дистиллятов в контакте с древесиной дуба и представлены направления совершенствования данного технологического этапа в целях улучшения качества коньяков.

Накопленные научные знания и опыт мастеров коньячного производства стран СНГ и России внесли определенные нюансы в процесс изготовления напитка, вырабатываемого как согнас, тем самым в нашей стране сформирована собственная система производства крепкого напитка из столового вина – коньяка. Практика показывает, что Россия располагает всеми необходимыми условиями (природно-климатические, сырьевые, наличие квалифицированных кадров и исторически сложившихся традиций), позволяющими вырабатывать высококачественную коньячную продукцию. В настоящее время необходимо обеспечить стабилизацию имеющегося у отечественного производителя сегмента рынка, а также сформировать условия для формирования конкурентных преимуществ российского коньяка [84].

В Российской Федерации предприятия, осуществляющие в комплексе выращивание винограда, выработку коньячных виноматериалов и коньячных дистиллятов, выдержку и розлив готовой продукции сосредоточены на юге страны. Ведущие коньячные предприятия стараются использовать местное сырье, что обуславливает уникальность продукции каждого хозяйства в отдельности. Очень важным является тот факт, что ряд предприятий, производящих коньяк, не только сохранили фонды выдержанных коньячных

дистиллятов, но также перестраивают свою деятельность в целях сохранения высокого уровня качества продукции [84].

В настоящее время коньяк, вырабатываемый в РФ, это уникальный винодельческий продукт, наименование которого, безусловно, заимствовано, но следует учитывать, что наименование «коньяк» не является равнозначным наименованию «cognac». Кроме того, предусмотрено дополнение прилагательным, производным от названия страны-члена СНГ, выпускающей данный продукт, соответственно в РФ не вырабатывают «cognac», а производят исключительно «коньяк» или «Российский коньяк», который в аутентичном переводе звучит как «brandy» или «Russian brandy» [46].

1.1 Общая характеристика и нормативная база производства и контроля качества коньячной продукции

Согласно действующему Регламенту Европейского парламента и совета 110/2008/ЕС от 15 января 2008 г. по определению, описанию, представлению, маркировке и защите географических указаний спиртных напитков, отменяющему регламент Совета ЕЭС № 1576/89 [258], следует различать категории спиртных напитков:

- бренди *Brandy* или *Weinbrand*;
- спиртной напиток из вина *Eau-de-vie de vin*.

Бренди (*Brandy* или *Weinbrand*) представляет категорию спиртных напитков, получаемых из *eau-de-vie de vin* с добавлением или без добавления винного дистиллята, дистиллированного менее чем до 94,8 об.% при условии что объемная доля спирта, вносимого с дистиллятом, не превышает 50% в конечном продукте, состаренный в дубовых бочках в течение как минимум одного года или в течение как минимум полугода, если вместимость дубовых бочек составляет менее 1000 литров; с содержанием летучих веществ 125 грамм и более на гектолитр безводного спирта, и получаемых исключительно при дистилляции или повторной дистилляции сырья; с максимальным содержанием

метанола 200 грамм на гектолитр безводного спирта; минимальная объемная доля спирта в бренди составляет 36%; разбавленный или неразбавленный спирт, не добавляется; не содержит ароматизаторов; в бренди можно добавлять только карамель для улучшения его цвета [258]. Таким образом, наименование бренди характеризует категорию спиртного напитка и является родовым.

Согласно Статье 15 Регламента наименование, ставшее родовым, означает, что наименование спиртного напитка, несмотря на то, что он привязан к месту или к региону, где продукция была произведена или изначально выпущена на рынок, стало традиционным наименованием спиртного напитка в Сообществе. Следует отметить, что дистилляты, полученные из фруктов, так же могут быть представлены на рынке как бренди, например «Somerset Cider Brandy», получивший статус в ЕС как «cider spirit» в 2011 году [294].

Спиртной напиток из вина категории *Eau-de-vie de vin* – это спиртной напиток, получаемый исключительно путем дистилляции, менее чем до 86 об.% вина, или вина, крепленного винным дистиллятом *vin vine*, или путем повторной дистилляции винного дистиллята менее чем до 86 об.%, при этом содержание летучих веществ составляет 125 грамм на гектолитр безводного спирта; максимальное содержание метанола – 200 грамм на гектолитр безводного спирта; минимальная объемная доля спирта составляет 37,5%; спирт разбавленный или неразбавленный, не добавляется; не содержит ароматизаторов (это не исключает традиционные технологии производства); можно добавлять только карамель для улучшения его цвета; после того как *eau-de-vie de vin* состарился, его можно продолжать выпускать в продажу под наименованием «*eau-de-vie de vin*» при условии, что продолжительность процесса его старения как минимум равна продолжительности, предусмотренной для спиртного напитка, определенного в категории «бренди» (*Brandy* или *Weinbrand*) [258]. В данной категории зарегистрировано наименование «согнас» как «географическое указание» [258].

Под понятием «географическое указание» согласно Статье 15 анализируемого регламента понимают указание, которое идентифицирует

спиртной напиток как происходящий на территории страны, региона или местности, расположенной на этой территории, когда качество, репутация или другая конкретная характеристика спиртного напитка может быть присвоена только этому географическому месту происхождения. К наименованию «cognac» могут добавляться следующие указания: Fine, Grande Fine Champagne, Grande Champagne, Petite Fine Champagne, Petite Champagne, Fine Champagne, Borderies, Fins Bois, Bons Bois.

Кроме географического указания «cognac» в категории «Eau-de-vie de vin» зарегистрирован ряд других географических указаний спиртных напитков, которые вырабатываются во Франции (в том числе «armagnac»), Португалии, Болгарии и Румынии [258]. Производство продукции географического указания «cognac» жестко регулируется Французским законодательством [354]. Внутри категории «brandy» также зарегистрирован ряд географических указаний (например, «Brandy de Jerez»; «Brandy Italiano» и др.). Широкий ряд географических указаний в категории «brandy» выпускают в Испании, Италии, Греции, Германии, Австрии, Словакии, Франции.

В России и странах СНГ географическое указание «cognac» утратило свой географический смысл и превратилось в «родовое» понятие «коньяк» [137], обозначающее тип винодельческого продукта, технология которого включает получение столовых (коньячных виноматериалов), их дистилляцию, последующую выдержку коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба, доведение напитка до требуемых кондиций.

В соответствии с действующей нормативной документацией в Российской Федерации вырабатывают коньяк (Российский коньяк) [46], коньяки особые [59] и бренди. Отдельный нормативный документ, устанавливающий технические требования к бренди, вырабатываемым в РФ, в настоящее время отсутствует.

Согласно ГОСТ Р 52335-2005 бренди представляет собой винодельческий продукт с объемной долей этилового спирта не менее 37,5%, изготовленный из винного дистиллята с добавлением или без добавления винного спирта в

количестве, не превышающем 50 % от количества безводного этилового спирта в конечном продукте, выдержанного в контакте с древесиной дуба не менее шести месяцев, что не противоречит определению, приведенному Регламенте Европейского парламента и совета 110/2008/ЕС [58].

Коньяк (российский коньяк) вырабатывают в соответствии с ГОСТ 31732-2014 «Коньяк. Общие технические условия» и ГОСТ Р 56547-2015 «Российское качество. Коньяки особые. Общие технические условия». Для коньяков особых главным условием является тот факт, что производство коньяка, начиная от переработки винограда и заканчивая розливом готовой продукции, должно осуществляться одним изготовителем на территории Российской Федерации[59].

Производство коньяка включает в себя следующие базовые элементы:

- подбор сырья (в условиях конкретной географической зоны, но с учетом общей специфики);
- получение столовых (коньячных) виноматериалов;
- дистилляцию столовых (коньячных) виноматериалов;
- выдержку коньячных дистиллятов;
- создание марки.

Коньяки классифицируют (условно присваивают категории) в зависимости от продолжительности выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба (трех-пятiletние, КВ, КВВК, КС и ОС). Для коньяков категории «КВ» и выше выдержка коньячных дистиллятов может осуществляться только в дубовых бочках или дубовых бутах. В основу нормативной классификации, принятой в РФ и других странах СНГ, положен принцип французской системы классификации продукции «cognac», которая предусматривает присваивание категории на основе возраста самого молодого дистиллята (спирта), вошедшего в купаж конкретной марки готового продукта. Возраст при этом определяется гарантированным количеством лет выдержки коньячного дистиллята в бочке (в резервуаре с дубовой клепкой). Таким образом, с 1 января 2012 года категория коньяка определяется минимальным

возрастом используемого выдержанного в контакте с дубовой древесиной коньячного дистиллята. Ранее, согласно ГОСТ Р 51618 версии 2000 года, категория коньяка российского определялась средним возрастом коньячных дистиллятов, входящих в купаж. Фактически возраст определяется указанием целого численного значения, равного периоду выдержки коньячного дистиллята в контакте с древесиной дуба.

Во Франции для классификации «cognac» используют буквенный принцип обозначений на основе английской терминологии (используемой полностью или частично и для других категорий спиртных напитков) [33]. Согласно французской системе счет коньячного дистиллята регистрируют, начиная с 1 апреля (первый день после окончания официально установленного периода дистилляции). В течение первого года дистиллята регистрируется на «счете 0», с 1 апреля следующего года на «счете 1» и т.д. [33].

В соответствии с Регламентом Европейского парламента и совета 110/2008/ЕС коньячные дистилляты могут быть отнесены к дистиллятам сельскохозяйственного происхождения, которые представляют собой алкогольную жидкость, полученную путем перегонки, следующей за алкогольным брожением, сельскохозяйственных продуктов, не носящих характера этилового спирта сельскохозяйственного происхождения или характера спиртных напитков, но сохраняющих аромат и вкус использованного сырья [258]. Если указывается ссылка на используемое сырье, то дистиллят должен быть выработан исключительно из указанного сырья [258]. Минимальная продолжительность выдержки французских коньячных дистиллятов отражается соответствующей маркировкой: счет 2 (2,5 года) – VS; счет 3 (3 года) – Superior, Grand Selection; счет 4 (4 года) – Vieux, VO, VOP, VSOP и т.д. [33]. Как правило, для производства cognac VSOP используют дистилляты возрастом 5-10 лет; Napoleon – 10-20 лет; XO – 20-30 лет; Extra – 25-50 лет [33]. Таким образом, качество «cognac» главным образом определяется качеством используемого коньячного дистиллята. Качество

продукции под наименованием «коньяк» также определяется качеством используемого коньячного дистиллята.

Коньячный дистиллят в соответствии с НД, действующими на территории РФ, относят к винодельческой продукции. Требования к коньячным дистиллятам установлены в ГОСТ 31728-2014 «Дистилляты коньячные. Технические условия» [45]. Согласно НД коньячный дистиллят – это винный дистиллят с объемной долей этилового спирта от 55,0 % до 70,0 %, полученный фракционированной дистилляцией (перегонкой) столового виноматериала, произведенного из винограда вида *Vitis vinifera*, находившийся в постоянном контакте с древесиной дуба в течение всего периода выдержки или не находившийся в контакте с древесиной дуба [45]. Нормативная документация на продукцию устанавливает технические требования к коньячным дистиллятам, в том числе требования по органолептическим и физико-химическим показателям. Требования, предъявляемые к процессам производства российских коньяков, в том числе коньячных дистиллятов, установлены в разделе IV «Российские коньяки. Основные правила производства российских коньяков» в «Сборнике основных правил, технологических инструкций и нормативных материалов по производству винодельческой продукции» [239].

В соответствии с утвержденными правилами производства [239] технология российского коньяка включает следующие операции: производство столовых (коньячных) виноматериалов из белых и красных неароматичных сортов винограда, переработанных «по-белому» способом без применения сернистого ангидрида, их дистилляцию (перегонку) с фракционированием, последующую выдержку полученного молодого коньячного дистиллята в дубовых бочках или резервуарах с погруженной дубовой клепкой.

Коньячный дистиллят должен обладать следующими характеристиками по цвету: для молодого – от бесцветного до светло-соломенного; для выдержанного – от соломенного до темно-коричневого. Аромат молодого коньячного дистиллята должен быть сложным, с выраженными винными и

легкими цветочными тонами. В аромате (букете) выдержанного коньячного дистиллята и готовой продукции (коньяка) должны ощущаться различные тона компонентов древесины дуба, разной степени интенсивности, в зависимости от возраста используемого дистиллята, а также тонкие цветочные, пряные, сухофруктовые, смолистые, ванильно-шоколадные оттенки [45]. Вкус коньячного дистиллята должен быть чистым от жгучего, с легким привкусом этилового спирта, до дубового, полного, мягкого, гармоничного с пикантной горчинкой [45]. Вкус коньячных дистиллятов с длительным периодом выдержки и готовых коньяков должен быть полным, слаженным, мягким, гармоничным, бархатистым, маслянистым, без излишней жгучести и посторонних привкусов и неприятных оттенков. При этом важен такой критерий как наличие физиологического эффекта, который заключается в ощущении приятного тепла после проглатывания. Во вкусе и аромате не допускаются: резкие эфиры-альдегидные, уксусные, гребневые, прогорклые, уваренные, горелые, нефтяные, сероводородные и другие посторонние тона [45]. Характерной особенностью французских коньяков и ряда отечественных коньяков является наличие так называемого «мыльного» тона энантиомерного эфира, который не должен быть излишним и навязчивым, но при этом должен ощущаться как в букете, так и во вкусе [108, 438].

В настоящее время специалисты все спиртные напитки из столового вина (бренди, когнак, коньяк) делят два основных типа: французский и южный. К южному типу относят продукцию, вырабатываемую в регионах с относительно теплым климатом, именно климатические особенности таких регионов определяют нюансы и характерные свойства получаемых образцов [137]. Для изготовления продукции южного типа используют относительно высокоспиртуозные и низкокислотные виноматериалы. Такая продукция отличается ярко выраженными тонами выдержки, интенсивным цветом и насыщенностью букета и вкуса, образцы обладают густой янтарно-коричневой окраской, сложным букетом с преобладанием смольно-ванильных оттенков, во вкусе преобладают кофеино-шоколадные тона. К этому типу относят многие

образцы коньяков, вырабатываемых в Республике Дагестан (Россия), Кабардино-Балкарии (Россия), Армении, Азербайджане, Испании, Греции[137].

Продукцию шарантского (французского) типа (стиля) готовят из низкоспиртуозных высококислотных виноматериалов, в купажах используют до нескольких десятков дистиллятов, которые существенно отличаются по возрасту. Представители этого типа имеют, как правило, светлую золотисто-янтарную окраску, некоторые марки отличаются наличием красноватого оттенка. Для букета характерна интенсивная ароматичность с преобладанием тонов энантового эфира и многоуровневых цветочных оттенков; тона выдержки, как правило, обозначены достаточно умеренно, вкус в целом легок и мягок, с заметной маслянистостью и выраженным мыльным тоном. В странах постсоветского пространства к такому типу можно отнести коньяки (дивины) Молдовы (Бельцы, Кишинев, Тирасполь), Украины (Ужгород, Одесса, Новая Каховка) [137]. Коньяки Грузии, по мнению специалистов, занимают промежуточное положение между образцами французского и южного типа, сочетая в себе яркие эфирно-смольные оттенки в аромате и мягкий полный сбалансированный вкус [137].

Таким образом, спиртной напиток из столового вина, в технологии которого предусмотрена длительная выдержка в контакте с древесиной дуба, представляет собой продукцию с ярко-выраженными типичными свойствами. Образцы, вырабатываемые по одним и тем же базовым схемам, но в разных географических зонах с определенными экологическими показателями, помимо типичных свойств обладают индивидуальными особенностями, обусловленными агробиологическими и технологическими факторами.

1.2 Виды и способы фальсификации коньячной продукции

Среди спиртных напитков коньяки занимают лидирующее положение по стоимости, и даже продукция категории «трехлетний коньяк» имеет достаточно высокую цену, поэтому этот вид пищевой продукции наиболее

фальсифицируем. Фальсификация (от латинского *FALSIFICO* - подделываю) - это действия, направленные на обман покупателя и/или потребителя путем подделки объекта купли-продажи с корыстной целью [275].

В целом, фальсификация представляет собой действия, направленные на ухудшение тех или иных потребительских свойств товара или уменьшение его количества при сохранении наиболее характерных показателей; при фальсифицировании стремятся придать товару наиболее типичные признаки: внешний вид, цвет, консистенцию, однако при этом происходит ухудшение или полная утрата отдельных наиболее значимых свойств [275].

Фальсификация бывает нескольких видов: ассортиментная (видовая), качественная, количественная, стоимостная, информационная, комплексная [275]. Согласно классификации, предложенной С.А. Хуршудян [270], фальсифицированные пищевые продукты, в том числе бренди и коньяки, делят на три вида: некондиционный продукт, суррогат и подделка.

В зависимости от используемых средств различают следующие способы фальсификации:

- добавление воды в случаях, не предусмотренных технологией;
- частичная замена натурального продукта имитатором;
- добавление или полная замена продукта чужеродными добавками;
- введение не разрешенных пищевых добавок;
- частичная или полная замена продукта пищевыми отходами;
- повышенное содержание допустимых нормативной и технической документацией компонентов [275].

К наиболее распространенным способам фальсификации именно коньячной продукции относят:

- использование (полное или частичное) дистиллятов, выработанных из сырья, не входящего в перечень разрешенного при производстве коньяка;
- использование (полное или частичное) спирта этилового ректифицированного;

- использование коньячных дистиллятов, выдержанных в контакте с древесиной дуба менее заявленного срока.

Фальсифицированными считают бренди и коньяки, в составе которых установлено наличие:

- соединений, неразрешенных действующими нормативными и правовыми актами (искусственных красителей, подсластителей и т.д.);

- соединений, разрешенных действующими нормативными и правовыми актами, но в дозах, выходящих за пределы установленных норм [89].

Кроме того, фальсифицированными считают бренди и коньяки, если информация на этикетке не соответствует качественному составу содержимого бутылки; если при производстве продукции были использованы неразрешенные технологические приемы [89].

Коньяк, как правило, подвергают качественной, ассортиментной и информационной фальсификации [10]. На сегодняшний день наиболее распространенным видом фальсификации коньяка является полная или частичная замена подлинного напитка продукцией другого вида с сохранением сходства по одному или нескольким признакам: замена спиртовым раствором чая; подкрашивание настоем чая; замена спиртовым настоем растительного сырья с высоким содержанием дубильных веществ [209]. В процессе качественной фальсификации осуществляют замену продукции более высокой категории качества напитком с существенно меньшим сроком выдержки; при информационной фальсификации искажают информацию о товаре, неверно указывая наименование, страну происхождения, изготовителя [209].

Необходимо учитывать тот факт, что подделки коньяка бывают разного уровня: от элементарного разбавления и использования различных маскирующих веществ до более сложных способов, при которых имитируют возраст коньячных дистиллятов, входящих в купаж. Таким образом, весь спектр разновидностей фальсификации коньячной продукции в целом можно разделить на два основных направления [89]:

- грубая фальсификация, основанная на моделировании образцов с подбором имитирующих свойства коньяка ингредиентов;
- фальсификация качества, основанная на использовании более дешевых компонентов, в том числе, дистиллятов и спиртов невиноградного происхождения, с фальсификацией фактического срока выдержки дистиллятов.

Имитация срока выдержки коньячного дистиллята в контакте древесиной дуба представляет собой один из самых распространенных способов фальсификации коньяков. Согласно требованиям ГОСТ 31732-2014 [46] для производства российских коньяков разрешено использовать выдержанные коньячные дистилляты возрастом не менее трех лет, соответственно, продукция, выработанная пусть даже из подлинных дистиллятов, но с меньшим сроком выдержки в контакте с древесиной дуба, не может быть идентифицирована как «коньяк». Широко распространен технологический способ фальсификации, основанный на подмене старых выдержанных дистиллятов в купаже на более молодые, в результате фальсифицируется конкретная марка напитка. Выявить такого рода подделки дегустатору с соответствующим опытом не сложно, но подтвердить это с применением аналитических методов непросто. Поэтому наиболее приоритетным способом обнаружения фальсификаций такого направления является органолептическая оценка с привлечением квалифицированных экспертов-дегустаторов. Грубая подделка, предусматривающая использование различных настоев и экстрактов, так же является распространенным вариантом фальсификации, но выявление нарушений в таких случаях легко осуществляется как органолептически, так и с помощью инструментальных методов исследования. В последнее время широко используют различного рода искусственные вкусо-ароматические добавки комплексного типа, например, «бренди», «коньяк» и т.д. Для придания напитку соответствующих цветовых характеристик используют карамельный колер, который разрешен НД как добавка «колера сахарный простой Е150а». Варьируя количеством добавляемого карамельного колера можно добиться различной степени интенсивности окрашивания коньячного дистиллята и коньяка.

Очень широко распространен способ фальсификации коньячной продукции, когда недобросовестные изготовители вместо коньячного дистиллята используют зерновые дистилляты, а также других спирты невиноградного происхождения. При использовании дистиллятов без осуществления процесса выдержки в контакте с древесиной дуба, в целях придания напитку «коньячных тонов» и тонов выдержки в контакте с древесиной дуба используют различные виды дубовых экстрактов и настоев, в том числе на скорлупе грецких орехов. Кроме того, часто используют добавки на основе колера, чая, а также отдельных компонентов, обладающих ярким ароматом (ванилин, β -фенилэтанол и т. д.). С целью придания коньячным дистиллятам, обогащенным различными экстрактами, мягкости во вкусе, используют известные технологические приемы обработки оклеивающими материалами (желатином) для снятия избытка фенольных веществ [209].

Весьма привлекательным способом имитации процесса классической выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба является выдержка коньячных дистиллятов на дубовой щепе и дубовых стружках [408, 438], это позволяет придать напитку характерные оттенки выдержанного спиртного напитка, но является неразрешенным технологическим приемом. Изошренные и опытные фальсификаторы для обогащения букета напитка используют различные добавки, позволяющие смоделировать аромат и придать ему так называемые «благородные» оттенки фруктово-ванильного, цветочного и «мыльного» характера, для этого используют спиртовой настой унаби, ванилинсодержащие комплексные смеси, уксусно-этиловый эфир, энантовую смесь, аммиак и т.п.

Таким образом, спектр используемых приемов при фальсификации коньяка очень разнообразен и при разработке эффективного способа контроля качества коньячной продукции важным этапом является формирование подходов к разработке методики оценки качества и выявления признаков фальсификации.

1.3 Анализ современных подходов к решению задач в области контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков

В настоящее время в РФ оценку качества коньяков и коньячных дистиллятов осуществляют на соответствие требованиям, установленным ГОСТ 31732-2014 [46], ГОСТ Р 56547-2015 [59] и ГОСТ 31728-2014 [45], в которых указаны нормируемые показатели, их характеристики и значения. Оценку осуществляют по органолептическим и физико-химическим показателям. Кроме того, коньяк и коньячный дистиллят должны соответствовать требованиям Технического Регламента Таможенного Союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» (утв. Решением комиссии ТС от 09.12.2011 г. № 880), включающим токсичные элементы (кадмий, мышьяк, ртуть, свинец) и метиловый спирт.

К органолептическим показателям, определяемым согласно НД, относят внешний вид, цвет, аромат (букет) и вкус. Действующими нормативными документами, которыми следует руководствоваться при проведении органолептической оценки, являются ГОСТ Р ИСО 5492-2005 «Органолептический анализ. Словарь» [60] и ГОСТ 32051-2013 «Продукция винодельческая. Методы органолептического анализа» [51]. Оценка органолептических показателей является очень важной частью исследования качества продукции. Органолептические свойства коньяка определяются комплексным сочетанием значительного набора химических компонентов, несколько сотен из которых к настоящему времени уже идентифицированы [404]. Как считают специалисты, несмотря на высокий уровень экспертов-дегустаторов, в той или иной степени субъективный фактор при органолептическом анализе всегда присутствует [131]. Оценку физико-химических показателей, установленных в НД на продукцию, осуществляют с использованием инструментальных методов анализа по методикам, изложенным в соответствующих НД на методы контроля (Таблица 1).

Таблица 1 - Нормативы контроля качества коньячной продукции

Наименование показателя	Значение показателя			НД на метод контроля
	Для коньячного дистиллята по ГОСТ 31728-2014		Для коньяка по ГОСТ 31732-2014 и ГОСТ Р 56547-2015	
	Молодого	Выдержанного		
Объемная доля этилового спирта, %	62,0-70,0	55,0-70,0	Не менее 40,0	ГОСТ 32095
Массовая концентрация сахаров в пересчете на инвертный, г /дм ³	Не нормируется		Не более 20,0	ГОСТ 13192
Массовая концентрация высших спиртов, мг/100 см ³ безводного спирта	180-600	170-500	170,0-500,0	ГОСТ 14138
Массовая концентрация альдегидов в пересчете на уксусный альдегид, мг/100 см ³ безводного спирта	3,0-50,0	5,0-50,0	5,0-50,0	ГОСТ 12280
Массовая концентрация средних эфиров в пересчете на уксусно-этиловый эфир, мг/100см ³ безводного спирта	50-250	50-270	50,0-270,0	ГОСТ 14139
Массовая концентрация летучих кислот в пересчете уксусную кислоту, мг/100 см ³ безводного спирта, не более	80	250	200,0	ГОСТ 32001
Массовая концентрация фурфурола, мг/100 см ³ безводного спирта, не более	3,0		Не нормируется	ГОСТ 14352
Массовая концентрация метилового спирта, г/дм ³ , не более	1,0		1,0	ГОСТ 13194
Массовая концентрация меди, мг/дм ³ , не более	8,0		Не нормируется	ГОСТ 26931
Массовая концентрация общего диоксида серы, мг/дм ³ , не более	20	15	Не нормируется	ГОСТ 32115
Массовая концентрация железа, мг/дм ³ , не более	1,0		1,5	ГОСТ 13195
Массовая концентрация приведенного экстракта (в коньяках) и общего экстракта (в коньячных дистиллятах), г/дм ³ , не менее	-	0,7	0,5 (коньяки 3-5 лет); 0,6 (коньяки КВ и выше)	МИ. ФР. 1.31.2011.10469 ГОСТ 33815

С учетом того факта, что производство коньяка представляет собой длительный процесс, состоящий из нескольких этапов, в РФ предусмотрен поэтапный контроль для вырабатываемых полупродуктов. Номенклатура показателей качества установлена в соответствующих нормативных документах (Таблица 2). Наличие такой нормативной базы позволяет очень эффективно контролировать процесс производства коньячной продукции, вырабатываемой легально согласно установленным правилам [239]. Однако следует учитывать, что действующие нормативы носят общий характер и, по мнению ряда авторов [250, с. 90-91] охватывают как качественные коньяки, так и продукцию, изготовленную из больных виноматериалов; кроме того, они также не учитывают фальсифицированные напитки, изготовленные на основе зернового сырья.

Таблица 2 - Объекты контроля и НД на продукцию

Оцениваемый объект	НД на продукцию
Сырье (виноград) для выработки столовых (коньячных) виноматериалов	ГОСТ 31782; ГОСТ Р 56547 (для коньяков особых)
Столовые виноматериалы, используемые для производства молодых коньячных дистиллятов	ГОСТ 32030, ГОСТ 31728
Коньячные дистилляты молодые и выдержанные	ГОСТ 31728; ГОСТ Р 56547 (для коньяков особых)
Коньяк, коньяк особый	ГОСТ 31732, ГОСТ Р 56547

При осуществлении контроля качества готовой продукции (коньяков), находящейся в обращении на рынке, а также при оценке качества основного сырья, закупаемого многими предприятиями-изготовителями (коньячных дистиллятов), возникают некоторые проблемы, связанные с определенными недостатками действующих стандартов – это широкие интервалы допустимых норм установленных физико-химических показателей, а также достаточно ограниченный перечень контролируемых показателей. Кроме того,

существующие стандартные физико-химические методы по определению идентификационных показателей коньяков и коньячных дистиллятов, будучи надежными и точными, тем не менее, не дают возможности быстрой проверки [209, 228]. Поэтому в настоящее время используют различные нормативы производственных предприятий, учитывающие особенности технологии коньяка с использованием самых разных методов анализа [250, с. 92]. Разработаны и вводятся в действие ГОСТ 33407-2015 «Коньяки, дистилляты коньячные, бренди. Определение содержания фенольных и фурановых соединений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии» [55], ГОСТ 33408-2015 «Коньяки, дистилляты коньячные, бренди. Определение содержания альдегидов, эфиров и спиртов методом газовой хроматографии» [56], ГОСТ 33815-2016 «Продукция винодельческая и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации общего и приведенного экстракта» [57].

В ЕС для контроля качества спиртных напитков, в том числе бренди и коньяков, используют методы анализа, позволяющие контролировать качество продукции по значительно более широкому спектру показателей, чем в России и странах СНГ. Унифицированные методы систематизированы и сведены в общий сборник международных методов анализа спиртных напитков виноградно-виноградного происхождения «Compendium of International Methods of Analysis of Spirituous Beverages of Vitivinicultural». Данный Сборник редакции 2014 года, представлен на основе «Сборника международных методов анализа спиртных напитков, спиртов, водок и ароматической фракции напитков», который был признан в качестве Сборника международных методов анализа OIV на 74 Генеральной Ассамблее в Париже 10 июня 1994 г. Сборник включает 32 официально зарегистрированных методики, предусматривающих использование спектральных, хроматографических, гравиметрического и других методов анализа, в том числе методику определения основных летучих компонентов на основе газовой хроматографии (OIV-MA-BS-14), методику определения компонентов, экстрагируемых из древесины дуба в процессе выдержки на основе использования ВЭЖХ (OIV-MA-BS-16), методику определения фталатов

(OIV-MA-BS-33) и другие без приведения диапазонов допустимых значений контролируемых показателей (обязательного или рекомендательного характера).

В целях оптимизации методики контроля качества коньячной продукции, направленной на предотвращение изготовления и поставок фальсификатов, учеными и специалистами постоянно ведутся исследования по разработке новых методик в области идентификации коньячной продукции и выявления признаков ее фальсификации. Как правило, при разработке конкретных методик контроля качества коньячной продукции используют два подхода.

Первый подход предусматривает предварительное подробное покомпонентное исследование большого массива образцов подлинной продукции с целью установления номенклатуры и диапазонов варьирования показателей состава, характерных для продукции данного вида. В этом случае реализуется подход, предусматривающий исследование образцов по значительному спектру показателей, последующий отбор переменных, дающих нормальное распределение в ряду образцов продукции с применением к ним различных видов статистического анализа [202]. В результате такой обработки предусматривается ранжирование объектов исследования по возрасту или уровню предполагаемого качества с последующим формированием баз данных. Исходя из того, что каждый вид пищевой продукции имеет характерный и уникальный состав компонентов, который может включать несколько сотен соединений, получаемые по конкретному образцу блоки данных представляют собой ценный источник информации о свойствах и качестве исследуемой продукции[447].

При реализации второго подхода предусматривается разработка и внедрение методик, направленных на идентификацию компонентов состава, не являющихся характерными для данного вида продукции (ароматизаторы, красители, соединения невиноградной природы и т. д).

Каждый из указанных подходов позволяет решать определенные задачи при выявлении признаков фальсификации. Для решения конкретных задач в области идентификации спиртных напитков, в том числе коньяков и бренди,

используют разные инструментальные методы анализа, что позволяет существенно повысить информативность получаемых экспериментальных данных.

1.3.1 Современные методы исследования состава и свойств коньячной продукции

Для исследования состава и свойств алкогольной продукции используют спектральные методы (молекулярно-абсорбционную спектроскопию, в том числе фотометрию и ИК-спектрометрию; флуориметрию; атомно-абсорбционную спектрометрию; атомно-эмиссионную спектроскопию; масс-спектрометрию; спектрометрию ядерного магнитного резонанса), а также рефрактометрию, различные виды хроматографии, титриметрию, гравиметрию и т.д. Важной составляющей исследований является пробоподготовка, которая влияет на информативность применяемого инструментального метода анализа.

Спектральные методы занимают особое место среди современных методов физико-химического анализа, они обладают высокой чувствительностью и позволяют получать существенные данные о свойствах и строении соединений. Определение структуры веществ осуществляется по наличию функциональных групп и заместителей. Анализ основан на различиях во взаимодействии света с разными веществами органической и неорганической природы [106]. Различают молекулярную и атомную спектроскопию, масс-спектроскопию, спектроскопию магнитного резонанса. Источником аналитического сигнала в зависимости от вида спектроскопии могут быть молекулы, атомы, ионы, ядра атомов, электроны [256, 259]. Спектральные методы разделяют на молекулярно-абсорбционную спектрометрию и молекулярно-люминесцентную (флуориметрию); на атомно-абсорбционную и атомно-эмиссионную спектрометрию; масс-спектрометрию, спектрометрию ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [256].

Спектральные методы были применены одними из первых при контроле качества пищевых продуктов. В частности, для исследования свойств спиртных напитков был использован вариант молекулярно-абсорбционной спектроскопии, относящейся к группе методов, основанных на переходе электрона в возбужденное состояние после поглощения им кванта света [106]. В 1948 году Н.М. Сисакяном, В.Б. Евстигнеевым и И.А. Егоровым [248] впервые были получены ультрафиолетовые (УФ) спектры коньячных дистиллятов и коньяков. Экспериментально было установлено, что коньячные дистилляты и коньяки обладают максимумом поглощения при 280 нм и минимумом при 250 нм [248]. Метод УФ-спектроскопии как метод, позволяющий оценить качество и степень очистки спирта от примесей, был очень популярен в 50-е годы XX века. Зарубежные ученые представили целый ряд работ, направленных на установление зависимостей между поглощением спиртов и дистиллятов в ультрафиолетовой области и их качественными характеристиками. Зависимость между величиной поглощения света коньяком при 280 нм от уровня его качества была в дальнейшем подтверждена исследованиями советских ученых в данной области [87, 125, 149]. Е.Т. Поддубной и А.Н. Бабковой был разработан спектрофотометрический метод определения качества этилового спирта по поглощению излучения в ультрафиолетовой области, который позволяет быстро и с достаточной степенью точности определять степень очистки спирта от примесей [208]. В последующие годы метод УФ-спектроскопии в комбинации с анализом спектров в видимой области, а также в сочетании с другими аналитическими показателями часто рассматривался как один из эффективных способов контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков [229, 261, 272, 273]. Тем не менее, опыт показывает, что методы на основе применения ультрафиолетовых и видимых спектров все же целесообразно использовать в качестве предварительных, либо в составе комплексных методик.

Но если при исследовании поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях анализируют сигналы в диапазоне 200-750 нм, связанные с электронными переходами внешних валентных электронов, то при исследовании

поглощения в инфракрасной (ИК) области анализируют сигналы в средней (длина волны 2,5 – 25 мкм) и ближней (длина волны 0,8-2,5 мкм) областях. Ультрафиолетовые спектры позволяют получить приблизительную информацию о структуре органических соединений, инфракрасные (ИК) спектры являются наиболее информативными и позволяют получать достаточно полную информацию о строении и составе органических веществ [106]. Метод инфракрасной спектроскопии основан на том, что колебательные спектры молекул являются очень специфичными по отношению к структуре анализируемого соединения, любое изменение в структуре влечет за собой изменение инфракрасного спектра пропускания. Частота колебательных переходов (от 10^{12} до 10^{14} Гц) соответствует инфракрасному диапазону частот электромагнитного излучения, поэтому имеется возможность использовать метод инфракрасной спектроскопии для установления структуры веществ и исследования химических связей [106]. Кроме того, при исследовании непрозрачных сред возможна регистрация спектров неполного внутреннего отражения, что дает возможность исследовать биологические материалы [106]. Метод инфракрасной спектроскопии нашел достаточно широкое применение при оценке свойств и качества винодельческой продукции и спиртных напитков. Метод инфракрасной спектроскопии используют для определения метанола в алкогольных напитках [293]. Французскими учеными с помощью данного метода установлен высокий уровень корреляционных связей (более 0,93) между спектрами коньяков и спектрами основных полифенольных компонентов продукции данного направления [442]. Метод инфракрасной спектроскопии активно используется при разработке методик оценки свойств продукции и определения региональной принадлежности вин и спиртных напитков [330, 432, 437, 441, 443, 460, 507]. Метод ИК-Фурье спектроскопии в сочетании с многомерным анализом получаемых данных в последние годы все чаще используют для контроля качества спиртных напитков и пива. Данный метод позволяет одновременно проводить количественное определение эфирных соединений, а затем осуществлять хемометрическую классификацию объектов

[390, 448]. Таким образом, использование методов контроля качества спиртных напитков на основе использования ИК-спектроскопии предполагает развитие перспективного направления в области оценки качества, предусматривающего классификацию спиртных напитков с использованием ИК-спектрометрии и хемометрики [448].

Расширение возможностей инструментальных методов анализа в целом и применение быстродействующей вычислительной техники позволили реализовывать сложные алгоритмы обработки больших массивов данных, что в свою очередь значительно повысило прецизионность используемых методов измерений за счет значительного объема обрабатываемой информации [218]. Таким образом, хемометрика как научная дисциплина, зародившаяся на стыке прикладной математики и экспериментальной химии в 70-х годах XX века, все более широко используется при обработке многомерных данных анализа многокомпонентных объектов [81, 217, 218, 277], и находит применение при разработке методик контроля качества и идентификации пищевой продукции, в том числе коньяков и бренди. Особенность подходов при разработке таких методик заключается в том, что для определения качества и подлинности происхождения продукции применяют практику, основанную на исследовании различных показателей состава и свойств продукции с использованием современных инструментальных методов и техник анализа; получаемые в результате исследований данные обрабатывают с помощью самых разных статистических методов [294, 372]. Собственно объектом хемометрики являются химические данные, а основная задача заключается в извлечении из массива полученных данных необходимой химической информации, что определяется целью конкретно решаемой задачи [218]. В химических данных почти всегда присутствуют скрытые внутренние связи между переменными, приводящие к множественным корреляциям, поэтому огромное значение приобретает подход к выбору метода обработки данных [218]. Все методы многомерной статистики, изучающие взаимосвязи большого количества признаков и большого количества объектов, условно подразделяют на несколько групп, среди которых

важнейшими являются методы факторного, кластерного и дискриминантного анализа. В практических условиях это реализуется посредством использования специально разрабатываемых компьютерных программ. Необходимо учитывать, что достижение решения многомерной задачи с использованием только статистической обработки невозможно, всегда требуется принятие дополнительных внестатистических решений [81]. К хемометрическим методам, наиболее часто используемым для качественного анализа, относят метод главных компонент, представляющий собой форму факторного анализа, также известного как анализ главных факторов [398, 485], наиболее часто его применяют при разработке методик по контролю качества винодельческой продукции [335, 355, 461]. При этом линейный дискриминантный анализ – классификационный метод, использующий расстояние между исследуемым образцом и классовым центроидом, применяют для классификации образцов [271]. Анализ общих направлений и специфических весов (Метод ComDim) – перспективный метод обработки сложных данных, основанный на анализе данных нескольких взаимно дополняющих друг друга методов анализа [271, 379]. Для количественного анализа используют следующие методы: регрессия на главные компоненты – один из методов с обучением, часто применяемых для анализа спектрометрических данных, представляющий собой метод главных компонент с последующей регрессией [271]; проекции на латентные структуры (ПЛС метод), являющийся регрессионным алгоритмом, позволяющим соотносить концентрационную информацию со спектральными данными [271, 353]; метод чередующихся наименьших квадратов (MCR-ALS), который используется для обработки спектроскопических данных [271, 358]; метод независимых компонент, наиболее широко применяемый для разрешения проблемы «слепого разделения источников» [484]. Развитие хемометрических методов позволило значительно расширить спектр приложений высокопроизводительных алгоритмов в разных областях науки. Многофакторный анализ, включающий анализ главных компонент, дискриминантный анализ, кластерный анализ и другие виды статистического

анализа, эффективно используются для дифференциации и классификации алкогольной продукции в зависимости от географического происхождения [292]. Хемометрические методы в контроле качества и при оценке подлинности пищевых продуктов активно используются в России [119]. С целью выявления различий между промышленными образцами дистиллятов, а также с целью выявления признаков фальсификации бренди применяют флуоресцентную спектроскопию в сочетании с хемометрическими методами для обработки данных [340, 411, 471, 490], для определения элементного состава, идентификации и классификации спиртных напитков используют атомную спектросметрию [488].

В последние годы для аналитического отслеживания и определения происхождения продуктов питания, в том числе алкогольных напитков, активно используют методы, позволяющие исследовать изотопы различных элементов: ядерный магнитный резонанс (ЯМР, SNIF-NMR) и масс-спектрометрию стабильных изотопов (MSIR) [437]. В ЕС эти методы являются официально признанными и используются при контроле аутентичности и географического происхождения вин и их дистиллятов. Метод ЯМР используют для изучения структуры молекул биологических соединений, метод позволяет различать спирты одной и той же химической структуры, но различного происхождения; кроме того имеется возможность определения зоны произрастания сырья [215]. Согласно рекомендациям ЕС этиловый спирт является веществом-маркером, изотопное отношение атомов в котором определяет происхождение продукта [131]. В основу метода положен факт того, что отношение D/H зависит от ряда факторов: особенностей процессов фотосинтеза и метаболизма в растениях разного типа; географических и климатических условий [215]. Соответственно, можно получить достаточно точную информацию не только о природе предшественников и механизмов химического и биохимического синтеза веществ, но также об условиях окружающей среды [437]. Например, в зависимости от содержания дейтерия в определенной местности или в результате конкретного процесса метаболизма этиловые спирты, содержащиеся

в алкогольной продукции, могут описываться не только формулой $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, но и формулами $\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{OH}$, CH_3CDHOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$. Соответственно отношение D/H ($^2\text{H}/^1\text{H}$) может значительно варьировать, а определить его можно в результате анализа спектра ЯМР на ядрах дейтерия [215]. На основе изотопного фракционирования методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) швейцарским ученым удалось разработать систему, позволяющую определять зоны (области) происхождения вин путем измерения изотопного соотношения (D/H), содержащегося в этаноле, образующемся при спиртовом брожении [437]. Учеными А. Rapp и др. обосновано применение метода ядерно-магнитно-резонансной спектроскопии с использованием изотопа ^2H для определения образования спирта в вине и изотопа ^{13}C для качественного определения и изучения структуры (без предварительного выделения) ряда ингредиентов винодельческой продукции, в частности, метанола, этанола, глицерина, органических кислот, редких видов сахаров [458]. Данный метод позволяет установить степень разбавления спиртных напитков и вин водой, года и места производства виноматериалов, а также позволяет установить наличие примесей [373, 459]. Метод спектроскопии ЯМР активно используется в России для определения природы происхождения этилового спирта и установления подлинности винодельческой продукции [97, 98, 100, 101, 102, 210, 222].

В последние годы одним из наиболее востребованных методов анализа органических молекул и определения природы происхождения отдельных компонентов в пищевых продуктах является масс-спектрометрия стабильных изотопов [131, 165]. Современные масс-спектрометрические методы позволяют получать точную информацию о молекулярной массе и структуре соединений. Это физический метод измерения отношения массы заряженных частиц (ионов) к их заряду [207]. Масс-спектрометр состоит из четырёх основных узлов: системы напуска, источника ионизации (ионизатора) с ускорителем ионов, масс-анализатора, где ионы разделяются в зависимости от их массы к заряду и детектора с регистрирующим устройством, который измеряет количество отрицательных или положительных ионов. Чтобы исключить химические

реакции ионов с другими атомами и молекулами, анализ проводится в высоком вакууме [110, 126, 207]. Методом масс-спектрометрии изотопных отношений кроме изотопов водорода можно определять изотопы углерода (^{12}C и ^{13}C) и кислорода (^{16}O и ^{18}O) [437]. Метод масс-спектрометрии в сочетании с методами многомерного анализа нашел применение при классификации китайских ликеров, что позволило разработать методику определения качества и сорта с высокой степенью точности [328]. В нашей стране к настоящему времени учеными ФГБНУ ВНИИПБиВП разработан целый ряд методик, направленных на определение подлинности виноградных вин, коньяков, разработан способ определения этанола невиноградного происхождения на основе использования метода изотопной масс-спектрометрии [164, 165, 166, 167]. Кроме того, разработан ряд нормативных документов на методы контроля, основанные на определении стабильных изотопов [47, 58].

Для использования в условиях заводских лабораторий предложен метод жидкостинтилляционной β -спектрометрии (радиоуглеродный метод), позволяющий определять с высокой точностью количество изотопа ^{14}C в образцах этилового спирта, что дает возможность отличать синтетический спирт, синтезированный из ископаемых природных материалов, от спирта, полученного из разных видов растительного сырья [23].

Одним из самых распространенных методов, используемых для исследования состава пищевой продукции, в том числе коньяка, является хроматография – обширная область физико-химических методов анализа, которая занимается разработкой методов разделения сложных по составу многокомпонентных смесей [28]. Популярность хроматографии как метода количественного анализа объясняется тем, что она позволяет решать сразу несколько задач: разделять многокомпонентные по составу смеси на индивидуальные соединения; концентрировать вещества из разбавленных растворов; осуществлять очистку технических продуктов; идентифицировать вещества; контролировать производство и продукцию [28]. Хроматография совмещает в себе сразу два процесса: разделение смеси веществ и их

количественное определение на основе использования интегральных и дифференциальных детекторов (детекторы по теплопроводности, пламенно-ионизационный детектор, детектор электронного захвата, термоионный детектор и т.д.) [28], что позволяет получать в ходе одного анализа значительный объем информации о составе такого сложного многокомпонентного объекта как коньяк. В отличие от других аналитических методов, в хроматографии нет необходимости в том, чтобы выбранный способ детектирования был специфичен к конкретному веществу или классу веществ. Кроме того, хроматографический метод позволяет осуществлять определение концентраций отдельных соединений как с применением пробоподготовки, так и без предварительной подготовки испытуемых образцов [122], что дает возможность существенно увеличить поточность измерений. Хроматографические методы классифицируют в зависимости от природы процесса, обуславливающего механизм разделения (гель-фильтрационная, адсорбционная, распределительная, ионообменная), и в зависимости от типа подвижной и неподвижной фаз.

Особенно широкое распространение получила газовая хроматография (ГХ), как один из наиболее эффективных способов анализа органических соединений. Это обусловлено, в том числе и тем, что разработан целый ряд универсальных хроматографов с автоматическим детектированием, что позволяет существенно оптимизировать процедуру исследований. Особенностью газовой хроматографии является тот факт, что подвижная фаза должна обязательно находиться в газообразном состоянии, она выполняет роль газ-носителя, перемещающего разделяемые соединения по колонке; в качестве газ-носителей используют индивидуальные газы, газообразные соединения или смеси газов и газообразных соединений [28]. Наиболее часто используемым при исследовании спиртных напитков является пламенно-ионизационный детектор; в последние десятилетия активно используют масс-селективный детектор [26, 96, 124]. Метод газохроматографического анализа при контроле качества коньячной продукции был применен в нашей стране еще в 1968 году [134]. В результате проведенных исследований были разработаны методики

качественного разделения и количественного определения летучих соединений в коньячных продуктах, с использованием разработанных методик проведены исследования, направленные на установление взаимосвязей между различного рода технологическими обработками и составом продукции. Согласно результатам исследований в данной области, такой запрещенный прием, как разбавление коньячного дистиллята водно-спиртовыми растворами, приводит к пропорциональному уменьшению содержания всех компонентов, однако следует отметить, что выявление разбавления даже на 20-30% может оказаться сложной задачей, если не иметь исходного эталонного образца для сравнения [108, 459]. В настоящее время газовая хроматография активно используется для исследования состава летучих компонентов в различных видах пищевой продукции, в том числе для исследования состава спиртных напитков и бренди, как за рубежом, так и в России [12, 291, 325, 331, 360, 401, 403, 415, 431, 434, 445, 473, 481, 498]. Специалисты отмечают, что метод газовой хроматографии особенно эффективен при исследовании карбонильных соединений в спиртных напитках [345, 395, 396, 495].

Использование комбинированного метода хромато-масс-спектрометрии (ХМС), сочетающего газовую хроматографию как метод разделения компонентов на отдельные составляющие и масс-спектрометрию в качестве основы для детектирования, позволило значительно расширить возможности исследования сложных многокомпонентных смесей, в том числе спиртных напитков [364, 427, 436, 446, 479, 504]. Преимущество использования такого рода детектора позволяет осуществлять идентификацию по двум параметрам: времени удерживания и масс-спектру. Важным элементом является наличие библиотек масс-спектров. В этой связи метод газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектором используют для комплексного исследования дистиллятов с целью определения состава и взаимосвязи между оттенками аромата и химическим составом продукции [316, 348, 510], а так же для исследования состава органических кислот и фенолов в коньяках, бренди и виски [428, 506]. В РФ С.А. Савчуком проведены

исследования на основе использования методов хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) с масс-селективным детектором и газохроматографического анализа с пламенно-ионизационным детектированием (ГХ-ДИП), направленные на решение аналитических проблем контроля качества спиртных напитков. Автором предложена схема и разработан макет двухканального хроматографа с двумя узлами ввода, двумя колонками с неподвижными фазами разной полярности и двумя детекторами, предложен способ дифференциации новых метаболитов и веществ-артефактов (примесей и продуктов термической и химической деградации препаратов при подготовке пробы и в процессе ГХ-МС анализа) [230]. Проведенные исследования позволили расширить возможности хроматографии в исследовании спиртных напитков, в том числе, коньяков. Автором на конкретных примерах продемонстрированы наиболее характерные фальсификации и некоторые технологические нарушения [231, 474, 475]. Метод хромато-масс-спектрометрии также был успешно применен сотрудниками ЦСМ Республики Башкортостан для установления происхождения этилового спирта. А.М. Муратшиным с сотрудниками показано, что возможности данного метода позволяют идентифицировать минимальные количества микропримесей в образцах спирта этилового, полученного на основе использования различного сырья, в результате чего представляется возможным по присутствию тех или иных компонентов в анализируемой пробе определять происхождение этанола [154].

Необходимо отметить, что значительную роль при исследовании свойств и состава продукции хроматографическими методами играют используемые способы и приемы пробоподготовки. Применение комбинированного метода хроматографии и масс-спектрометрии в сочетании с методом пробоподготовки на основе жидкостно-жидкостной экстракции позволило ученым повысить чувствительность анализа, в результате в бренди категории ХО были идентифицированы 302 летучих соединения, в том числе 30 спиртов, 35 альдегидов и кетонов, 20 карбоновых кислот, 104 эфира и др. [509]. В выдержанных ромах с использованием комбинированного метода газовой

хроматографии и масс-спектрометрии было идентифицировано 184 соединения, в том числе 64 сложных эфира, 14 спиртов, 10 ацеталей, 9 альдегидов, 6 кетонов и др. [445]. Метод газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией эффективно используется для исследования состава летучих компонентов текилы [324]. Очень перспективным для использования в практике контроля качества и определения подлинности спиртных напитков, в том числе коньяков, является сочетание газовой хроматографии и анализа соотношения стабильных изотопов [299].

Несмотря на все достоинства метода газовой хроматографии, все же он имеет некоторые ограничения, связанные с неудобством или невозможностью определения целого ряда веществ, играющих существенную роль в сложении вкусовых свойств именно такого типа спиртных напитков как коньяк. Это связано с тем, что обязательным условием для газохроматографического исследования является предварительный перевод анализируемых соединений в газовую фазу [206]. Газохроматографические методы исследования главным образом ориентированы на анализ летучих соединений, а такие соединения формируются преимущественно на стадиях брожения сусла, перегонки виноматериалов и спирта-сырца. Те вещества, которые образуются и накапливаются в коньячных дистиллятах в процессе длительной выдержки в контакте с древесиной, являются преимущественно труднолетучими или нелетучими. Следует отметить, что выдержка является одним из самых ответственных этапов формирования типических свойств коньячной продукции. В процессе выдержки происходит созревание коньячных дистиллятов, главная роль при этом отводится компонентам танидно-лигнинного комплекса (фенольные альдегиды и кислоты, дубильные вещества и т. д). Поэтому для того, чтобы оценить качество и длительность выдержки коньячного дистиллята в контакте с древесиной дуба, необходимо исследовать и анализировать именно те соединения, которые извлекаются из древесины дуба, а затем подвергаются различным химическим превращениям в процессе последующей выдержки дистиллята в контакте с дубовой древесиной.

Для определения соединений такого направления уже много лет используют метод жидкостной хроматографии. Современная высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) является одним из самых эффективных методов анализа и разделения сложных смесей. Она позволяет работать в широком диапазоне молекулярных масс веществ, почти все разделения можно проводить при температурах, близких к нормальным условиям, при отсутствии контакта с воздухом, что позволяет исключить распад ряда ценных веществ. ВЭЖХ обладает высокой чувствительностью, является точным количественным методом, а использование высокоселективных детекторов дает возможность определять микроколичества веществ в сложных смесях [232]. В качестве детекторов чаще всего используют спектрофотометрические, рефрактометрические и флуориметрические детекторы. По механизму разделения анализируемых или разделяемых веществ ВЭЖХ делится на адсорбционную, распределительную, ионообменную и эксклюзионную [232, 257]. Возможности метода жидкостной хроматографии позволяют решать целый ряд задач при разработке методик определения различных компонентов состава винодельческой, в том числе коньячной продукции. В 1988 году именно в целях совершенствования контроля коньячного производства Ю.А. Клячко и В.Б. Шаргородским был предложен эффективный метод разделения биополимеров коньяков и коньячных дистиллятов путем последовательного сочетания ультрафильтрации на мембранах с последующей хроматографией [111]. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) с успехом применяется при исследовании органических кислот в алкогольной продукции [308, 476, 508], при анализе состава карбонильных соединений [323, 356, 366], для идентификации этилкарбамата как одного из важных показателей безопасности [289]. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) наиболее удобен для осуществления исследований, направленных на изучение динамики изменения концентраций фенольных альдегидов и кислот, а также фурановых производных в процессе длительной выдержки дистиллятов в контакте с древесиной дуба

[121, 469, 320, 378, 420, 501]. В Бразилии методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) определяют альдегиды в спиртных напитках из сахарного тростника и другого сырья, что позволяет совершенствовать процедуры контроля качества продукции данных типов [423]. Методом жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией рекомендуется анализировать компоненты танина [333], а также получать профили нелетучих соединений в виски с целью определения используемого сырья и периода выдержки [332]. С использованием комбинированного метода, сочетающего жидкостную хроматографию и масс-спектрометрию высокого разрешения, определяют наличие в продуктах брожения, в том числе в спиртных напитках, летучие тиолы, которые являются в определенной степени «сенсорными дефектами» [499].

В последние годы среди современных инструментальных методов оценки качества алкогольной продукции особое развитие получил высокоэффективный капиллярный электрофорез [11, 13, 104, 223, 282, 284, 285, 286]. Капиллярный электрофорез основан на разделении сложных смесей компонентов в кварцевом капилляре с внутренним диаметром 50-100 мкм при приложении к нему напряжения. Разделение происходит за счет разницы скоростей перемещения заряженных частиц в растворе под действием электрического поля. В качестве буферов используются разбавленные растворы органических и неорганических соединений. Детектирование осуществляют разными детекторами: спектрофотометрическим, кондуктометрическим, а также флуоресцентным или масс-спектрометрическим. Данный метод весьма эффективен при исследовании различных классов органических соединений, содержащихся в водных пробах, он также подходит для исследования полифенолов, катионов щелочных и щелочно-земельных металлов, анионов, альдегидов, кислот и т.п. [282, 296, 327, 467, 470]. К числу несомненных достоинств капиллярного электрофореза относится высокая скорость анализа, а также возможность создания электрофоретического банка данных, что позволяет работать в формате сопоставления спектров анализируемого и эталонного образцов [282]. Одними

из современных способов получения информации о качестве являются «электронный нос» и «электронный язык», которые реализуют технологию распознавания запахов и вкуса посредством применения самых разных сенсоров [357]. Получаемая многомерная информация о летучих соединениях обрабатывается посредством различных электронных приложений, что позволяет осуществлять дифференциацию анализируемых образцов на основе анализа состава ароматобразующих компонентов [127, 402, 412]. Однако в данном случае не вполне учитываются комплексное восприятие ароматов и синергетический эффект. Тем не менее, такой подход является интересным и перспективным.

Таким образом, контроль качества коньячной продукции осуществляют с применением самых разных аналитических методов, при этом одной из ключевых задач при разработке эффективных методик оценки качества являются выбор и обоснование номенклатуры критериев контроля.

1.3.2 Критерии и идентифицирующие показатели качества коньячной продукции

Согласно действующим НД оценку качества коньяков и коньячных дистиллятов осуществляют по органолептическим (внешний вид, цвет, вкус, букет) и физико-химическим показателям (Таблица 1, стр. 33). Для каждого из установленных показателей приведены характеристики (органолептические показатели) и указаны диапазоны допустимых значений (физико-химические показатели). Как показывает практика, по стандартизованным физико-химическим показателям образцы сомнительного качества часто соответствуют требованиям действующих нормативных документов, поэтому вопросам разработки дополнительных критериев контроля качества уделяется значительное внимание.

Одним из первых в качестве дополнительного показателя, предлагаемого для контроля качества коньяков, была величина поглощения света коньяком в

ультрафиолетовой части спектра при длине волны 280 нм [246]. Установлено, что максимум поглощения при 280 нм является характерным для качественных выдержанных коньяков и коньячных дистиллятов, поэтому он был назван «коньячным» [248]. Недостатком предлагаемого показателя является тот факт, что при длине волны 280 нм поглощают не только характеристические компоненты коньяков и коньячных дистиллятов, но и вещества, которые чаще всего используются для маскировки фальсификации: колер, экстракты чая и кофе и т.д. Наиболее информативным считают способ оценки фенольных и фурановых веществ в коньяках и коньячных дистиллятах, основанный на совместном исследовании продукции методом спектрофотометрии в ультрафиолетовой и видимой областях. Это объясняется тем, что полифенольные соединения, а также компоненты сахарного колера (фурановые соединения), имеют максимум поглощения при длине волны 280 нм, тогда как придающие цвет коньяку вещества регистрируют в области 420 нм [107]. Основываясь на том, что в процессе длительной выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба происходит извлечение фенольных компонентов [502], ряд исследователей рассматривает антиоксидантные свойства коньяков и бренди как один из критериев, позволяющих оценить условия старения (выдержки), характеристику используемой древесины и уровень термообработки древесины [91, 301, 317, 321]. Показатель «сумма антиоксидантов», как критерий качества и подлинности коньяков, предложен П.А. Фединой и др. [264]. Согласно проведенным ими исследованиям концентрация антиоксидантов (главным образом флаваноидов и оксиароматических кислот) в подлинных коньяках составляет 2–40 мг/100мл, она зависит от качества сырья и технологических факторов, при этом коньяки с суммарным содержанием антиоксидантов на уровне ниже 5 мг/100 мл классифицируются либо как поддельные, либо как находившиеся длительное время в контакте с кислородом воздуха [264]. Определение антиоксидантной емкости бренди и коньяка различными методами может рассматриваться как альтернативный метод быстрого скрининга данной группы напитков [93, 511].

Еще одним направлением, реализуемым при определении подлинности коньячных дистиллятов и коньяков, является оценка цветности [137]. Известен комбинированный арбитражный метод XYZ применительно к красным винам, адаптированный для оценки цвета коньячной продукции, который был применен А.С. Сибиряковым и Н.М. Агеевой для определения подлинности коньяков и коньячных дистиллятов [244]. Было установлено, что с увеличением возраста коньячного дистиллята закономерно возрастает интенсивность окраски, достигая наибольшей величины к возрасту дистиллята 18 лет, затем наблюдается снижение интенсивности; яркость с увеличением возраста снижается, а степень чистоты закономерно увеличивается [244].

В качестве критериев оценки качества и подлинности рассматривают катионы. В частности Ю.Ф. Якуба определил характерные массовые концентрации катионов аммония, калия, натрия, магния и кальция в высококачественных коньячных дистиллятах и коньяках, выработанных в РФ [282], автором показано, что по уровню концентрации катионов калия можно судить о длительности процесса выдержки. В последнее время большое внимание уделяется изучению неорганических профилей спиртных напитков, так как наличие отдельных микроэлементов в спиртных напитках оказывает существенное влияние на качество и безопасность продукции [305, 314, 359, 412, 422]. Микроэлементы могут быть первичными (природного происхождения), а также могут накапливаться в продукции за счет различных факторов при выращивании и переработке сырья. Согласно мнению многих специалистов, микроэлементы могут быть использованы в качестве маркеров при установлении подлинности и уровня качества спиртных напитков [376, 488].

Очень сложным для выявления является способ фальсификации, основанный на разбавлении коньячного дистиллята или коньяка другим менее ценным сырьем. При разбавлении происходит пропорциональное снижение концентрации всех компонентов состава, но с уверенностью факт разбавления может быть установлен только в случае, если разбавление составляет более 30%, кроме того, при этом необходимо иметь в наличии базовый (эталонный) образец

[228, 438]. Наиболее подходящим для выявления такого рода фальсификаций является анализ соотношений изотопов углерода ^{12}C и ^{13}C , так как данное соотношение зависит от ряда факторов, в том числе, от природы используемого сырья [165]. Однако, по мнению Л.А. Оганесянца и др., при установлении критериальных значений величин $\delta^{13}\text{C}$ для использования при оценке результатов анализа по образцам с длительным сроком выдержки необходимо учитывать определенные нюансы, обусловленные спецификой и механизмами выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба [164, 165]. Тем не менее, данный подход является перспективным для использования в контроле качества коньяков. Помимо анализа соотношений изотопов углерода для аутентификации спиртных напитков используют также соотношение D/H [299].

Учитывая тот факт, что органолептические свойства коньяков и бренди обусловлены в значительной степени летучими соединениями (высшими спиртами, альдегидами, эфирами, летучими кислотами), которые контролируются согласно нормативным документам по укрупненным показателям, исследователи уделяют значительное внимание исследованию покомпонентного состава коньячной продукции в целях выявления взаимосвязей между составом и свойствами продукции. В этой связи разработаны весьма эффективные методики, позволяющие устанавливать природу происхождения этилового спирта в спиртных напитках. На основании результатов исследований, проведенных С.А. Савчуком и др., разработаны критерии идентификационной значимости маркеров, являющихся признаками фальсификации алкогольных напитков. Установлены маркеры идентификации синтетического спирта-ректификата, представляющие собой примесные вещества, присутствующие в значительных концентрациях в синтетическом спирте-сырце, но являющиеся нехарактерными для ферментных спиртов. Вещества разделены автором на признаки 1-го, 2-го, 3-го и 4-го порядка по убыванию вклада в результат. К признакам первого порядка отнесен бутанол-2; к признакам 2-го порядка – метилэтилкетон и трет-бутанол; к признакам 3-го порядка – диэтиловый эфир и соотношение изопропанол/метанол; к признакам 4-го порядка – ацетон, 1,1-

диэтоксиэтан, кротоновый альдегид, диэтилкротональ [230]. При исследовании опытного образца его идентифицируют как синтетический спирт в том случае, если он имеет признаки 1-го и 2-го порядка и не менее двух признаков 3-го порядка. Использование предложенного метода позволяет с высокой степенью точности устанавливать наличие в испытуемом образце спирта синтетического происхождения [229, 230]. При этом автор показывает, что ацетон не корректно использовать в качестве маркера непищевого характера спирта, так как он может накапливаться в концентрациях до 3-10 мг/л в водках [227, 229, 230,231].

Сотрудниками ЦСМ Республики Башкортостан А.М. Муратшиным и др. проведены исследования, направленные на обоснование критериев происхождения этилового спирта методом хромато-масс-спектрометрии. В ходе исследований они выявили соединения, характерные для спиртов разного происхождения (пищевых и синтетических) [154]. Показано, что состав примесей спирта этилового, полученного из зерна, винограда и этилена характеристичен, что позволяет определять происхождение этанола: для синтетического спирта характерно присутствие ненасыщенных, а для пищевого этанола – насыщенных алифатических альдегидов, синтетический этанол характеризуется наличием широкого набора диалкилкетонов с четным числом атомов углерода различного изомерного строения; в пищевом спирте идентифицированы девять кетонов (зерновой этанол), в виноградном спирте кетоны не идентифицированы [154]. Авторами также выявлены карбоновые кислоты, которые отсутствуют в составе синтетического спирта, но на разном уровне содержатся в спирте, полученном из пищевого сырья. Кроме того, установлено, что синтетический спирт характеризуется присутствием алифатических спиртов с четным числом углеродных атомов, содержащих гидроксильную группу, преимущественно у второго или третьего атома углерода, и полным отсутствием эфиров карбоновых кислот [154]. Из полифункциональных соединений для виноградного спирта характерно присутствие в его составе замещенных ацеталей, пировиноградной кислоты,

фурфурола, а для зернового – алкилпиразинов, других азотсодержащих и серосодержащих соединений, алкоксиалкилфенолов [154].

Следует отметить, что различного вида зависимости, характеризующие химические, биохимические и физико-химические процессы, происходящие при производстве коньяка, выявляются учеными и специалистами при исследованиях, направленных на совершенствование процессов производства и выработку различного рода технологических решений. Получаемые в ходе таких исследований результаты могут быть использованы в качестве предшествующего знания для установления критериев контроля качества и выявления признаков фальсификации.

В ходе такого рода исследований установлено, что отдельные соединения группы летучих кислот интенсивно накапливаются в начале спиртового брожения и в конце яблочно-молочного брожения сусла [1], которое после окончания брожения направляют на перегонку. Соответственно качество полученных дистиллятов напрямую зависит от качества проведения процессов брожения сусла. Кроме того, высшие жирные кислоты входят состав дрожжевых клеток и выделяются при перегонке виноматериалов с дрожжами [266]. Согласно данным Т.С. Хибахова уровень концентрации ряда кислот (уксусной, молочной и др.) имеет прямую связь с состоянием микрофлоры и санитарными условиями производства вина [266], недоброкачественные виноматериалы в отдельных случаях содержат пропионовую и масляную кислоты [266], которые в последующем могут переходить в дистиллят. Таким образом, уровень концентрации уксусной, пропионовой и масляной кислот в дистиллятах зависит с одной стороны от качества исходного сырья, с другой – от условий перегонки [251]. Кроме того, анализ данных по летучим кислотам, в частности уксусной, позволяет получить дополнительную информацию о выдержке: сравнение данных хроматографического анализа коньяков разных возрастных категорий позволяет по количеству уксусной кислоты выявить более старый коньяк [493]. Профили органических кислот предлагаются для контроля качества, идентификации, дифференциации и выявления фальсификации спиртных

напитков [266, 370]. Анализ литературных данных показывает, что в целом соединения группы летучих кислот могут рассматриваться как единичные маркеры для оценки качества используемых виноматериалов, режимов дистилляции и условий выдержки [1, 251, 266, 470, 493]. Поэтому в последние годы разработано значительное количество методик, направленных на исследование профилей органических кислот [296, 308, 327, 370, 360, 431, 434, 467, 476, 508], что может быть использовано в качестве основы при совершенствовании действующих методик контроля качества спиртных напитков [250, 370].

Доказано, что одним из важнейших продуктов брожения, позволяющих получать информацию о качестве проведения процесса, является ацетальдегид [361, 477]. Основным субстратом для образования ацетальдегида являются сбраживаемые сахара, он также образуется в результате метаболизма аминокислот и при прямом окислении этанола [297, 400, 487]. Уровень концентрации уксусного альдегида зависит от разных факторов: температуры брожения, уровня pH, концентрации диоксида углерода, концентрации кислорода, наличия питательных веществ [347, 400]. Кроме того, ацетальдегид, являясь продуктом метаболизма молочнокислых и уксуснокислых бактерий, в повышенных концентрациях накапливается в результате нарушения процесса брожения при анаэробной конверсии сбраживаемых сахаров [444]. Следует учитывать, что ацетальдегид активно образуется на поверхности меди в процессе перегонки коньячных виноматериалов и спирта-сырца [338], а также на первоначальном этапе выдержки дистиллятов в контакте древесиной дуба [406]. Ацетальдегид при перегонке (шарантский аппарат и ПУ-500) переходит в значительном количестве в головную фракцию, поэтому его концентрацию в определенной степени можно на данном этапе регулировать [108, 137]. Согласно сводным литературным данным [302] типичная концентрация ацетальдегида в дистиллятах ферментативного происхождения составляет от менее 2 до 160 мг/дм³ в пересчете на 40%-ный этиловый спирт. По данным С. Mazerolles и др. [250, 416] концентрация ацетальдегида в свежеперегнанном коньячном

дистилляте может достигать 444,3 мг/дм³. По данным С.П. Авакянца концентрация ацетальдегида увеличивается в процессе аэрации и окисления вина [1]. Этаналь рассматривают также в качестве одного из индикаторов бактериально-опосредованного окисления (жизнедеятельности бактерий) и как параметр степени нежелательного бактериального поражения [497].

Помимо ацетальдегида в бренди идентифицирован целый ряд других альдегидов, в том числе фурановых, а также различные кетоны [462], которые рассматриваются разными авторами в качестве самостоятельных маркеров качества [99, 154, 230, 250, 290, 370, 497]. За рубежом, в частности в Бразилии, уделяют значительное внимание развитию автоматических методов определения формальдегида в спиртных напитках в связи с необходимостью определения маркеров, позволяющих различать дистилляты сельскохозяйственного происхождения, выработанные из разного сырья [340]. В качестве индикатора бактериально-опосредованного окисления (жизнедеятельности бактерий) и степени нежелательного бактериального поражения некоторые специалисты рассматривают так же диацетил [477, 497], который является соединением нативного происхождения и формируется в период брожения вследствие окисления ацетоина - продукта деградации лимонной кислоты [410]. В винограде концентрация диацетила и ацетоина составляет 0,1-5,0 мг/дм³, в вине 0,5-5,0 и 3,0-30,0 мг/лм³ соответственно [251]. Согласно данным Р.А. Кадымовой [99] молочнокислые бактерии вида *L. Plantarum*, *L. Brevis*, *L. Buchneri* образуют высокие концентрации ацетоина и диацетила, особенно *L. Plantarum*. Кроме того, образование может идти пути пируват-диацетил-ацетоин посредством не только молочнокислых бактерий [382], но и также посредством широкого диапазона винных дрожжей [465, 466]. С микробиальной порчей и высоким уровнем рН связывают также бензальдегид [497].

Очень значимой составляющей коньячной продукции являются эфиры, которые вносят существенный вклад в формирование ароматической составляющей спиртных напитков [349, 371, 479]. В коньячных дистиллятах основная масса средних и кислых эфиров представлена этиловыми эфирами

жирных кислот, содержание которых по данным И.М. Скурихина колеблется от 300 до 1600 мг/дм³, основную долю составляет этилацетат (30–200 мг/дм³) [109]. Сложные эфиры синтезируются дрожжами после окончания деления дрожжевых клеток, они также являются продуктами этерификации [462]. Учитывая тот факт, что в вине основным спиртом является этанол, наибольшая доля среди эфиров принадлежит этилацетату [407]. По мнению R. Cantagrel существуют определенные пределы концентраций ряда компонентов, превышение которых может свидетельствовать о дефектности продукции, к таким показателям относят этилацетат и изоамилацетат; концентрация этилацетата в коньячных дистиллятах, согласно данным автора, не должна превышать 600 мг/дм³; концентрация изоамилацетата должна находиться на уровне 0,3–10,0 мг/дм³, который отображается фруктовыми нотами, более высокий уровень является отрицательным фактором [307, 416]. По данным И.М. Скурихина [250] концентрация этилацетата в свежеперегнанном коньячном дистилляте может достигать 1000 мг/дм³; метилацетат содержится в коньячных дистиллятах и коньяках в гораздо более низких концентрациях. Концентрация изоамилацетата в коньяке, по мнению Т.С. Хибахова, не должна превышать 1 мг/100 см³ безводного спирта, иначе он сильно маскирует основной аромат коньяка и усиливает сивушные тона [266].

Особая роль в формировании органолептических свойств коньяка отводится «энантовому эфиру», который представляет собой смесь этиловых эфиров высококипящих жирных кислот, придающих коньяку специфические, так называемые, «мыльные» тона. Это достигается обеспечением определенных условий при перегонке, в процессе которой происходит новообразование ароматических веществ. По мнению большинства исследователей Франции «энантовый эфир» представляет собой смесь эфиров жирных кислот C₈, C₁₀ и C₁₂ – этилкаприлата, этилкаприната и этиллаурата [250]. Этиловые эфиры высококипящих жирных кислот присутствуют в винограде, концентрация этилкаприлата в винограде составляет от 0,1 до 1,0 мг/дм³, этилкаприната – от 0,5 до 2 мг/дм³; в сброженном сусле (виноматериале) их концентрация может

достигать 20 и 25 мг/дм³ соответственно [109]. По данным С.А. Савчука в качественных французских коньяках суммарная концентрация компонентов «энантового эфира» составляет 15–20 мг/дм³ [230]. На качество коньячных дистиллятов и (бренди) существенное влияние также оказывают гексилацетат, фенилэтилацетат и этиллактат [266, 477]. Согласно результатам исследований ряда ученых концентрация этиловых эфиров во многом зависит от разновидности винограда [418], а также от качества проведения брожения и хранения виноматериалов [266]. Кроме того, имеются данные о том, что концентрация этиллактата и диэтилсукцината (эфир янтарной кислоты) повышается в дистиллятах, выработанных из выжимок, которые длительно хранились и ферментировались в несоответствующих условиях, следовательно, данные соединения могут рассматриваться как отдельные маркеры, характеризующие качество используемого сырья [334]. По мнению Т.С. Хибахова концентрация этиллактата в винодельческой продукции является критерием, характеризующим условия приготовления и хранения виноматериалов; однако этиллактат не оказывает отрицательного влияния на качество бренди (коньяков) в пределах до 20 мг/100 см³ безводного спирта. Автор считает, что снижают качество коньячного дистиллята сопутствующие этиллактату соединения, образующиеся при яблочно-молочном брожении [266].

Учеными МГУПП и Института биохимии им. А.Н. Баха РАН предложены шесть дополнительных маркеров качества коньяка: 2-фенилэтиловый эфир уксусной кислоты можно отнести к группе веществ, присутствие которых нежелательно в продукте; этиловый эфир 3-метилбутановой кислоты – к группе веществ, подтверждающих аутентичность образца; этиловый эфир гексановой кислоты, этилацетат, сивушные масла и сложные эфиры – группе количественных показателей [92]. Имеются данные, что с повышением возраста коньячных дистиллятов увеличивается концентрация этилбутирата, а в целом коньяки разных изготовителей возможно различать по уровню концентраций сложных этиловых эфиров [462].

Таким образом, покомпонентный анализ состава сложных эфиров [266, 334, 418, 462, 477], альдегидов и кетонов [99, 250, 290, 338, 347, 370, 400, 406, 410, 497] позволяет получать расширенные сведения о качестве коньячной продукции.

Одними из самых ценных источников информации о качестве коньячных дистиллятов и коньяков являются высшие спирты, на которые приходится до 50% ароматических составляющих вина, за исключением этанола [283, 377, 389]. Несмотря на тот факт, что высшие спирты относят к соединениям, обладающим токсичностью [389], 1-пропанол, 1-бутанол, изобутанол включены Всемирной Организацией по Здравоохранению в функциональный класс веществ, не являющихся опасными на текущем уровне потребления [486].

Исходя из того, что оба изомера пропилового спирта – первичный и вторичный (пропанол-1 и пропанол-2) присутствуют в продуктах брожения, но при этом синтез каждого из них осуществляется по абсолютно разным схемам – оба эти соединения являются важными составляющими информации о качестве продуктов брожения и вырабатываемых из них дистиллятов.

Все четыре возможных структурно-изомерных бутиловых спирта также являются ценными источниками информации: первичный изобутиловый спирт (метилпропанол-1) является постоянным компонентом всех продуктов брожения; вторичный *n*-бутиловый спирт (бутанол-2) активно синтезируется под действием молочнокислых бактерий [374]; первичный *n*-бутиловый спирт (бутанол-1) образуется в значительных концентрациях при брожении глицерина, вызываемом специальными бактериями [114, 128, 200].

Из известных восьми амиловых спиртов существенное значение с точки зрения контроля качества спиртных напитков имеют 2-метилбутанол-1 (оптически активный амиловый спирт брожения) и 2-метилбутанол-4 (3-метилбутанол-1) (оптически неактивный амиловый спирт брожения) [114, 128, 200, 302]. Они всегда содержатся в продуктах брожения, так как синтезируются дрожжами; кроме того в продуктах брожения также идентифицирован первичный *n*-амиловый спирт (пентанол-1) [114, 128, 200, 302].

Известно, что сырье является одним из определяющих факторов, оказывающих значительное влияние на формирование состава летучей фракции дистиллятов сельскохозяйственного происхождения, в том числе дистиллятов из винограда. Многочисленными исследованиями установлено, что концентрация таких представителей данной группы соединений как 1-бутанол, 1-пентанол (амилол), 1-гексанол и β -фенилэтанол в первую очередь зависит от используемого сырья и технологии производства [9, 25, 266, 268, 302, 462]. Содержание в винограде 1-бутанола и 1-пентанола (амилола) составляет 0,1-1 мг/дм³; 1-гексанола – 1-20 мг/дм³ [251].

Согласно сводным литературным данным [302] типичная концентрация 1-бутанола в дистиллятах ферментативного происхождения составляет 1-80 мг/дм³ в пересчете на 40%-ный этиловый спирт. При этом установлено, что концентрация 1-бутанола на уровне ниже 30 мг/дм³ безводного спирта характерна для дистиллятов, вырабатываемых из вишни; для дистиллятов из других фруктов она может достигать 100 мг/дм³ безводного спирта [302, 329, 381]. Содержание 1-бутанола в дистиллятах из виноградной выжимки, может достигать 15,0 мг/дм³ [334].

Концентрация в продуктах брожения первичного *n*-амилового спирта (пентанол-1), как правило, незначительная [114, 128, 200].

Гексанол рассматривают как один из ценных составляющих аромата бренди и коньяка, обуславливающего легкую травянистую ноту, источником которой является виноград [462], что может быть использовано в качестве дополнительного маркера при идентификации продукции [462]. По данным С. Mazerolles и др. концентрация гексанола в свежеперегнанных коньячных дистиллятах может составлять от 0,1 до 47,2 мг/дм³ [250, 416], в дистиллятах из виноградной выжимки она может достигать 87,2 мг/дм³ [334]. В российских коньячных дистиллятах по некоторым данным уровень концентрации гексанола находится в диапазоне 50-60 мг/дм³ [8].

Особую роль в формировании ароматических свойств коньячной продукции играет β -фенилэтанол, он участвует в сложении легких цветочных

оттенков в букете и отвечает за формирование в спиртных напитках легких цветочно-медовых нот [283]. Согласно сводным литературным данным [302] типичная концентрация β -фенилэтанола в дистиллятах ферментативного происхождения составляет 4-32 мг/дм³ в пересчете на 40%-ный этиловый спирт.

С целью установления присутствия в продукции различных маскирующих добавок В.Н. Кеннеди Виллм и др. был предложен метод определения подлинности коньяка, арманьяка и бренди, основанный на определении лимонена и ди-3-метил-бутан-1-ола, наличие которых свидетельствует о добавлении сивушных спиртов с целью маскировки фальсификации [493].

Согласно результатам исследований ряда ученых вторичный бутанол является одним из компонентов, который может быть использован в качестве маркера для оценки природы происхождения дистиллятов [230, 265, 302, 329, 334, 409, 414, 477]. Бутанол-2 является естественным компонентом продуктов брожения, его концентрация в зависимости от используемого сырья может составлять от 0,4 до 320 мг/дм³ (в пересчете на 40%-ный этанол) [302]. По данным исследований ученых разных стран наивысший уровень концентрации 2-бутанола является характерным для дистиллятов из фруктов и ягод, уровень концентрации вторичного бутанола в дистиллятах из сливы (Румыния) может достигать 12,5 мг/100 мл безводного спирта, а в дистиллятах из груши (Румыния) – 61,09 мг/100 мл безводного спирта [329]. В бренди из сидра, выработанных в Испании, идентифицирован 2-бутанол на уровне концентраций от 52,0 до 356,3 мг/дм³ [409]. При этом в зерновых дистиллятах содержание 2-бутанола не превышает, как правило, 2,0 мг/дм³, поэтому данный показатель предлагают использовать в качестве критерия, позволяющего различать дистилляты разного происхождения, однако при таком подходе необходимо учитывать тот факт, что синтетические спирты также характеризуются наличием высоких концентраций втор-бутанола (15-150 мг/дм³) [230]. Помимо того, что 2-бутанол является типичным соединением спиртных напитков, его считают одним из основных маркеров жизнедеятельности микроорганизмов, в том числе маркеров гниения пищевых продуктов [304, 383]. В спиртных напитках из

фруктов и ягод очень высокий уровень концентрации 2-бутанола обычно связывают с низким качеством используемого сырья, при этом особое внимание уделяют контролю содержания 2-бутанола в дистиллятах, вырабатываемых из виноградной выжимки. Спирты и дистилляты, получаемые из ферментированной виноградной выжимки, производят в разных странах ЕС (Испания, Португалия, Франция, Италия и др.), к ним предъявляют ряд требований, в том числе, по уровню концентрации 2-бутанола, который должен быть ниже 300 мг/дм^3 безводного спирта [477]. Это связано с тем, что виноградные выжимки являются средой, на которой легко развиваются различные дрожжи и бактерии, главным образом молочнокислые и уксуснокислые бактерии, оказывающие значительное влияние на формирование органолептических свойств продукции, так как продуцируют рост концентраций различных летучих компонентов, в том числе 2-бутанола [477]. Согласно данным разных исследователей, концентрация 2-бутанола в португальском Bagaceira может составлять $53,0 \pm 36,8 \text{ мг/дм}^3$, в итальянской Grappa от 2,5-13,2 до $206,5 \pm 33,2 \text{ мг/дм}^3$ [477], в испанском Ogujo от 6 до 15 мг/дм^3 [334]. По мнению ряда ученых уровень концентрации 2-бутанола в напитках данного направления тем выше, чем ниже качество используемой выжимки, так как биосинтез втор-бутанола является следствием нежелательных процессов при ферментации [414]. Соответственно, уровень концентрации 2-бутанола может выступать в качестве индикатора начального качества виноградной выжимки; в процессе последующей ферментации содержание втор-бутанола увеличивается в результате бактериальной активности [334]. Такие данные позволяют рассматривать 2-бутанол как один из очень существенных критериев качества, позволяющих оценивать начальное качество сброженного материала, направляемого на дистилляцию, в том числе, столового вина.

Таким образом, покомпонентный состав высших спиртов позволяет существенно расширить данные, получаемые о составе коньячной продукции.

Следует также учитывать, что очень важной постоянной составляющей спиртных напитков является метанол, он нормируется в НД в виду высокой токсичности, но только по верхнему пределу.

Метиловый спирт не синтезируется дрожжами в процессе брожения, а накапливается исключительно в результате ферментативного гидролиза пектиновых веществ используемого сырья [491], который происходит в процессе переработки и ферментации вследствие гидролитического деметоксилирования этерифицированных метоксильных групп пектина под действием пектолитических ферментов [403]. Поэтому метанол может выступать в качестве маркера при выявлении признаков фальсификации [489].

Содержание метанола в продуктах брожения варьирует в зависимости от вида сырья и технологии его переработки и может составлять от 20 до 1000 мг/дм³ 40%-ного спирта [302]. По данным С. Bauer-Christoph и др. высокий уровень концентрации метанола характерен для дистиллятов из фруктов и ягод [298], тогда как в зерновых дистиллятах он значительно ниже, и по разным данным составляет около 100 мг/дм³ безводного спирта [298, 487].

Регламентом ЕС №110/2008 [258] максимальный предельный уровень по метанолу установлен для спиртных напитков из фруктов (Eau-de-vie de fruit) и фруктовых выжимок (Eau-de-vie de marc de fruit): содержание метанола в них может достигать 1200 и 1500 грамм на гектолитр безводного спирта соответственно, что связано с изначально высоким уровнем пектиновых веществ в плодах и фруктах. По данным А. Jung содержание метанола в сливовых бренди может составлять 4170 мг/дм³ [381]. Согласно данным Т. Coldea уровень концентрации метанола в сливовых бренди, вырабатываемых в Румынии, в зависимости от региона производства может достигать 837-1099 мг/100 мл безводного спирта; в яблочных и грушевых соответственно 904 и 990 [329]. J. Mangas и др. в испанских бренди из сидра был идентифицирован метанол на уровне 411,2-547,6 мг/дм³ [409]. При исследовании состава фруктовых дистиллятов, вырабатываемых из сливы, груши, яблок, абрикоса и вишни в Чехии, установлено, что в опытных образцах концентрация метанола составила

от 932 до 12053 мг/дм³ безводного спирта [505]. Согласно данным M. L. Silva в португальских дистиллятах из виноградной выжимки среднее содержание метанола достигает 3400 мг/дм³ [478]. В дистиллятах из виноградной выжимки, вырабатываемых в Италии (граппа) и Испании (орухо) концентрация метанола по данным S. Cortés и др. варьирует в пределах 1360-1758 и 1748-3406 мг/дм³ соответственно [334].

Исходя из особенностей технологии спиртов, получаемых из ферментированной виноградной выжимки (Eau-de-vie de marc de raisin ou marc), правилами ЕС допускается достаточно высокое содержание метанола – до 1000 грамм на гектолитр безводного спирта [258, 477]. Из вышеизложенного следует, что концентрация метанола может рассматриваться как дополнительный идентифицирующий показатель качества, в том числе, в сочетании с другими соединениями коньячного дистиллята, бренди и коньяка.

Таким образом, тот факт, что *n*-пропанол, изобутиловый и изоамиловый спирты синтезируются большей частью в процессе спиртового брожения, а концентрация метанола, 1-бутанола, 2-бутанола, 1-пентанола и 1-гексанола в первую очередь зависит от качества сырья, сорта винограда и технологических факторов [9, 25, 230, 265, 266, 268, 302, 329, 334, 409, 414, 462, 477], может быть использован как основа для разработки дополнительных показателей контроля качества.

При выявлении наличия синтетических ароматизаторов наиболее простым и доступным способом является идентификация компонентов носителя ароматов – растворителя (1,2-пропандиол, триацетин и т.д.). Однако следует учитывать тот факт, что 1,2-пропандиол, являясь пищевой добавкой (E 1520), разрешенной к использованию в качестве основы для приготовления ароматических композиций, относится (также как и этиленгликоль, 1,3-пропандиол и 1,4-пропандиол) к естественным компонентам вина [375]. Согласно данным Di Stefano и др. содержание 1,2-пропандиола в винах, выработанных из винограда разных сортов и урожаев в период 1981-1986 гг., варьировало в диапазоне от 6,9 до 45,3 мг/дм³, при этом среднее значение составило 27,37 мг/дм³ [375]. При

исследовании состава виноматериалов, произведенных из сорта Совиньон белый, сотрудниками ФГБНУ СКЗНИИСиВ методом хромато-масс-спектрометрии был идентифицирован 1,2-пропандиол в концентрациях от 12,0 до 86,4 мг/дм³ [274].

Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что 1,2-пропандиол является нативным продуктом вина. Согласно мнению Ciolfi и др. (1997) происхождение гликолей связывают главным образом с жизнедеятельностью разных типов дрожжей, а также с метаболизмом аминокислот и трансаминными реакциями; по некоторым данным дрожжи *Saccharomyces bayanus* (uvarum) могут синтезировать 1,2-пропандиол в количестве до 200 мг/дм³ [375]. По данным Ю.Ф. Якубы и др. (2004) содержание 1,2-пропандиола в винах практически никогда не превышает 100 мг/дм³, хотя авторы не исключают возможность значительного повышения концентрации 1,2-пропандиола в винах при использовании новых рас дрожжей, полученных на основе генетических модификаций [283].

Ввиду того, что 1,2-пропандиол является природным компонентом вина наиболее объективным подходом, позволяющим выявить факт искусственного внесения 1,2-пропандиола является метод, предложенный Н.Н. Сарваровой и др., основанный на определении соотношения бутандиол (лево-изомер)/пропандиол, которое для качественных вин, вырабатываемых в разных странах ЕС, Америке, ЮАР, России и др. составляет более 10/1 [233].

В спиртных напитках присутствие 1,2-пропандиола чаще всего связывают именно с использованием синтетических ароматизаторов, содержащих 1,2-пропандиол в качестве разбавителя [230]. Тем не менее, имеются данные, свидетельствующие о наличии 1,2-пропандиола в составе образцов дистиллятов, изготовленных в домашних условиях (самогон), выработанных из сахара и меда, на уровне от 6 до 135 мг/дм³ [161]. Это свидетельствует о том, что 1,2-пропандиол может являться естественным компонентом не только вина, но и дистиллятов, полученных, возможно, из столового вина, изначально содержащего относительно высокий уровень концентрации данного соединения.

В качестве маркеров при идентификации коньяков используют также некоторые фталаты, являющиеся денатурирующими агентами, добавляемыми в этиловый спирт, не предназначенный для пищевых целей. Однако данные компоненты скорее можно отнести к показателям критерия безопасности. Накопление фталатов может также происходить при хранении коньяка или коньячного дистиллята в пластиковой таре, так как он является пластификатором и широко используется в химической промышленности [228].

Следует отметить, что помимо покомпонентного анализа состава спиртных напитков ряд авторов выявил некоторые зависимости между концентрациями отдельных компонентов. По мнению Т. Miyake и Т. Shibamoto существует взаимосвязь между уровнем концентрации ацетальдегида и этанола в дистиллятах [419], уровень корреляции (r) составляет 0,748 (при $N=49$) [397]. По данным Dirk W. Lachenmeier и Eva-Maria Sohnius в спиртных напитках с высоким уровнем концентрации этилового спирта соотношение концентраций ацетальдегида и этанола отличается от данного соотношения в вине и пиве, что свидетельствует об огромной роли в формировании свойств и химического состава спиртных напитков процессов перегонки, когда уровень концентрации компонентов, а следовательно и их соотношение, регулируются отбором фракций [391]. Наличие таких зависимостей обусловлено в первую очередь тем, что формирование химического состава осуществляется в соответствии с определенными закономерностями, что в свою очередь может быть использовано в качестве основы для выработки расчетных критериев и показателей качества.

Согласно результатам многочисленных исследований соединения, источником которых в коньяке является древесина дуба, наиболее часто рассматривают в качестве основы при выборе критериев контроля качества данного вида продукции ввиду того, что именно выдержку рассматривают как определяющий фактор типичности [103, 163, 250, 463].

Экспериментально установлено, что в определенной степени критериальной функцией обладают углеводы, свободные аминокислоты и

ароматические альдегиды [87, 250]. Особая роль при исследовании качества винодельческой продукции, выдерживаемой в контакте с древесиной дуба, уделяется летучим фенолам [439]. Указанные соединения образуются только в процессе выдержки и постепенно накапливаются по мере старения вина или дистиллята в дубовой таре.

Концентрация свободных аминокислот, углеводов и ароматических альдегидов, которые активно участвуют в процессах созревания коньячных дистиллятов, в период выдержки заметно изменяется, что позволяет рассматривать данные группы веществ как источники информации о длительности контакта коньячных дистиллятов с древесиной дуба [254]. Установлено, что контакт коньячного дистиллята с дубовой древесиной приводит к насыщению его соединениями фенольной природы (ванилин, этилванилин, ванилиновая кислота, сиреневый альдегид, сиреневая кислота, фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол, галловая, эллаговая, феруловая кислоты и др.) [138, 163, 250, 413, 442, 452].

Выделением ароматических альдегидов, как важных ароматических составляющих французского и американского дуба, занимались еще в 1968 году Ж. Гийом и Е. Гровель [369]. Известно, что данные соединения являются продуктами деполимеризации одного из самых ценных компонентов древесины дуба – лигнина, представляющего собой полимер, макромолекула которого построена из полизамещенных функциональных единиц фенольного, гваяцилового и сирингилового рядов [87]. В процессе длительной выдержки лигнин постепенно извлекается из дубовой клепки и подвергается различным химическим превращениям. Процессы окисления лигнина наблюдаются уже на стадии созревания древесины дуба, в результате чего во внутренних слоях древесины образуются свободные фенольные альдегиды [455]. Исследование продуктов этанолиза лигнинов дубовой древесины показывает, что при выдержке коньячного дистиллята они распадаются с образованием мономеров Гибберта, которые подвергаются дальнейшему превращению с образованием свободных соединений [87]. Образующиеся мономерные ароматические

соединения, обладающие летучестью, активно участвуют в сложении тонов выдержки [137]. Учеными в данной области выявлен ряд характерных особенностей, которые могут быть положены в основу выбора расчетных критериев качества: доля лигнина в сухом остатке с течением выдержки колеблется несущественно с тенденцией постепенного снижения, при этом наблюдаются значимые изменения в концентрации продуктов его деполимеризации [87, 137, 138, 250, 255, 369, 442, 451, 452, 453, 455, 456, 502].

Существует несколько мнений относительно схемы распада лигнина (этаноллиз, растворение и гидролиз), которые в реальных условиях, скорее всего, протекают совместно, интенсивность процессов зависит от содержания этилового спирта и кислотности среды [87, 137]. Схема, учитывающая этаноллиз и гидролиз, представлена на Рисунке 1 [250, 386].

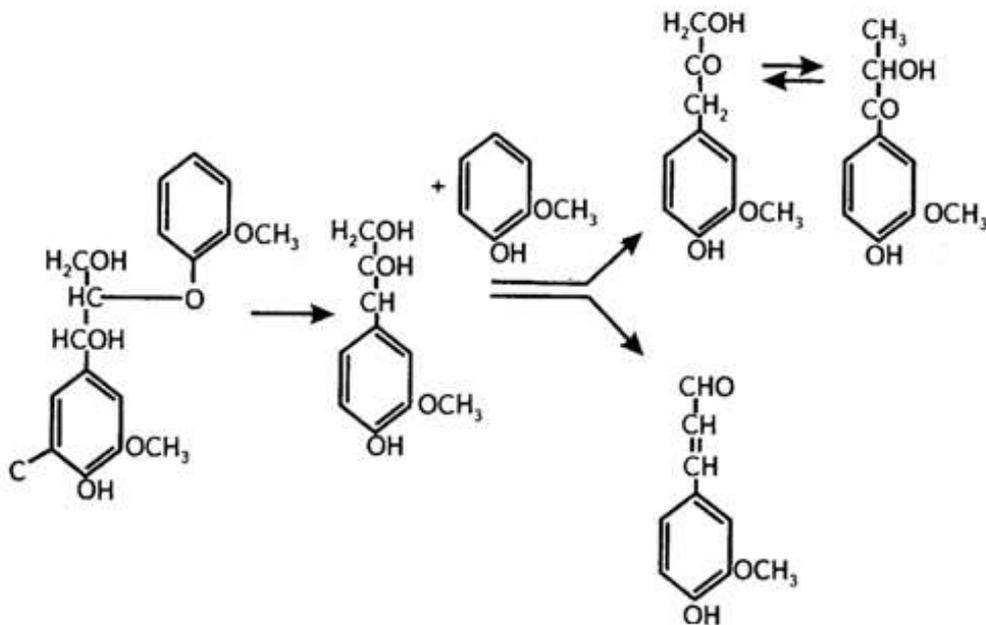


Рисунок 1 – Принципиальная схема распада лигнина при этаноллизе и гидролизе

Общая схема превращения структурных единиц лигнина, которой придерживаются ряд российских и французских ученых, представлена на Рисунке 2.

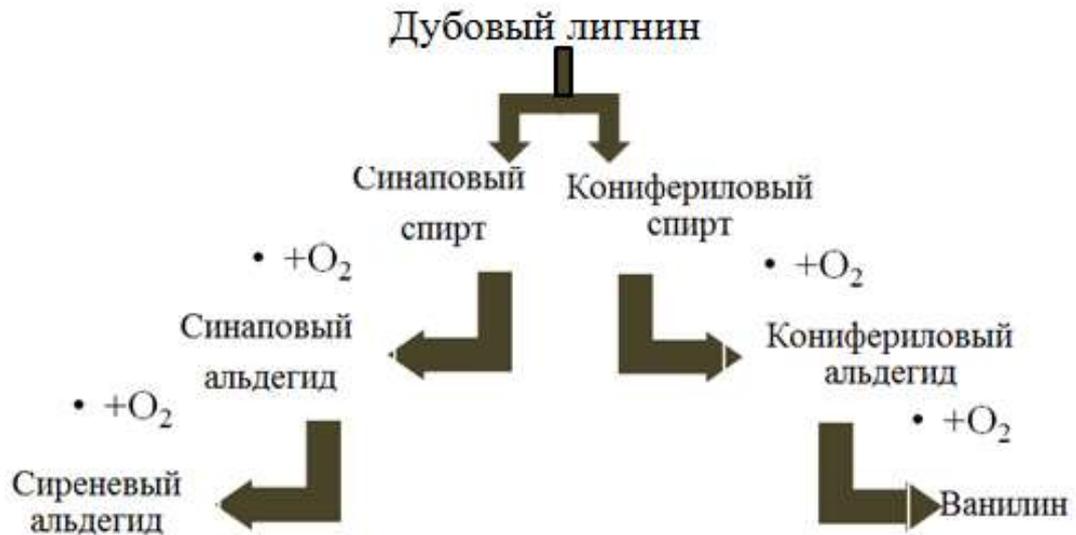


Рисунок 2 – Общая схема превращения структурных единиц лигнина

Именно фенольные компоненты, как продукты деполимеризации лигнина, рассматривают в качестве основных маркеров при исследовании процессов созревания коньячных дистиллятов [433, 451, 453, 454, 456, 502]. В последние годы было проведено большой объем исследований, направленных на установление связи между длительностью процесса выдержки коньячных спиртов в контакте с древесиной дуба и составом ароматических соединений. В спиртовых экстрактах из древесины дуба, а так же в коньячных дистиллятах и коньяках были идентифицированы ванилин, конифероловый, синаповый, сиреневый альдегиды и некоторые фенольные кислоты [137, 250]. Показано, что содержание указанных соединений в дистиллятах различного срока выдержки и коньяках разных категорий зависит от возраста [29, 73, 137, 229, 231, 250, 255, 268, 339, 368, 380, 451, 453]. Экспериментально установлено, что тенденция накопления ароматобразующих соединений с увеличением периода контакта дистиллята с древесиной характерна как при использовании бочек из дуба, так и из других видов древесины лиственных пород [311].

Одним из основных маркеров, который используют при оценке подлинности коньячной продукции, является соотношение концентраций сиреневого и ванилинового альдегидов. Такой подход основан на том факте, что

ароматизация ванилином с какой-либо целью или добавление дубового экстракта нарушают характерные для подлинного коньяка пропорции компонентов и изменяют указанное соотношение в сторону увеличения доли ванилина.

Некоторые авторы отмечают преимущества в определении возраста по индивидуальным «маркерам», например, по сиреневому альдегиду, поскольку они дают более четкую зависимость от срока выдержки и менее зависимы от влияний со стороны других компонентов коньяка, а также посторонних добавок [29, 228, 231].

С.А. Савчуком экспериментально установлено, что продукцию различных сроков выдержки характеризует отношение сиреневый альдегид/ванилин приблизительно равное 3 ± 1 [227, 229, 230]. J.L. Puech и C.Jouret установили, что значения отношения концентраций сиреневый альдегид/ванилин в напитках, выдерживаемых на дубовой древесине, находятся в диапазоне от 1,4 до 2,6 [453]. По данным T. Delgado и C. Gómez-Cordovés нижний предел данного отношения составляет 1, по верхнему пределу данные не представлены [339].

Следует учитывать, что в ряду гомологов ванилина (этилванилин, изо-ванилин и орто-ванилин) запахом ванили обладает только этилванилин (ванилаль, 4-метокси-3-этоксид-бензальдегид), но он в несколько раз сильнее запаха ванилина. Поэтому этилванилин активно используют для ароматизации, наличие его в коньяке является признаком фальсификации.

При анализе состава ароматических альдегидов рассматривают разные подходы к интерпретации данных, в том числе, соотношение концентраций ароматических альдегидов. Основываясь на результатах экспериментальных исследований, нами ранее был предложен показатель F, представляющий собой отношение суммы массовых концентраций ванилина и сиреневого альдегидов к массовой концентрации кониферилового альдегид. Данный показатель позволяет осуществлять контроль качества процесса выдержки, однако следует учитывать, что диапазон изменения значений расчетного показателя существенно варьирует в зависимости от хозяйства-изготовителя [255]. Соотношение бензойных и

коричневых альдегидов некоторые авторы рассматривают как один из критериев установления вида древесины, используемой для выдержки, а также как критерий степени термической обработки древесины (обжарки) [318, 343].

В качестве критериев, характеризующих выдержку бренди, так же рассматривают производные фурановых соединений [318, 320]. Кроме того, установлено, что анализ фенольных профилей коньяков и бренди позволяет определять также ботанический тип древесины, используемой при выдержке [306, 472], при этом в качестве химических маркеров ботанического происхождения используемой при выдержке древесины могут выступать низкомолекулярные фенольные соединения.

Учитывая тот факт, что таниды дуба, являющиеся наиболее извлекаемым компонентами древесины, оказывают существенное влияние на формирование вкусовых характеристик коньячной продукции [250], исследованиям их состава уделяют значительное внимание. Известно, что в растительном сырье содержатся разные группы дубильных веществ, но, как правило, преобладает одна из них. Основной частью танидов дуба являются эллаготанины, катехиновые танины, свободные галловая и эллаговая кислоты, а также вескалагин и касталагин [137, 211, 250]. Дубильные вещества (таниды) являясь составной частью экстракта выдержанных бренди (коньяка), наиболее легко извлекаются из древесины дуба при выдержке и активно участвуют в окислительных процессах [250]. При выдержке доля дубильных веществ в сухом остатке изменяется: в дистиллятах со сроком выдержки не более 5 лет на долю дубильных веществ приходится 23-25 % от сухого остатка; в дистиллятах со сроком выдержки от 5 до 10 лет дубильные вещества составляют 25-35% сухого остатка; а в дистиллятах возрастом 10 лет и более доля танидов сухом остатке составляет 10-15 % [137, 158, 250]. При этом наблюдается существенное увеличение доли редуцирующих сахаров в результате активации процессов кислотного гидролиза гемицеллюлоз за счет увеличивающейся кислотности [137, 158, 250]. На гидролиз полисахаридов в коньячном дистилляте влияют качество древесины дуба, температура экстракции и уровень pH [87]. По данным

Хеннинга и Буркхардта, в результате гидролиза дубильных веществ в коньячных дистиллятах в заметных количествах появляются эллаговая и галловая кислоты, при этом галловая кислота встречается в качестве постоянного сопутствующего компонента древесины дуба [250].

Наличие выявленных зависимостей позволяет рассматривать фенольные альдегиды и кислоты, дубильные вещества и экстракт в качестве важных составляющих оценки подлинности продукции. Соотношения концентраций данных компонентов могут быть положены в основу выработки расчетных показателей контроля качества.

Согласно литературным данным уровень концентрации галловой кислоты в различных дистиллятах, выдерживаемых в контакте с древесиной, существенно варьирует [428, 464, 494]. Подход к контролю качества на основе использования данных по галловой кислоте предложен Т. Delgado и С. Gómez-Cordovés. Авторы считают важным использовать для оценки качества бренди отношение галловая кислота/ванилин, по их данным для коньяков, выдерживаемых в бочках из дуба, значение данного отношения должно быть более 0,5 [339].

В последние годы, когда появилась возможность получать в результате исследований многомерные массивы данных, для формирования критериев оценки качества пищевой продукции, в том числе винодельческой, стали использовать математический аппарат, что позволяет выбирать определенные показатели контроля на основе статистического анализа и вырабатывать классификационные критерии [328, 330]. При исследовании физико-химических изменений вин и коньяков в процессе созревания в деревянных бочках португальскими учеными И. Калдейра, Р. Бруно де Соуза и др. были определены 29 показателей (спирты, эфиры, фенолы, кислоты), по которым установлены корреляционные зависимости с сенсорными профилями [310]. По результатам статистического анализа в качестве основных идентифицирующих показателей были выделены ванилин, летучие фенолы и фурановые альдегиды [310]. Следует отметить, что исследованиям взаимосвязи между ароматическими профилями и

длительностью процесса созревания в целях повышения информативности оценки качества и подлинности коньяков и бренди посвящен целый ряд работ европейских ученых [309, 311, 350, 367, 393, 433]. В качестве основных критериев выделяют летучие фенолы, лактоны, спирты и фенольные кислоты. Учеными Института винограда и вина «Магарач» (г. Ялта) обнаружена тесная корреляционная связь между количественным содержанием следующих соединений и групп: галловая кислота, дубильные вещества, сумма массовых концентраций ароматических альдегидов и фенолкарбоновых кислот, лигнин[138]. Авторами предложено уравнение регрессии, позволяющее оценивать степень созревания коньячных дистиллятов и определять их возраст. Следует учитывать, что определение возраста является очень сложной задачей, которая может быть частично решена в локальных условиях, однако для установления общих зависимостей, которые были бы характерными для данной продукции как типа (вида) в целом, необходимо связывать очень многие факторы агроэкологического и технологического характера.

Анализ литературных данных позволяет утверждать, что проблемы контроля качества коньячной продукции остаются актуальными. Не смотря на широкий спектр представленных в литературе результатов, основанных на реализации разных подходов к оценке качества, следует отметить, что ориентированы они на решение конкретных локальных задач. Многочисленные исследования, главным образом, подтверждают информативность ряда критериальных компонентов как маркеров качества, при этом реализуются различные механизмы формирования выборок и подходы к технологической составляющей постановки экспериментов. Следует отметить, что допустимые диапазоны значений по конкретным показателям, как правило, приводятся в ограниченном формате без приведения данных по комплексному исследованию влияния определяющих факторов на варьирование значений устанавливаемых показателей качества.

Анализ и систематизация литературных данных позволяют рассматривать методы, основанные на использовании хроматографии и капиллярного

электрофореза, как информативные методы исследований состава спиртных напитков, позволяющие получать необходимый объем существенной информации для выработки обоснованных решений по установлению объективных критериев контроля качества и выявления признаков фальсификации коньячной продукции.

Выводы к Главе 1

Систематизированы материалы анализа нормативных требований к производству и контролю качества коньячных дистиллятов и коньяков, рассмотрены виды и способы фальсификации коньячной продукции.

Выделены основные критерии и идентифицирующие показатели, используемые для оценки подлинности и качества образцов коньячной продукции.

Показано, что методы, основанные на использовании хроматографии и капиллярного электрофореза, позволяют получать необходимый объем существенной информации для выработки обоснованных решений по установлению объективных критериев контроля качества и выявления признаков фальсификации коньячной продукции.

Глава 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объект, предмет и материалы исследований

Объект исследований – химический состав, органолептические свойства и качество коньячных дистиллятов и коньяков.

Предмет исследований – корреляционные взаимосвязи между компонентами состава коньячной продукции и признаками, характеризующими качество коньячных дистиллятов и коньяков; критерии и показатели контроля качества коньячной продукции.

В качестве материалов исследования использованы:

1) коньячные дистилляты молодые и выдержанные, выработанные по полному технологическому циклу в пределах нижеперечисленных географических зон стран СНГ и ЕС из местного сырья:

- западная часть Северного Кавказа, Краснодарский край (ЗАО «Новокубанское», 1-40 лет; ООО «Коньячный завод «Темрюк», 3-6 лет);
- Каспийское побережье Кавказа, республика Дагестан (АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат», 1-30 лет);
- долина реки Кумы, Ставрополье, зона возделывания винограда «Кумская» (ЗАО «Прасковейское», 1-36 лет);
- восточное побережье полуострова Крым (ТОД «Коньячный Дом Коктебель», 1-28 лет);
- северо-восток Армянского нагорья, Южный Кавказ, Армения («Араратский винзавод», 1-30 лет);
- юго-западное побережье Каспийского моря, Восточная часть Южного Кавказа, Азербайджан (5-12 лет);
- департамент Шаранта, регион Пуату - Шаранта, юго-запад Франции (3-15 лет);
- регион Ла Манча, Центральная часть Пиренейского полуострова, Испания (5-12 лет);

2) российские коньяки трех-пятилетние, выдержанные «КВ», выдержанные высшего качества «КВВК», старые «КС» и очень старые «ОС», выработанные по полному циклу из собственного сырья в ведущих хозяйствах Российской Федерации (ЗАО «Новокубанское», АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат», ООО «Коньячный завод «Темрюк»; ЗАО «Прасковейское»);

3) образцы коньячной продукции (коньяки и коньячные дистилляты), поступавшие в период с 2008 по 2015 г.г. на испытания в научный центр «Виноделие» ФГБНУ СКЗНИИСиВ по договорам хозяйствующих субъектов;

4) столовые (коньячные) виноматериалы и молодые коньячные дистилляты, полученные в условиях микровиноделия ФГБНУ СКЗНИИСиВ из сортов вида *Vitis vinifera* и сортов межвидового происхождения (Алиготе, Рислинг Рейнский, Дунавски Лозур, Бианка, Подарок Магарача, Первенец Магарача) с применением современных штаммов дрожжей видов *Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces oviformis*, *Saccharomyces vini* и спонтанной микрофлоры;

5) дистилляты, выработанные из столовых (коньячных) виноматериалов, полученных с применением пектолитических ферментов;

6) дистилляты, выработанные из столовых виноматериалов с добавлением дрожжевых осадков и автолизатов дрожжей;

7) дистилляты, выработанные из сброженного диффузионного сока (на выжимке из белых, красных сортов, сортосмеси), из сброженной виноградной выжимки (виноград белых, красных сортов, сортосмеси), из столового яблочного виноматериала, из дрожжевых осадков;

8) сброженное сусло и зерновые дистилляты, полученные в лабораторных условиях из зерна злаковых культур (ячмень и пшеница);

9) дистилляты, полученных путем перегонки столовых виноматериалов и водно-спиртовых растворов с внесенным 1,2-пропандиолом;

10) коньячные дистилляты, выдержанные в производственных и лабораторных условиях на дубовой клепке (колото-пиленая размером 1,5×1,5×3 см) из древесины кавказского черешчатого дуба, выращенного в

Краснодарском крае и республике Адыгея РФ (Абинский, Майкопский, Хадыженский районы) и из древесины дуба, выращенного во Франции (черешчатый), обработанной с применением термического, химического и биохимического способов.

Термическую обработку древесины осуществляли путем нагревания дубовых кусочков при температуре 140°C в течение 45 часов [79]; химическую обработку проводили 0,3%-ми растворами соляной кислоты (HCl) и гидроокиси натрия (NaOH) [250]; биохимическую активацию осуществляли посредством применения суспензией ферментного препарата [213].

Обработанную кислотным, щелочным, термическим и биохимическим способами клепку выдерживали в контакте с молодым коньячным дистиллятом с объемной долей этилового спирта 60% об. из расчета удельной поверхности 150 см²/дм³ в герметично закрытой таре объемом 3 дм³ в течение 1 месяца [213]. В качестве контроля рассматривали производственный образец коньячного дистиллята трехлетней выдержки.

2.2 Методы исследований

Определение физико-химических показателей столовых виноматериалов, коньячных дистиллятов и российских коньяков, а также органолептических показателей коньячных дистиллятов и коньяков проводили на базе Центра коллективного пользования ФГБНУ СКЗНИИСиВ по методикам, установленным в действующих нормативных документах, а также по методикам, усовершенствованным с участием автора, и адаптированным для использования при исследовании состава коньячной продукции.

Общая схема исследований представлена на Рисунке 3.

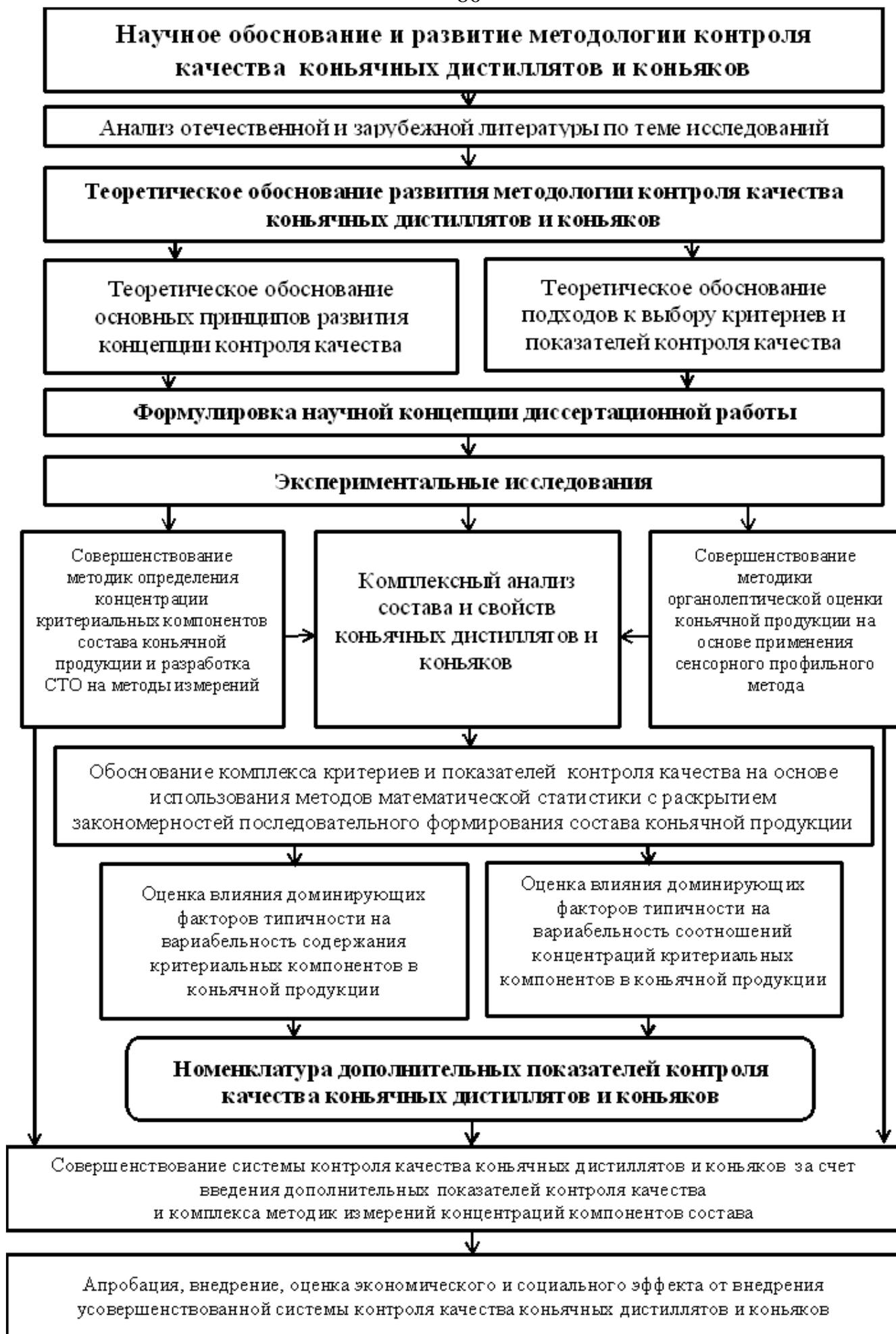


Рисунок 3 – Общая схема исследований

В исследуемых образцах определяли следующие гостированные показатели:

- объемная доля этилового спирта по ГОСТ Р 51653-2000/ ГОСТ 32095-2013 [53];
- массовая концентрация летучих кислот по ГОСТ Р 51654-2000/ ГОСТ 32001-2012 [48];
- массовая концентрация альдегидов по ГОСТ 12280-75 [34];
- массовая концентрация сахаров по ГОСТ13192-73 [35] и по ГОСТ 32080-2013 [52];
- массовая концентрация метилового спирта по ГОСТ 13194-74 [36];
- массовая концентрация железа по ГОСТ 13195-73 [37];
- массовая концентрация высших спиртов по ГОСТ 14138-76 [38];
- массовая концентрация средних эфиров по ГОСТ 14139-76 [39];
- массовая концентрация свободного и общего диоксида серы по ГОСТ 32115-2013/(ГОСТ Р 51655-2000) [54].

В исследуемых образцах дополнительно определяли следующие показатели:

- уровень pH - потенциометрическим методом (pH-метр «pH-150 МИ», оснащенный комбинированным pH-электродом ЭСК-10603/7);
- массовую концентрацию общего экстракта в коньячных дистиллятах - методом выпаривания на водяной бане и последующей сушки в сушильном шкафу при температуре $105 \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянного веса, взвешивание проводили с погрешностью не более 0,0001 г [250];
- изменение пористости древесины дуба оценивали посредством измерения адсорбции уксусной кислоты ($0,5 \text{ моль/дм}^3$) на обработанной различными способами дубовой клепке [123], образцы необработанной и обработанной клепки вносили в раствор из расчета гидромодуля 1:10, выдерживали 40 минут, взбалтывая содержимое колб через каждые 5 минут [213], концентрацию уксусной кислоты в растворах определяли методом капиллярного электрофореза (Капель-105) [141].

2.2.1 Усовершенствованная методика определения фенольных альдегидов и кислот

Определение фенольных альдегидов и кислот проводили методом капиллярного электрофореза (прибор Капель-105 (Россия); источник метода: СТО 00668034-030-2011 «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания ароматических альдегидов и кислот методом капиллярного электрофореза» [224]. Методика измерений устанавливает процедуру качественного и количественного определения содержания фенольных (ароматических) альдегидов и кислот в коньячных дистиллятах посредством капиллярного электрофореза.

Методика представляет собой усовершенствованный вариант «Способа определения ароматических альдегидов и фенолкарбоновых кислот в коньяках, коньячных спиртах и выдержанных винах методом капиллярного электрофореза» [113]. Методика усовершенствована с участием автора в ФГБНУ СКЗНИИСиВ. Методика основана на идентификации и измерении массовых концентраций фенольных (ароматических) альдегидов (синаповый, кониферилловый, сиреневый, ванилин) и кислот (сиреневая, ванилиновая, галловая) в коньячных дистиллятах посредством капиллярного электрофореза.

Диапазон измерений массовых концентраций фенольных альдегидов (синапового, кониферилового, сиреневого и ванилина) и ароматических кислот (сиреневой, ванилиновой и галловой) составляет от 0,1 до 200 мг/дм³ включительно [224].

При выполнении измерений применяют прибор (систему) капиллярного электрофореза, оснащенный кварцевым капилляром длиной не менее 50 см, внутренним диаметром 75 мкм, спектрофотометрическим детектором, работающим в интервале длин волн от 200 до 400 нм и электронно-вычислительной машиной (компьютером) с программным обеспечением для обработки электрофореграмм, например, система капиллярного электрофореза «Капель» (НПФ Люмэкс). Метод основан на получении электрофоретического

профиля ненасыщенных, электропроводящих компонентов коньячных дистиллятов и автоматического расчета их количественного содержания [224].

Усовершенствованный вариант методики предусматривает регистрацию электрофореграммы при длине волны 373 нм, с изменением длины волны на 280 нм во время записи перед выходом фенольных кислот. Данное изменение обусловлено тем, что длина волны 373 нм является оптимальной для определения уровня концентрации фенольных (ароматических) альдегидов. При определении концентрации фенольных кислот детектирование на указанной длине волны может приводить к получению неточных результатов. Это связано с тем, что в большинстве проб встречается примесь, дающая широкий пик в области выхода пиков фенольных кислот, что мешает измерению их концентраций. Для устранения данного эффекта целесообразно осуществлять смену длины при детектировании фенольных кислот. Согласно литературным данным по исследованию спектров коньячной продукции и спектров отдельных компонентов фенольной природы для количественного определения фенольных кислот детектирование рекомендуется осуществлять при длине волны не более 350 нм [74, 87]. Экспериментально установлено, что эффект широкого пика в области выхода пиков фенольных кислот отсутствует при детектировании на длинах волн от 260 до 300 нм, при этом следует учитывать, что так называемый «коньячный максимум» поглощения, характерный для коньячной продукции, наблюдается при длине волны 280 нм [87]. В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что при длине 280 нм ванилиновая, сиреневая, галловая, феруловая кислоты имеют аналитический сигнал, характеризующийся линейной зависимостью от концентрации в диапазоне от 0,1 до 200 мг/дм³.

При подготовке проб и выполнении измерений по усовершенствованной методике соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха $(23 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление (97 ± 10) кПа;

- относительная влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- частота переменного тока (50±0,4) Гц;
- напряжение в сети (220±22) В.

Прибор подготавливают к работе в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации и устанавливают следующие рабочие параметры:

- длина волны (детектор спектрофотометрический) – 280, 373 нм;
- напряжение – 23 кВ;
- пневматическое дозирование пробы (давление 30 мБар; 20 секунд; напряжение 0 кВ);
- время анализа – 20 мин;
- термостатирование капилляра при температуре 25 °С.

Регистрацию электрофореграммы проводят при длине волны 373 нм, изменяя ее на 280 нм во время записи электрофореграммы перед выходом сиреневой кислоты [224].

При выполнении измерения исследуемый образец разбавляют дистиллированной водой до концентрации фенольных альдегидов и кислот не более 100 мг/дм³, отбирают мерной пипеткой в объеме 0,8 см³ в пробирку типа Эппендорфа и центрифугируют 4 мин при 6000 оборотов/мин. Подготовленный образец коньячного дистиллята или коньяка помещают в устройство для ввода проб и осуществляют измерение в соответствии с инструкцией. Регистрируют пики в области времени миграции, соответствующего каждому компоненту градуировочной смеси. Образец анализируют два раза в условиях повторяемости [224].

Примеры электрофореграмм представлены на Рисунках 4-6 [224].

Идентификацию пиков проводят по времени удерживания компонентов, полученных при установлении градуировочной характеристики. В случае затруднения идентификации какого-либо компонента используют метод добавок.

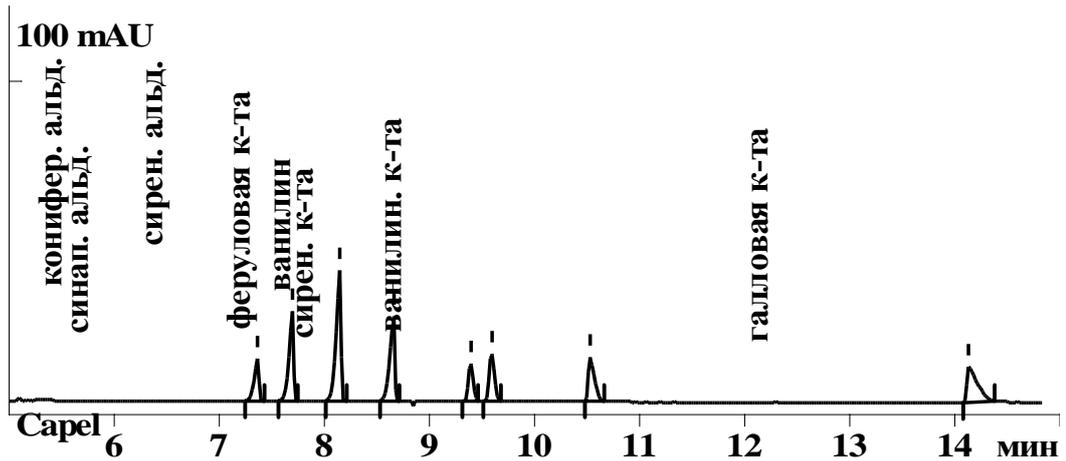


Рисунок 4 – Электрофореграмма стандартного раствора фенольных альдегидов и кислот

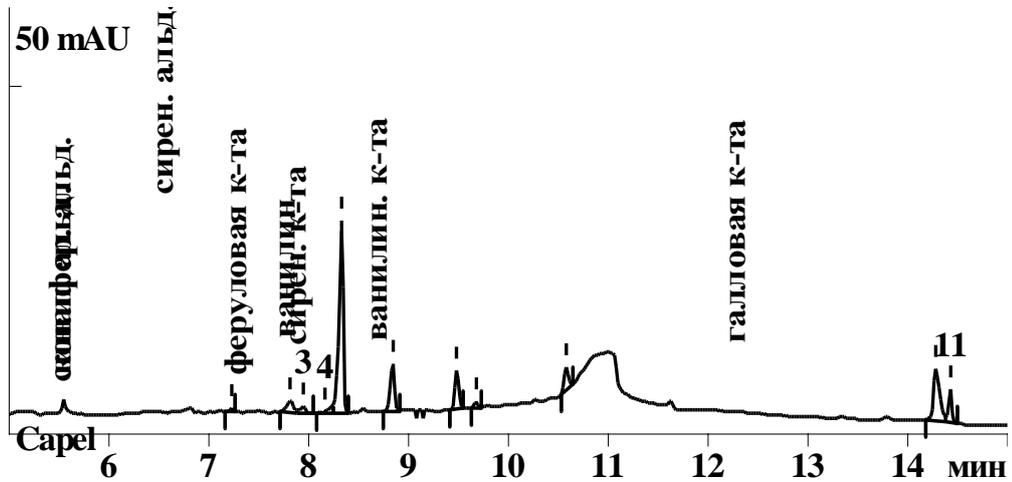


Рисунок 5 – Электрофореграмма образца подлинного коньячного дистиллята

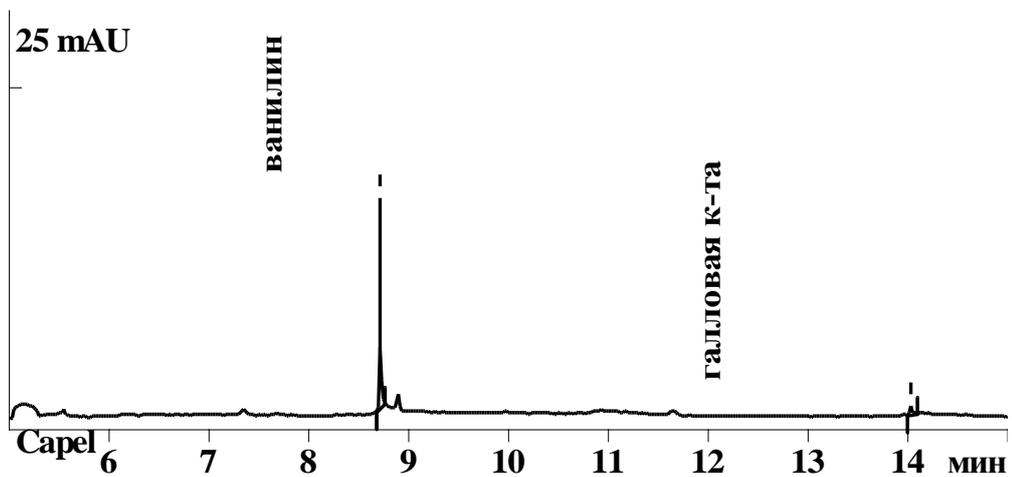


Рисунок 6 – Электрофореграмма образца с признаками фальсификации

Обработку результатов измерений массовых концентраций фенольных (ароматических) альдегидов (синаповый, кониферилловый, сиреневый, ванилин) и фенольных кислот (сиреневая, ванилиновая, галловая) в пробах коньячного дистиллята выполняют при помощи программного обеспечения к прибору (системе), расчет концентраций анализируемых компонентов осуществляют по установленным градуировочным зависимостям с использованием формулы 1:

$$X = k C, \quad (1)$$

где C – массовая концентрация определяемого компонента (ароматического альдегида или кислоты), установленная по градуировочной зависимости, мг/дм³;

k – коэффициент разбавления пробы.

Вычисления проводят до второго десятичного знака. За результат измерений принимают среднее арифметическое (\bar{X}) двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости.

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$X_{\pm \Delta}, \text{ мг/дм}^3 \text{ при } P=0,95,$$

где \bar{X} – среднеарифметическое значение двух параллельных определений массовой концентрации определяемого компонента в пробе коньячного дистиллята, мг/дм³;

Δ – границы абсолютной погрешности определения, мг/дм³, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

2.2.1.1 Характеристики погрешности, нормативы контроля методики измерений устанавливали в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725.1-2002-5725.6-2002 [61-66] с привлечением эксперта-метролога в области

аттестации методик измерений. Порядок экспериментально-расчетного оценивания характеристик погрешности усовершенствованных методик измерений представлен в Приложении А.

Настоящая методика измерений обеспечивает получение результатов с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в Таблице 3.

Таблица 3 – Определяемые компоненты, диапазоны измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), $\sigma_R, \%$	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при $P=0,95$), $\pm\delta_c, \%$	Показатель точности* (границы относительной погрешности при $P=0,95$), $\pm\delta, \%$
от 0,1 до 1,0 вкл.	5	6	8	15
св. 1,0 до 200 вкл.	3	4	5	10

*- соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k=2$.

Значения предела повторяемости (r) для двух результатов параллельных определений приведены в Таблице 4.

Таблица 4- Определяемые компоненты, диапазоны измерений, значения предела повторяемости при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r , мг/дм ³	Предел повторяемости (для четырех результатов определений), r^* , мг/дм ³
от 0,1 до 1,0 вкл.	$0,14 \cdot \bar{X}$	$0,18 \cdot \bar{X}$
св. 1,0 до 200 вкл.	$0,08 \cdot \bar{X}$	$0,11 \cdot \bar{X}$

\bar{X} – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений содержания определяемого компонента в пробе коньячного дистиллята, мг/дм³

Значения предела воспроизводимости приведены в Таблице 5.

Таблица 5- Определяемые компоненты, диапазоны измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений), R, мг/дм ³
от 0,1 до 1,0 вкл.	$0,17 \cdot \bar{\bar{X}}$
св. 1,0 до 200 вкл.	$0,11 \cdot \bar{\bar{X}}$

$\bar{\bar{X}}$ - среднее арифметическое значение двух результатов измерений содержания определяемого компонента в пробе коньячного дистиллята, полученных в условиях воспроизводимости, мг/дм³

Данная методика оформлена в виде СТО 00668034-030-2011 «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания ароматических альдегидов и кислот методом капиллярного электрофореза» (Приложение Б). Копия свидетельства № 121-01.00218-2011 об аттестации методики измерений представлена в Приложении В, регистрационный номер в Информационном фонде по обеспечению единства измерений – ФР.1.31.2011.11241. Результаты межлабораторных сравнительных испытаний представлены в Приложении Г.

На основе оценки концентраций и соотношений фенольных (ароматических) альдегидов разработана методика оценки подлинности российских коньяков. Данная методика оформлена в виде СТО 00668034-027-2011 «Методика оценки подлинности российских коньяков методом капиллярного электрофореза» (Приложение Д). Копия свидетельства № 113-01.00218-2011 об аттестации методики измерений представлена в Приложении Е, регистрационный номер в Информационном фонде по обеспечению единства измерений – ФР.1.31.2011.11239.

2.2.2 Усовершенствованная методика определения дубильных веществ

Определение дубильных веществ проводили титриметрическим методом; источник метода: СТО 00668034-031-2011 «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания дубильных веществ титриметрическим методом» [225]. Методика измерения устанавливает процедуру определения содержания дубильных веществ в коньячных дистиллятах.

Методика представляет собой усовершенствованный вариант методики определения дубильных веществ перманганатометрическим способом [137, 250]. Метод основан на окислении дубильных веществ коньячного дистиллята 0,1 н. раствором перманганата калия, с учетом расхода перманганата на окисление других окисляемых веществ коньячного дистиллята (нетанидов) [251]. Усовершенствованный вариант методики разработан с участием автора в ФГБНУ СКЗНИИСиВ. Данный вариант предусматривает изменение процедуры пробоподготовки в целях снижения затрат и сокращения полного времени испытания [225].

Одним из этапов пробоподготовки оригинальной методики является выпаривание пробы коньячного дистиллята на водяной бане для удаления спирта. Этиловый спирт является основным летучим компонентом коньячного дистиллята, он окисляется перманганатом калия. При этом необходимо учитывать, что коньячный дистиллят содержит значительное количество примесных соединений, которые также окисляются перманганатом калия. Известно, что при окислении разных примесных веществ водно-спиртового раствора, в зависимости от уровня рН среды могут образовываться альдегиды и/или карбоновые кислоты, а также другие соединения [201]. Окисление разных спиртов, в том числе этилового, происходит одновременно, однако скорость окисления разных соединений существенно варьирует и коррелирует с температурой; при комнатной температуре в водно-спиртовом растворе метиловый спирт окисляется полностью, этиловый и примесные высшие спирты окисляются незначительно [201]. При выпаривании этилового спирта достигается, в том числе, удаление примесных летучих компонентов, что снижает степень их влияния на определение общих окисляемых веществ коньячного дистиллята.

В результате экспериментальных исследований установлено, что при разбавлении пробы водой влияние этилового спирта и летучих примесных компонентов коньячного дистиллята на результат определения значительно снижается. При уменьшении объемной доли этилового спирта в пробе до 30% и менее разница между результатом измерения по базовой методике (с выпариванием пробы на водяной бане с целью удаления спирта с последующим доведением до первоначального объема водой) и усовершенствованной методике (с разбавлением пробы водой) составляет не более 6 % (Рисунок 7).

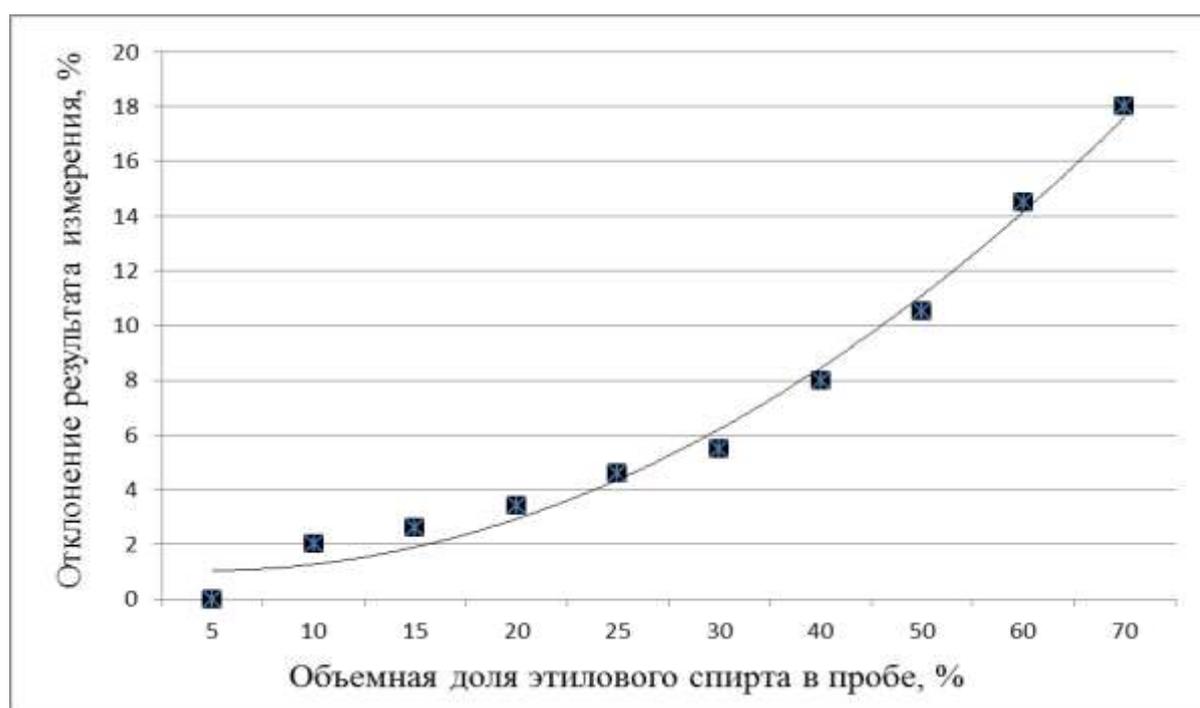


Рисунок 7 – Влияние степени разбавления пробы водой на отклонение результата измерения массовой концентрации дубильных веществ по усовершенствованной методике от результата измерения массовой концентрации дубильных веществ по базовой (оригинальной) методике, %.

При проведении измерения по усовершенствованной методике достигается сокращение материальных затрат за счет экономии энергии, затрачиваемой на осуществление процедуры выпаривания, кроме того, сокращается время проведения анализа на 40-60 минут за счет исключения этапа выпаривания образца на водяной бане.

Экспериментально установлено, что зависимость между скоростью титрования и результатом измерения отсутствует, если общее время, потраченное на титрование, составляет не более 3 минут.

При подготовке проб и выполнении измерений по усовершенствованной методике соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха $(23 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление (97 ± 10) кПа;
- относительная влажность воздуха не более 80 % при 25°C .

При проведении измерений 25 см^3 коньячного дистиллята вносят в колбу на 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой, полученный раствор перемешивают и используют для измерения. Определение объема перманганата калия, пошедшего на определение общих окисляемых веществ коньячного дистиллята, осуществляют следующим образом: из подготовленной пробы коньячного дистиллята отбирают 20 см^3 и титруют $0,1\text{ н.}$ раствором перманганата калия в присутствии индигокармина до появления золотистой окраски. Определение объема перманганата калия, пошедшего на исследование нетанидов коньячного дистиллята осуществляют следующим образом: 50 см^3 подготовленной пробы вносят в мерную колбу на 100 см^3 , добавляют 1 см^3 реактива Герлеса I ($150\text{ г/дм}^3\text{ NaOH}$) и 1 см^3 реактива Герлеса II ($500\text{ г/дм}^3\text{ Pb(NO}_3)_2$), доводят до метки, фильтруют через бумажный фильтр, из фильтрата отбирают 40 см^3 раствора и титруют $0,1\text{ н.}$ раствором перманганата калия в присутствии индигокармина до появления золотистой окраски [225].

Массовую концентрацию танина (дубильных) веществ в пробах коньячного дистиллята вычисляют по формуле 2 [225]:

$$x = 0,0068 \cdot (a - b) \cdot 20 \cdot 10K_{\text{п}}, \text{ г/дм}^3, \quad (2)$$

где $0,0068$ – масса танина (дубильных веществ), окисляемая $1\text{ см}^3\text{ }0,1\text{ н.}$ раствора перманганата калия, г;

a – объем перманганата калия, пошедшего на определение общих окисляемых веществ коньячного дистиллята, см^3 ;

b - объем перманганата калия, пошедшего на определение нетанидов коньячного дистиллята, см³;

20 – коэффициент разбавления коньячного дистиллята;

10 – коэффициент пересчета результатов анализа на 1 дм³;

$K_{п}$ – коэффициент поправки 0,1 н. раствора перманганата калия.

Оценивание показателей точности, правильности и прецизионности методики проводили с помощью соответствующих образцов для оценивания (ОО) согласно Приложению А.

Настоящая методика измерений обеспечивает получение результатов с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в Таблице 6.

Таблица 6 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности

Диапазон измерений, г/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R, \%$	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при $P=0,95$), $\pm\delta_c, \%$	Показатель точности* (границы относительной погрешности при $P=0,95$), $\pm\delta, \%$
от 0,1 до 10 вкл.	3	6	9	15

*- соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k=2$.

Значения предела повторяемости (r) для двух результатов параллельных определений приведены в Таблице 7.

Таблица 7 - Диапазон измерений, значения предела повторяемости при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, г/дм ³	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), $r, \text{ г/дм}^3$	Предел повторяемости (для четырех результатов определений), $r^*, \text{ г/дм}^3$
от 0,1 до 10 вкл.	$0,08 \cdot \bar{X}$	$0,11 \cdot \bar{X}$

\bar{X} – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений содержания дубильных веществ (танина) в пробе коньячного дистиллята, г/дм³.

Значения предела воспроизводимости приведены в Таблице 8.

Таблица 8- Диапазон измерений, значение предела воспроизводимости при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, г/дм ³	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений), R, г/дм ³
от 0,1 до 10 вкл.	$0,17 \cdot \bar{\bar{X}}$

$\bar{\bar{X}}$ - среднее арифметическое значение двух результатов измерений содержания дубильных веществ (танина) в пробе коньячного дистиллята, полученных в условиях воспроизводимости, г/дм³.

Усовершенствованная методика представлена в виде СТО 00668034-031-2011 «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания дубильных веществ титриметрическим методом» (Приложение Ж). Копия свидетельства №124-01.00218-2011об аттестации методики измерений представлена в Приложении И, регистрационный номер в Информационном фонде по обеспечению единства измерений – ФР.1.31.2011.11237. Результаты межлабораторных сравнительных испытаний представлены в Приложении К.

2.2.3 Модифицированная методика определения летучих примесных компонентов состава

Определение летучих примесных компонентов проводили газохроматографическим методом (газовый хроматограф «Кристалл 2000М» (Россия), источник метода: СТО 00668034-032-2011 «Коньячные дистилляты. Методика определения качественного и количественного состава легколетучей фракции ароматических компонентов газохроматографическим методом» [226]. Данная методика предусматривает модификацию имеющейся методики определения содержания токсичных микропримесей в водках и спирте этиловом ректифицированном из пищевого сырья [50] в целях сохранения ее назначения с расширением перечня идентифицируемых микропримесей для использования методики за пределами целевой области.

В отличие от методики определения основных летучих компонентов на основе газовой хроматографии, рекомендуемой ММОВ (OIV-MA-BS-14) [429],

а также метода определения массовой концентрации летучих компонентов в соответствии с ГОСТ 33834-2016 «Продукция винодельческая и сырье для ее производства. Газохроматографический метод определения массовой концентрации летучих компонентов», модифицированная методика позволяет определять более широкий перечень летучих компонентов: альдегиды (уксусный альдегид (ацетальдегид), фурфурол, бензальдегид, кротоновый альдегид); кетоны (ацетон, 2-бутанон, диацетил (2,3-бутандион)); простые и сложные эфиры (диэтиловый (этиловый) эфир, метилацетат, этилацетат, изобутилацетат, этилбутират, этиллактат, этилкаприлат, этилацеталь (ацеталь)); спирты (метанол, 2-пропанол, 1-пропанол, 2-бутанол, 1-бутанол, изобутанол, изоамиловый спирт, н-амиловый спирт (1-пентанол), 1-гексанол, бензиловый спирт, 2-фенилэтанол, 1,2-пропиленгликоль); летучие кислоты (уксусная, пропионовая, изомасляная, масляная, изовалериановая, валериановая) [226].

Настоящая методика измерений устанавливает процедуру определения качественного и количественного состава летучей фракции ароматических компонентов в диапазоне измерений от 1 до 1000 мг/дм³ включительно методом капиллярной газовой хроматографии (предел обнаружения методики составляет 0,5 мг/дм³) [226].

При выполнении измерений применяют хроматограф газовый, оснащенный пламенно-ионизационным детектором с пределом детектирования не более $5 \cdot 10^{-12}$ гС/с по ГОСТ 26703 [42] и колонку хроматографическую капиллярную HP-FFAP (производство США) 50 м x 0,32 мм x 0,52 мкм. Допускается применение других капиллярных колонок с техническими характеристиками, обеспечивающими разделение, аналогичное приведенному на Рисунке 8.

Метод основан на хроматографическом разделении компонентов и последующем их детектировании пламенно-ионизационным детектором.

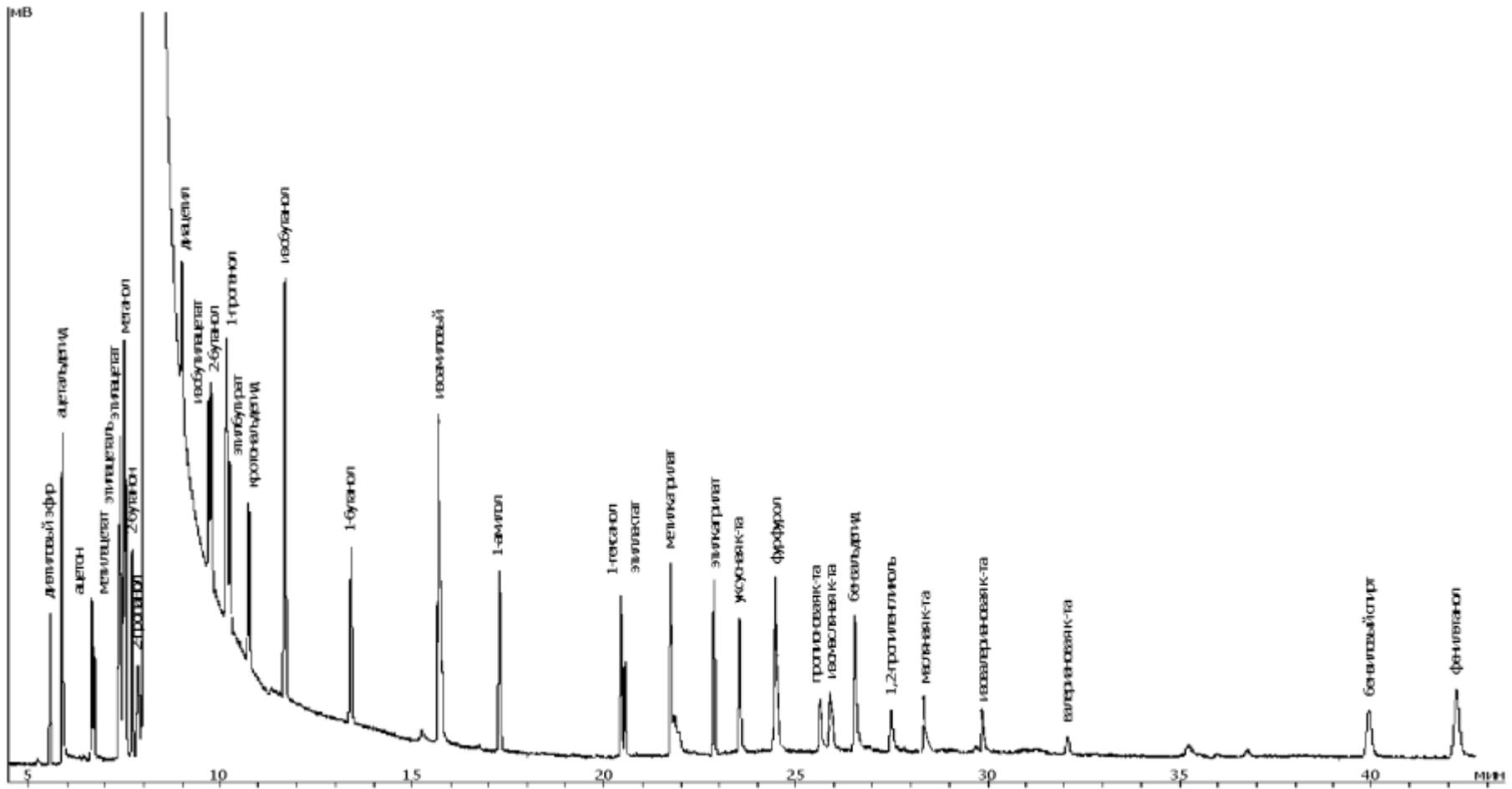


Рисунок 8 - Хроматограмма анализа градуировочной смеси, полученная на хроматографе, оснащенном капиллярной колонкой HP-FFAP

При подготовке проб и выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха $(23 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление (97 ± 10) кПа;
- относительная влажность воздуха не более 80 % при 25°C ;
- частота переменного тока $(50 \pm 0,4)$ Гц;
- напряжение в сети (220 ± 22) В.

При отсутствии аттестованных градуировочных смесей определяемых компонентов коньячных дистиллятов их готовят из чистых веществ массовой долей основного вещества не менее 98 % и водно-спиртового раствора объемной долей этилового ректифицированного спирта 40 %, используемого в качестве растворителя [226].

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах хроматографа:

температура детектора, $^\circ\text{C}$	220 — 240
температура испарителя (инжектора), $^\circ\text{C}$	180 — 220
начальная температура термостата, $^\circ\text{C}$	70
выдержка, мин	8,5
скорость нагрева до температуры 180°C , $^\circ\text{C}/\text{мин}$	5-7
выдержка, мин	15-20
коэффициент деления потока	40:1
газ-носитель	азот сжатый
скорость потока газа-носителя, $\text{дм}^3/\text{ч}$	0,048—0,072
скорость потока воздуха, $\text{дм}^3/\text{ч}$	18
скорость потока водорода, $\text{дм}^3/\text{ч}$	1,8
объем пробы, мм^3	1

Допускается проведение анализа в других условиях хроматографирования, обеспечивающих разделение, аналогичное приведенному на Рисунке 7 [226].

Для пересчета объемной доли X , %, определяемого вещества градуировочной смеси в массовую концентрацию, c , $\text{мг}/\text{дм}^3$, используют формулу 3:

$$c = X 10000 p, \quad (3)$$

где ρ — плотность данного вещества, г/см³

10000 – множитель для пересчета объемной доли, %, в массовую концентрацию, мг/дм³

При выполнении измерений пробу коньячного дистиллята (коньяка) разбавляют дистиллированной водой в 2 или 4 раза, при необходимости фильтруют. В испаритель (инжектор) микрошприцем вместимостью 10 мм³, 5мм³ или 1 мм³ вводят 1 мм³ испытуемого образца и выполняют хроматографическое разделение в условия, приведенных ранее. Регистрацию пиков проводят по времени удерживания, соответствующего каждому веществу. Проводят два параллельных анализа образца. Используя хроматограмму, полученную при помощи программного обеспечения к прибору, рассчитывают массовые концентрации определяемых веществ по установленным градуировочным зависимостям. Вычисления проводят до второго десятичного знака. За результат измерений принимают среднее арифметическое (\bar{X}) двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости.

Настоящая методика измерений обеспечивает получение результатов с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в Таблице 9.

Таблица 9 – Определяемые вещества, диапазоны измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности методики анализа

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), $\sigma_R, \%$	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при $P=0,95$), $\pm\delta_c, \%$	Показатель точности* (границы относительной погрешности при $P=0,95$), $\pm\delta, \%$
1	2	3	4	5
Альдегиды и кетоны - уксусный альдегид, фурфурол, бензальдегид, кротоновый альдегид, ацетон, 2-бутанон, диацетил				
от 1,0 до 10 вкл.	6	7	12	18
св. 10 до 1000 вкл.	3	4	10	12

продолжение таблицы 9

1	2	3	4	5
Спирты - метанол, 2-пропанол, 1-пропанол, 2-бутанол, 1-бутанол, изобутанол, изоамиловый спирт, н-амиловый спирт, 1-гексанол, бензиловый спирт, 2-фенилэтанол, 1,2-пропиленгликоль				
от 1,0 до 10 вкл.	6	7	12	18
св. 10 до 1000 вкл.	3	4	10	12
Сложные и простые эфиры - диэтиловый эфир, метилацетат, этилацетат, изобутилацетат, этилбутират, этилацеталь, этиллактат, этилкаприлат				
от 1,0 до 1000 вкл.	6	7	12	18
Летучие кислоты - уксусная, пропионовая, изомасляная, масляная, изовалериановая, валериановая				
от 1,0 до 1000 вкл.	6	7	12	18

*- соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k=2$.

Значения предела повторяемости (r) для двух результатов параллельных определений приведены в Таблице 10.

Таблица 10 - Определяемые вещества, диапазоны измерений, значения предела повторяемости при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), г, мг/дм ³	Предел повторяемости (для четырех результатов определений), r^* , мг/дм ³
Альдегиды и кетоны - уксусный альдегид, фурфурол, бензальдегид, кротоновый альдегид, ацетон, 2-бутанон, диацетил		
от 1,0 до 10 вкл.	$0,17 \cdot \bar{X}$	$0,22 \cdot \bar{X}$
св. 10 до 1000 вкл.	$0,08 \cdot \bar{X}$	$0,11 \cdot \bar{X}$
Спирты - метанол, 2-пропанол, 1-пропанол, 2-бутанол, 1-бутанол, изобутанол, изоамиловый спирт, н-амиловый спирт, 1-гексанол, бензиловый спирт, 2-фенилэтанол, 1,2-пропиленгликоль		
от 1,0 до 10 вкл.	$0,17 \cdot \bar{X}$	$0,22 \cdot \bar{X}$
св. 10 до 1000 вкл.	$0,08 \cdot \bar{X}$	$0,11 \cdot \bar{X}$
Сложные и простые эфиры - диэтиловый эфир, метилацетат, этилацетат, изобутилацетат, этилбутират, этилацеталь, этиллактат, этилкаприлат		
от 1,0 до 1000 вкл.	$0,17 \cdot \bar{X}$	$0,22 \cdot \bar{X}$
Летучие кислоты - уксусная, пропионовая, изомасляная, масляная, изовалериановая, Валериановая		
от 1,0 до 1000 вкл.	$0,17 \cdot \bar{X}$	$0,22 \cdot \bar{X}$

Значения предела воспроизводимости приведены в Таблице 11.

Таблица 11 - Определяемые вещества, диапазоны измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений), R, г/дм ³
Альдегиды и кетоны - уксусный альдегид, фурфурол, бензальдегид, кротоновый альдегид, ацетон, 2-бутанон, диацетил	
от 1,0 до 10 вкл.	$0,19 \cdot \bar{X}$
св. 10 до 1000 вкл.	$0,11 \cdot \bar{X}$
Спирты - метанол, 2-пропанол, 1-пропанол, 2-бутанол, 1-бутанол, изобутанол, изоамиловый спирт, н-амиловый спирт, 1-гексанол, бензиловый спирт, 2-фенилэтанол, 1,2-пропиленгликоль	
от 1,0 до 10 вкл.	$0,19 \cdot \bar{X}$
св. 10 до 1000 вкл.	$0,11 \cdot \bar{X}$
Сложные и простые эфиры - диэтиловый эфир, метилацетат, этилацетат, изобутилацетат, этилбутират, этиллактат, этилкаприлат, этилацеталь	
от 1,0 до 1000 вкл.	$0,19 \cdot \bar{X}$
Летучие кислоты - уксусная, пропионовая, изомасляная, масляная, изовалериановая, валериановая	
от 1,0 до 1000 вкл.	$0,19 \cdot \bar{X}$

Модифицированная методика представлена в виде СТО 00668034-032-2011 «Коньячные дистилляты. Методика определения качественного и количественного состава легколетучей фракции ароматических компонентов газохроматографическим методом» (Приложение Л). Копия свидетельства № 125-01.00218-2011 об аттестации методики измерений представлена в Приложении М), регистрационный номер в Информационном фонде по обеспечению единства измерений – ФР.1.31.2011.11238. Материалы межлабораторных сравнительных испытаний представлены в Приложении Н.

Параллельно исследования примесных летучих компонентов проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии (прибор «Perkin Elmer Clarus 600T»; колонка Elite-Wax ETR длиной 50 м, с внутренним диаметром 0,32 мм). Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили в следующих условиях:

- температура инжектора – 215°C,

- начальная температура термостата колонки – 70°C, конечная – 220°C,
- скорость потока газа-носителя гелия 1,5 см³/мин,
- коэффициент деления потока – 1:20,
- объем вводимой пробы – 1 мм³.

Время анализа – 50 мин, ввод пробы осуществляли посредством автодозатора. Предел обнаружения методики методу ГХ-МС составил 0,05 мг/дм³.

2.2.4 Усовершенствованная методика определения органолептических показателей

Органолептические показатели определяли по ГОСТ Р 52813-2007/ ГОСТ 32051-2013 [51].

В целях систематизации данных органолептического анализа, получаемых в результате исследования высококачественных выдержанных коньячных дистиллятов и коньяков, выработанных в разных географических зонах стран СНГ и ЕС из собственного сырья, нами была усовершенствована методика исследования органолептических показателей коньячной продукции и предложен механизм формирования базы данных.

Исходя из целей исследования, был разработан модифицированный вариант дегустационной карточки, включающий необходимый для описания свойств продукции набор дескрипторов. Формирование перечня дескрипторов осуществляли с учетом действующих стандартов и результатов анализа профессиональной терминологии, традиционно используемой дегустаторами. Исходя из принципа выбора дескрипторов, базирующегося на унифицированной системе показателей профильного описательного метода сенсорного анализа пищевых продуктов, включающей показатели внешнего вида, аромата (букета), вкуса [68], в качестве ориентировочной нами была выбрана система показателей (словесная характеристика, рекомендуемая к использованию при описании

органолептических свойств коньяка), приведенных в п. А.6.6.4.5 ГОСТ Р 52813-2007/ ГОСТ 32051-2013 [51]. Дескрипторы, предложенные в НД, сгруппированы и сведены в Таблицу 12.

Таблица 12 – Система дескрипторов оценки органолептических свойств коньяка согласно ГОСТ 32051-2013 «Продукция винодельческая. Методы органолептического анализа»

Сенсорный элемент	Дескрипторы	
Цвет	Светло-янтарный Янтарный Золотистый Янтарно-золотистый Темно-янтарный Темно-каштановый Коричневый, с тонами крепко заваренного чая	
Буquet (аромат)	Интенсивность	Слабый Умеренный Сильный Яркий
	Сложение	Слаженный Гармоничный Сложный Тонкий Богатый Развитый Обедненный Простой Резкий Острый Негармоничный Грубый Разлаженный
	Оттенки	Плодово-фруктовые (персик, дыня, черешня, абрикос, инжир, айва, апельсин, грейпфрут, сухофрукты – чернослив, груша) Цветочные (полевые цветы, фиалка, липа, лаванда) Растительные (мята, папоротник, укроп, сено, табак) Смолистые (дуб, сосна, кедр, можжевельник) Пряные (ваниль, перец, гвоздика, имбирь) Ореховые (лещина, арахис, миндаль) Животные (мех, кожа) Мыльные (энантовый эфир) Поджаренного хлеба Жареного кофе Шоколадные и др.
	Посторонние запахи	Пригорелый, сивушный, сернистого этила, резины, нефтепродуктов, сырой древесины и др.
Вкус	Сложение	Гармоничный Полный Бархатистый Округлый Мягкий Тонкий Изысканный Жгучий Резкий Жесткий Простой Сладкий
	Оттенки	Маслянистый Мыльный Древесный Миндальный Кофейный Шоколадный Горчинка и др.
	Посторонние привкусы	Металлический Резины Нефтепродуктов Летучих кислот Горечи и др.
	Послевкусие	Длительное (приятное, неприятное) Короткое (приятное, неприятное)

Исходя из того, что в исследование принимают только образцы высокого качества, рассматриваемые как эталонные, которые изначально должны иметь

яркий, развитый и сложный букет (аромат), мягкий, гармоничный вкус, и не должны иметь посторонних запахов и оттенков во вкусе, из перечня дескрипторов были удалены: интенсивность букета (аромата), сложение букета (аромата), посторонние запахи, сложение вкуса, посторонние привкусы, послевкусие.

Кроме того, с помощью экспертов-дегустаторов был дополнен и оптимизирован перечень описательных терминов, характеризующих возможные оттенки вкуса и букета качественных коньяков и коньячных дистиллятов. Было сформировано три группы дескрипторов: цвет, оттенки букета (аромата), оттенки вкуса. На основании полученных результатов предварительных исследований был разработан рабочий вариант *дополнительной* дегустационной карточки для коньячных дистиллятов и коньяков (Рисунок 9).

ОБРАЗЕЦ №	КАТЕГОРИЯ		КОД №
ЦВЕТ	Золотистый	<input type="checkbox"/>	Другой
	Светло-янтарный	<input type="checkbox"/>	
	Янтарный	<input type="checkbox"/>	
	Янтарно-золотистый	<input type="checkbox"/>	
ОТТЕНКИ АРОМАТА (БУКЕТА)	Темно-янтарный	<input type="checkbox"/>	Другой
	Каштановый	<input type="checkbox"/>	
	Коричневый с тонами крепко заваренного чая	<input type="checkbox"/>	
	Свежих фруктов	<input type="checkbox"/>	
	Растительный	<input type="checkbox"/>	
	Ореховый	<input type="checkbox"/>	
ОТТЕНКИ ВКУСА	Пряный	<input type="checkbox"/>	Другой
	Шоколадный	<input type="checkbox"/>	
	Сухофруктовый	<input type="checkbox"/>	
	Табачный	<input type="checkbox"/>	
	Мыльный	<input type="checkbox"/>	
	Маслянистый	<input type="checkbox"/>	
	Мыльный	<input type="checkbox"/>	Другой
	Фруктовый	<input type="checkbox"/>	
	Ореховый	<input type="checkbox"/>	
	Терпкий	<input type="checkbox"/>	
	Смолистый	<input type="checkbox"/>	
	Наличие горчинки	<input type="checkbox"/>	

Рисунок 9 - Образец дополнительной дегустационной карточки для оценки коньяков и выдержанных коньячных дистиллятов

Исследование продукции и обработку полученных результатов осуществляли в следующем порядке:

Первый этап. Предварительная органолептическая оценка (10-ти или 100-бальная система). Проводится органолептический анализ коньячных дистиллятов и российских коньяков по 10-ти или 100-бальной системе. Состав дегустационной комиссии – не менее 9 человек.

Второй этап. Расширенная органолептическая оценка. Отбирают продукцию, получившую оценки по 10-ти бальной системе не ниже 8,40 для трех-пятилетних коньяков и коньячных дистиллятов; не ниже 8,60 для группы коньяков КВ и коньячных дистиллятов 6-7 лет выдержки; не ниже 8,80 для коньяков группы КВВК и коньячных дистиллятов 8-9 лет выдержки; не ниже 9,20 для коньяков группы КС и коньячных дистиллятов 10-19 лет выдержки; не ниже 9,50 для группы коньяков ОС и коньячных дистиллятов 20 лет выдержки и более.

При использовании 100-бальной системы оценки в дальнейшем исследование отбирают коньячные дистилляты и коньяки, получившие не ниже 68 баллов. На данном этапе осуществляют органолептическую оценку отобранной продукции с использованием дополнительно разработанной дегустационной карточки.

Третий этап. Обработка и оформление результатов оценивания. Для обработки полученных результатов использован графический метод, получивший широкое применение при статистической обработке результатов органолептической оценки разных видов пищевой продукции [22, 78, 83, 105, 199, 216].

По результатам оценивания, полученным на втором этапе, составляют сводную дегустационную карточку по каждому образцу, в которой в качестве характерных оттенков отмечают только те, которые были указаны не менее чем 60 % экспертами в индивидуальных дегустационных карточках. Все составленные сводные дегустационные карточки группируют по хозяйствам-изготовителям и обрабатывают по каждому хозяйству отдельно. Обработка заключается в определении *Частоты идентификации оттенков* (букет, цвет,

вкус), рассчитываемой по данным продукции каждого хозяйства. Частоту определяли как отношение *Количества образцов хозяйства, в которых был идентифицирован конкретный оттенок*, к *Общему количеству образцов хозяйства, исследуемых в рамках выполняемой работы* (Формула 4).

$$\text{Частота идентификации оттенка} = \frac{\text{Количество образцов, в которых был идентифицирован конкретный оттенок}}{\text{Общее количество образцов}} \quad (4)$$

Полученные результаты отображают в виде профилей полной окружности для каждой из трех групп дескрипторов (цвет, букет, вкус) по каждому хозяйству отдельно. По осям откладывают частоту идентификации характерных оттенков по каждому дескриптору для каждого хозяйства-изготовителя.

В результате были получены рабочие органолептические профили (цвета, оттенков букета (аромата) и вкуса) коньячных дистиллятов и коньяков разных хозяйств (зон производства). При анализе характеристик цвета российских коньяков группирование данных осуществляют по категориям продукции: коньяки трех-пятiletние, КВ и КВВК, КС и ОС.

Получаемые профили являются накопительными и могут корректироваться, при получении новых экспериментальных данных осуществляется корректировка итогового профиля. Полученные рабочие профили оттенков цвета представлены в Приложении П, оттенков букета в Приложении Р, оттенков вкуса в Приложении С.

По результатам проведенных исследований установлено, что коньячные дистилляты и коньяки, выработанные в пределах разных географических зон, характеризуются наличием определенных оттенков и сочетаний оттенков цвета, букета и вкуса.

Анализ органолептических показателей опытных образцов коньячной продукции с использованием сформированной базы данных органолептических характеристик и накопительных профилей цвета, оттенков букета (аромата) и оттенков вкуса позволит усовершенствовать оценку индивидуальных свойств

коньячной продукции. Получаемые рабочие накопительные органолептические профили коньячной продукции могут быть использованы как для фиксации особенностей органолептических свойств продукции, вырабатываемой в конкретных географических зонах или хозяйствах-изготовителях, так и для отслеживания динамики изменения органолептических характеристик продукции в разрезе влияния различных факторов.

2.2.5 Обработка массивов экспериментальных данных

В целях обоснования предварительной номенклатуры критериев контроля качества коньячной продукции статистическую обработку полученного массива экспериментальных данных по составу коньячных дистиллятов и коньяков проводили по методике, предложенной Лопатиной Л.М. [130]. Для аналитического сравнения изучаемых образцов продукции по выбранным признакам использовали программный пакет «ASS», основанный на методе сопряженных признаков; статистическую обработку результатов исследований проводили с использованием компьютерной программы Statistica 6.0.

На первоначальном этапе осуществляли анализ сопряженных признаков. Он предусматривал статистическую обработку входной информации и распределение ее на группы по величине изучаемого признака с последующим статистическим анализом всех признаков по легко интерпретируемым показателям:

- максимальные и минимальные значения признаков, их средние величины;
- дисперсия;
- стандартное отклонение;
- ошибка средней арифметической;
- коэффициент вариации;
- относительная ошибка выборочной средней;
- коэффициент парной корреляции [253].

На данном этапе осуществлялись сравнение пределов, однородности и тесноты связи изучаемых признаков в общей матрице.

Во второй части методики осуществлялся однофакторный дисперсионный анализ [278] между группами по каждому признаку, что позволило оценить, как варианты разбиения по результирующему признаку влияют на изменчивость каждого сопряженного признака.

Достоверность влияния вариантов оценивали по критерию Фишера [112], существенность различия значений признаков по вариантам – по критерию Стьюдента [112].

Выводы к Главе 2

Сформирована методическая база для определения концентраций критериальных компонентов состава и оценки свойств коньячной продукции, включающая:

- усовершенствованную методику качественного и количественного определения содержания фенольных (ароматических) альдегидов и кислот посредством капиллярного электрофореза;
- усовершенствованную методику определения дубильных веществ в коньячной продукции титриметрическим методом;
- модифицированную методику определения примесных летучих компонентов газохроматографическим методом;
- усовершенствованную методику исследования органолептических свойств коньячных дистиллятов и коньяков на основе применения сенсорного профильного метода.

Глава 3 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАЗВИТИЯ МЕТОДОЛОГИИ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КОНЬЯЧНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ И КОНЬЯКОВ

Наиболее эффективным способом исследования состава и свойств коньячной продукции в целях оценки ее качества является способ, основанный на реализации методологии контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков, базирующейся на дифференциальном методе оценки уровня качества в соответствии с нормативными требованиями. Это в первую очередь обусловлено комплексностью и обоснованностью установленных в стандартах контролируемых показателей. Тем не менее, практика показывает, что нормируемые в соответствующих ГОСТах физико-химические показатели контроля качества не могут быть в полной мере использованы как идентификационные показатели по причине их ограниченного перечня и достаточно широких диапазонов варьирования значений. Определяющим этапом оценки уровня качества коньячных дистиллятов и коньяков остается органолептический анализ, объективность которого в ряде случаев может быть оспорена в силу разных причин, обусловленных спецификой исследования, не исключая влияние на результат субъективных факторов.

Развитие методологии контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков основано на совершенствовании системы принципов, методической базы и инструментария оценки химического состава и органолептических свойств коньячной продукции, базирующихся на раскрытии новых закономерностей последовательного формирования состава летучих примесных и экстрагируемых компонентов в коньячной продукции по этапам технологического цикла.

Развитие контроля качества, базирующегося на методологии дифференциальной оценки совокупности контролируемых показателей, направлено на расширение возможностей характеристики предметности

коньячной продукции в целях совершенствования оценки соответствия ее своему специальному понятию и виду (типу) за счет введения дополнительных показателей контроля качества.

3.1 Теоретическое обоснование основных принципов развития концепции контроля качества коньячной продукции

Введение дополнительных показателей контроля качества направлено на расширение возможностей характеристики предметности коньячной продукции в целях совершенствования оценки соответствия ее своему специальному понятию и виду (типу). Выбор подхода к оценке качества коньяка основан на анализе терминов и определений, относящихся к данному объекту, установленных в действующих законодательных актах и нормативных документах. В соответствии с 171-ФЗ «О государственном регулировании производства и оборота этилового спирта, алкогольной и спиртосодержащей продукции и об ограничении потребления (распития) алкогольной продукции» (статья 2, п.7) коньяк относится к виду алкогольной продукции – спиртные напитки. Определения понятий, характеризующие особенности данного подвида спиртных напитков и конкретные требования к продукции установлены в ГОСТ 31732-2014 [46], ГОСТ Р 56547-2015 [59] и ГОСТ 31728-2014 [45].

Исходя из целей диссертационного исследования коньячные дистилляты и коньяки, вырабатываемые по отдельным стандартам, объединены по признакам, характеризующим их общие свойства. Коньяки и коньячные дистилляты рассматриваются как продукция одного типа (как конкретный тип винодельческой продукции) с общим базовым набором критериев подтверждения подлинности и выявления признаков фальсификации. Тип продукции формируется на протяжении всего технологического цикла, он обусловлен комплексным влиянием значительного количества факторов,

которые в рамках выполняемой работы предлагается рассматривать как факторы типичности.

Выбор и обоснование доминирующих факторов типичности основаны на анализе специфических подходов к трактовке понятий «тип» и «типичность» коньяка, используемых в отечественной научной школе коньячного производства для решения конкретных задач с разной направленностью. Согласно мнению К.А. Серпуховитиной и Р.В. Аванесьянца доминирующим фактором «типичности» коньяков служит выдержка коньячного дистиллята в контакте с древесиной дуба, а почвы, климат и сорт винограда определяют индивидуальность напитка [243], такой взгляд обусловлен, в первую очередь, решением задач технологического характера. По мнению Т.С. Хибахова на формирование в процессе выдержки «типа» коньячного дистиллята по вкусу и букету преобладающее влияние оказывает сорт винограда, при этом технологии возделывания и переработки винограда, а также условия перегонки коньячных виноматериалов и выдержки коньячных дистиллятов определяют общий фон букета и вкуса [268]. Такой взгляд принят при формировании сортимента винограда для производства коньяка. В целом терминологически понятие «тип» коньяка специалистами коньячной отрасли чаще рассматривается как совокупность характеристик, позволяющих отнести исследуемый коньяк, например, к «южному типу» или к «классическому шарантскому типу» [137], и определяется в первую очередь совокупностью влияния природно-климатических и агроэкологических факторов.

Для решения поставленных в диссертационной работе задач понятие «типичность» рассматривается в аспекте подтверждения подлинности коньячных дистиллятов и коньяков. При этом коньяки и коньячные дистилляты рассматривают как продукцию одного типа с общим набором критериев, подтверждающих ее соответствие заявленному типу. Факторы, оказывающие влияние на формирование специфических свойств коньячной продукции, позволяющих отличить ее от любого другого типа алкогольной продукции,

рассматриваются как факторы типичности. Следует четко различать понятия «типичность» коньяка или коньячного дистиллята и «тип» коньяка или коньячного дистиллята. Во избежание конфликта терминов понятие «типичность» коньяка или коньячного дистиллята в работе рассматривается как совокупность свойств и характеристик, позволяющих идентифицировать продукцию собственно как коньяк или коньячный дистиллят, а «тип» коньяка или коньячного дистиллята рассматривается как «стиль» подлинного коньяка или коньячного дистиллята.

Для достижения поставленной цели в качестве доминирующих факторов «типичности» коньячной продукции предлагается использовать:

- первичное сырье, ввиду того, что в качестве первичного сырья при производстве коньяка может быть использован только виноград вида *Vitis Vinifera*;

- перегонку (дистилляцию) как обязательный технологический этап производства всех спиртных напитков;

- выдержку коньячного дистиллята в контакте с древесиной дуба как обязательный технологический этап производства спиртных напитков, выдерживаемых в контакте с древесиной дуба.

«Первичное сырье» выступает в качестве одного из доминирующих факторов, так как определяет базовый состав компонентов сброженного материала, направляемого на перегонку. Полная или частичная замена винограда при производстве коньяка на любое другое первичное сырье представляет собой одну из разновидностей фальсификации. Использование в качестве сырья отходов винодельческого производства, также относящихся к сырью виноградного происхождения (дрожжевых и гущевых осадков, виноградной выжимки), является нарушением требований к производству.

«Перегонка» (дистилляция) - ключевой фактор, определяющий типичность всех спиртных напитков, в том числе коньячной продукции. При перегонке (дистилляции) происходят концентрирование этилового спирта,

новообразование летучих веществ, а также регулируется состав летучих примесей, сформированный в процессе брожения сусле. В результате состав молодого коньячного дистиллята существенно отличается от состава вина, направляемого на перегонку. Нарушение режимов и условий процесса перегонки, в результате чего изменяется соотношение концентраций компонентов состава, представляет собой один из видов технологической фальсификации. Использование соотношений компонентов химического состава может быть рассмотрено как основа для разработки дополнительных расчетных критериев контроля качества. Оценку влияния факторов «первичное сырье» и «перегонка (дистилляция)» предлагается рассматривать во взаимосвязанном формате по составу летучих примесных компонентов ввиду того, что базовый состав летучих компонентов формируется на стадии брожения.

«Выдержка в контакте с древесиной дуба» - определяющий фактор формирования типичных свойств коньячной продукции как подвида спиртных напитков, вырабатываемых на основе винограда, технология производства которых предусматривает технологический этап – выдержку в дубовых бочках или эмалированных резервуарах с погруженной дубовой клепкой. Экстрагируемые компоненты коньячного дистиллята в целом определяют его вкусовые характеристики, при этом соотношения разных групп соединений оказывают существенное влияние на сбалансированность, гармоничность, полноту и целостность вкуса и букета. Использование запрещенных технологических приемов приводит к нарушению вкусового и ароматического баланса, обусловленному, в том числе, изменением соотношений между компонентами экстракта. Соответственно, по уровню концентраций составляющих общего экстракта можно судить о качестве выдержанного коньячного дистиллята и коньяка. Таким образом, одним из принципов концепции контроля качества является базирование контроля качества на оценке типичности коньячной продукции по установленным доминирующим факторам:

«первичное сырье», «перегонка (дистилляция)» и «выдержка в контакте с древесиной дуба».

В основу подхода к оценке типичности коньячной продукции положен принцип, согласно которому типичность анализируется по признакам, базирующимся на общих закономерностях формирования состава коньячной продукции независимо от сорта винограда, особенностей технологии переработки, перегонки (дистилляции), выдержки коньячных дистиллятов, а также независимо от комплексного влияния географической зоны и характеристик используемой для выдержки древесины дуба. Данный принцип предусматривает выявление типичных диапазонов варьирования концентраций компонентов состава и их соотношений в коньячной продукции независимо от индивидуальных особенностей продукции того или иного стиля.

Основываясь на традиционных взглядах, согласно которым, с одной стороны, предусматривается деление всех компонентов, входящих в состав коньячных дистиллятов и коньяков, на две группы: летучие и нелетучие соединения; с другой – группирование по принципу: вещества, переходящие в дистиллят при перегонке столового (коньячного) виноматериала, и вещества, образующиеся и накапливающиеся в процессе выдержки [250], нами был скорректирован принцип разделения компонентов состава коньячной продукции при ее исследовании. Так как представленные в коньяке соединения могут быть легколетучими, труднолетучими, нелетучими, а также могут возгоняться, с целью решения поставленных в работе задач мы условно разделили все анализируемые соединения на летучие примесные компоненты и экстрагируемые компоненты.

К летучим примесным компонентам отнесена группа летучих соединений, формирование состава которых главным образом происходит на стадиях брожения сусла, дистилляции получаемых виноматериалов и дистилляции спирта-сырца. Данные вещества являются примесными по отношению к основным компонентам вина и молодого коньячного дистиллята – этиловому

спирту и воде [250]. Безусловно, необходимо учитывать, что при выдержке летучие примесные компоненты участвуют в процессах созревания коньячного дистиллята в контакте с древесиной дуба.

В диссертационной работе используется термин «экстрагируемые» соединения, а не «экстрактивные» во избежание конфликта с термином «экстракт», которым считают только сухой остаток, оставшийся после выпаривания и высушивания образца до постоянной массы [137]. Так как при выпаривании и высушивании удаляется часть летучих компонентов, экстрагируемых в процессе выдержки, группа соединений, образующихся в выдержанных коньячных дистиллятах в результате контакта с древесиной дуба, рассматривается в работе как «экстрагируемые».

Таким образом, анализ химического состава коньячных дистиллятов и коньяков с делением компонентов на «летучие примесные» (для оценки факторов типичности «первичное сырье» и «перегонка») и «экстрагируемые» (для оценки фактора типичности «выдержка в контакте с древесиной дуба»).

Расширение номенклатуры показателей контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков базируется на исследовании закономерностей формирования состава коньячной продукции и выявлении зависимостей и тенденций в формате разделения и иерархии понятий «критерий качества» и «показатель качества». В ГОСТ 15467-79 «Управление качеством продукции. Основные понятия. Термины и определения» приведены термины и определения: «параметр продукции» – признак, количественно характеризующий любые свойства и состояния продукции, и «показатель качества продукции» – количественная характеристика одного или нескольких свойств продукции, входящих в ее качество, рассматриваемая применительно к определенным условиям ее создания и эксплуатации или потребления [40]. Термин «критерий» в нормативной документации не представлен.

В научной литературе трактовка терминов «критерий», «параметр» и «показатель» существенно варьирует. В одних источниках понятия «критерий» и

«параметр» смешивают, в других понятие «критерий» отделяют от понятий «показатель» или «параметр» [19, 24, 75, 76, 159]. В области оценки и контроля качества пищевой продукции понятие «критерий» преимущественно используют в контексте критерия оценки или контроля качества, уже реализованного в виде конкретного показателя с установленными значениями или характеристиками.

Исходя из цели исследований в диссертационной работе критерий рассматривается как признак, отражающий определенные существенные характеристики коньячной продукции и принят как качественная основа контроля. Показатель контроля качества принят как обобщенная измеряемая или оцениваемая количественно-качественная характеристика свойств коньяка или коньячного дистиллята, обуславливающих его качество.

Критериями, по которым в соответствии с нормативными документами осуществляют оценку состояния коньячного дистиллята или коньяка как объекта в целом, являются безопасность, качество и маркировка. Критериями, по которым оценивают конкретно качество коньяка, являются физико-химические и органолептические свойства, реализуемые как определенные показатели с установленными нормами (значениями и характеристиками).

Таким образом, формирование расширенной номенклатуры показателей контроля качества осуществляется на основе последовательной реализации качественного и количественного подходов, предусматривающих обоснование критериев посредством выявления корреляций между анализируемыми признаками и разработку комплекса показателей на основе последующей оценки количественных характеристик.

Оценку закономерностей формирования состава коньячной продукции и обоснование критериев контроля качества предложено осуществлять на основе исследования эталонных образцов коньячной продукции, характеристики которых принимаются как базовые при подтверждении подлинности и выявлении признаков фальсификации. В качестве эталонных образцов предложено использовать коньячные дистилляты молодые и выдержанные в

контакте с древесиной дуба (от 1 до 40 лет включительно) и коньяки российские (категорий трех-пятилетние, КВ, КВВК, КС и ОС), соответствующие по органолептическим и физико-химическим показателям требованиям ГОСТ 31732-2014 [46], ГОСТ 31728 [45], ГОСТ Р 56547 [59]. Все представленные в базе образцы выработаны по полному циклу из местного сырья в пределах нижеперечисленных географических зон: западная часть Северного Кавказа, Краснодарский край (ЗАО «Новокубанское», ООО «Коньячный завод «Темрюк»); Каспийское побережье Кавказа, республика Дагестан (АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат»); долина реки Кумы, Ставрополье, зона возделывания винограда «Кумская» (ЗАО «Прасковейское»); восточное побережье полуострова Крым (ТОД «Коньячный Дом Коктебель»); северо-восток Армянского нагорья, Южный Кавказ, Армения («Арагатский винзавод»); юго-западное побережье Каспийского моря, Восточная часть Южного Кавказа, Азербайджан; департамент Шаранта, регион Пуату-Шаранта, юго-запад Франции; регион Ла Манча, Центральная часть Пиренейского полуострова, Испания. Все образцы, принятые в качестве эталонных, выбирались решением комиссии экспертов-дегустаторов и ведущих специалистов отрасли по результатам органолептического анализа по показателям внешний вид (прозрачность, цвет), аромат или букет (типичность, интенсивность, качество) и вкус (типичность, качество, послевкусие) [51].

Таким образом, в основу развития концепции методологии контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков положены пять принципов:

Принцип 1 - базирование контроля качества на оценке типичности коньячной продукции по установленным доминирующим факторам: «первичное сырье», «перегонка (дистилляция)» и «выдержка в контакте с древесиной дуба».

Принцип 2 - оценка типичности по признакам, базирующимся на общих закономерностях формирования состава коньячной продукции независимо от сорта винограда, особенностей технологии переработки, перегонки (дистилляции), выдержки коньячных дистиллятов, а также независимо от

комплексного влияния географической зоны и характеристик используемой для выдержки древесины дуба.

Принцип 3 - анализ химического состава коньячных дистиллятов и коньяков с делением компонентов на «летучие примесные» (для оценки факторов типичности «первичное сырье» и «перегонка») и «экстрагируемые» (для оценки фактора типичности «выдержка в контакте с древесиной дуба»).

Принцип 4 - формирование расширенной номенклатуры показателей контроля качества на основе последовательной реализации качественного и количественного подходов, предусматривающих обоснование критериев посредством выявления корреляций между анализируемыми признаками и разработку комплекса показателей на основе последующей оценки количественных характеристик.

Принцип 5 - оценка закономерностей формирования состава коньячной продукции и обоснование критериев контроля качества на основе исследования эталонных (базовых) образцов коньячной продукции, характеристики которых принимаются как базовые при подтверждении подлинности и выявлении признаков фальсификации.

3.2 Теоретическое обоснование подходов к выбору дополнительных критериев и показателей контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков

Последовательность формирования номенклатуры показателей контроля качества коньячной продукции базируется на использовании коллекции эталонных (базовых) образцов коньячной продукции, выработанной в профильных хозяйствах-изготовителях, расположенных в пределах разных географических зон, которые по суммарным агроэкологическим факторам являются пригодными для производства коньяка по полному циклу. В коллекции представлены коньячные дистилляты и коньяки, соответствующие требованиям

действующих стандартов, и получившие при оценке органолептических свойств по 10-ти бальной системе оценки не ниже 8,40 для трех-пятiletних коньяков и коньячных дистиллятов; не ниже 8,60 для группы коньяков КВ и коньячных дистиллятов 6-7 лет выдержки; не ниже 8,80 для коньяков группы КВВК и коньячных дистиллятов 8-9 лет выдержки; не ниже 9,20 для коньяков группы КС и коньячных дистиллятов 10-19 лет выдержки; не ниже 9,50 для группы коньяков ОС и коньячных дистиллятов 20 лет выдержки и более.

Комплексное исследование состава и свойств эталонных образцов направлено на создание расширенной базы данных покомпонентного состава летучих примесных и экстрагируемых компонентов, характерных для коньячных дистиллятов и коньяков высокого качества. Таким образом, последующая оценка закономерностей формирования состава коньячной продукции и выявление корреляций между концентрациями компонентов с целью выбора критериев контроля качества базируются на исследовании эталонных образцов мирового уровня, характеристики которых принимаются как базовые при подтверждении подлинности и выявлении признаков фальсификации образцов. Такой подход обусловлен разработкой показателей качества, основанной на установлении значений показателей состава эталонных (базовых) образцов, которые принимают за исходную единицу при оценке качества опытных образцов согласно ГОСТ 2.116-84 «Единая система конструкторской документации (ЕСКД). Карта технического уровня и качества продукции». Выбранные эталонные (базовые) образцы представляют собой лучшие образцы коньячной продукции отечественного и зарубежного производства, соответствующие мировому уровню. Показатели состава эталонных (базовых) образцов предлагается рассматривать как исходные при сравнительной оценке качества продукции дифференциальным методом.

Полученная расширенная база данных покомпонентного состава летучих примесных и экстрагируемых компонентов эталонных образцов является основой для обоснования предварительной номенклатуры критериев контроля

качества с использованием методов математической статистики. Обработку массива экспериментальных данных предложено осуществлять на основе использования статистического анализа многомерных матриц сопряженных признаков с последующим однофакторным дисперсионным анализом в целях выявления единичных компонентов состава, для которых характерен высокий уровень корреляции с основными признаками, характеризующими качество продукции. В качестве анализируемых признаков, позволяющих оценивать закономерности формирования состава продукции, выбраны органолептическая оценка (в баллах), срок выдержки коньячных дистиллятов (в годах), категория коньяков (в соответствии с нормативной классификацией) и хозяйство-изготовитель (как обобщенный признак, включающий комплексное влияние агроэкологического и технологического факторов).

Исходя из того, что различия в составе опытных образцов, могут быть обусловлены разницей концентраций и соотношением ароматобразующих и вкусообразующих компонентов [394], дополнительно предусмотрена обработка, направленная на выявление внутренних корреляций между компонентами состава. Такой подход базируется на том, что последовательное формирование состава коньячной продукции основано на комплексе общих биохимических, химических, массообменных и других процессов.

Исходя из вышеизложенного, закономерности, представленные как соотношения концентраций определенных компонентов состава, предложено рассматривать как основу для выбора дополнительных расчетных критериев контроля качества с применением статистических методов обработки экспериментальных данных и последующих логических операций.

На заключительном этапе формирования номенклатуры показателей контроля качества коньячной продукции предусматривается проведение исследований, направленных на установление значений показателей контроля качества с учетом влияния доминирующих факторов (подфакторов) типичности.

Последовательность формирования номенклатуры показателей контроля качества коньячной продукции представлен на Рисунке 10.



Рисунок 10 – Последовательность формирования номенклатуры критериев и показателей контроля качества коньячной продукции

Выбор критериев контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков основан на анализе закономерностей формирования покомпонентного состава коньячной продукции по этапам технологического цикла. Были сформированы две группы критериев: единичные критериальные компоненты состава и расчетные показатели.

Формирование перечня единичных критериальных летучих примесных компонентов состава базировалось на определении типичных и характерных диапазонов варьирования концентраций критериальных компонентов коньячной продукции посредством систематизации фактических данных о составе эталонных (базовых) образцов с учетом вариативности, обусловленной

комплексным влиянием почвенно-климатического, агробиологического и технологического факторов с выявлением тенденций в накоплении отдельных компонентов. Критерии данной группы предложено рассматривать в комплексе и использовать для взаимосвязанной оценки вида и качества (наличия или отсутствия дефектности) сырья. В данную группу включены: 2-бутанол; сопутствующие маркеры бактериального поражения сырья, направляемого на перегонку (уксусная, пропионовая, масляная кислоты, диацетил и ацетоин); метанол, этилкаприлат, 1-бутанол, 1-гексанол, 1-пентанол и 2-фенилэтанол как отдельные маркеры вида сырья, а также изоамилацетат как компонент, характеризующий условия брожения.

Для дополнительной оценки качества сырья (перегоняемого виноматериала) предложено использование критерия, базирующегося на анализе соотношений ацетальдегида, этилацетата и уксусной кислоты, являющихся важными единичными маркерами дефектности вина, направляемого на перегонку. При соблюдении установленных к перегонке требований помимо концентрирования указанных компонентов посредством отбора головных и хвостовых фракций достигается характерный сбалансированный состав молодого коньячного дистиллята, обеспечивающийся, в том числе, уровнем концентраций и определенным соотношением концентраций ацетальдегида, этилацетата и уксусной кислоты.

В целях выявления факта использования синтетических ароматизаторов на основе 1,2-пропандиола предложено введение в перечень контролируемых показателей 1,2-пропандиола с нормированием верхнего предела концентрации в дистилляте и коньяке. Это обусловлено тем, что в настоящее время 1,2-пропандиол рассматривают с одной стороны как носитель аромата и составную часть некоторых вкусо-ароматических добавок, использование которых запрещено при производстве вин и коньяков. Наличие 1,2-пропандиола в коньяке трактуется как один из признаков использования синтетических ароматизаторов. С другой стороны – 1,2-пропандиол является естественным

компонентом вина, обладающим летучестью. В соответствии с нормами, установленными Международной Организацией Винограда и Вина (OIV), в тихих винах допускается до 150 мг/дм³ 1,2-пропандиола [429]. Следовательно, концентрация 1,2-пропандиола в дистилляте, полученном из столового виноматериала с исходным содержанием 1,2-пропандиола на уровне 150 мг/дм³, теоретически является максимально допустимой и предлагается к нормированию в коньячных дистиллятах и коньяках.

Формирование перечня единичных критериальных экстрактивных компонентов состава основано на оценке закономерностей деструкции лигнина и анализе динамики накопления фенольных альдегидов (ванилина, кониферилового, синапового, сиреневого), фенольных кислот (ванилиновой, сиреневой, галловой) а также дубильных веществ и сахаров в процессе длительной выдержки коньячных дистиллятов в контакте с дубовой древесиной (до 40 лет включительно) с выявлением тенденций в накоплении отдельных экстрагируемых компонентов. Данный подход предусматривает определение зон максимального накопления фенольных альдегидов, фенольных кислот и сахаров, рассматриваемых как период «пика» или «максимума» концентраций отдельных групп веществ, обусловленный замедлением процессов экстракции при длительной выдержке, с последующим превалированием процессов окисления и конденсации в условиях увеличивающейся антиоксидантной емкости.

Разработка расчетных критериев основана на оценке влияния доминирующих факторов типичности на вариабельность соотношений концентраций критериальных летучих примесных и экстрагируемых компонентов.

В основу разработки расчетного показателя, используемого для выявления фальсификаций, обусловленных разбавлением дистиллятов с высоким уровнем концентрации метанола спиртом-ректификатом в целях снижения доли метанола в готовой продукции, положены закономерности накопления метанола и 1-

пропанола в виноматериале и особенности перехода данных соединений при перегонке в дистиллят. Метанол принят в качестве основного оцениваемого компонента состава, 1-пропанол рассматривается как опорный компонент. Исходя из того, что в условиях перегонки виноматериала и спирта-сырца на коньячный дистиллят метанол переходит во все фракции погона (преимущественно в хвостовую), регулировать его концентрацию величиной отбора фракций затруднительно. Следовательно, концентрация метанола в пересчете на безводный спирт после перегонки существенно не изменяется. Таким образом, содержание метанола в дистилляте главным образом зависит от вида сырья и технологии его переработки. 1-Пропанол принят в качестве опорного компонента, так как в условиях перегонки виноматериала и спирта-сырца он частично переходит в головную часть погона и в значительном количестве в среднюю. Следовательно, возможность регулирования концентрации 1-пропанола в молодом дистилляте отбором фракций также ограничена, поэтому концентрация 1-пропанола в пересчете на безводный спирт после перегонки также существенно не изменяется. Таким образом, соотношение концентраций 1-пропанол/метанол целесообразно рассматривать в качестве одного из маркеров вида используемого сырья.

Соотношение концентраций базовых спиртов брожения (изобутилового и изоамилового) предлагается использовать для определения диапазона концентраций этилового спирта (% об.) в дистилляте, полученном сразу после завершения перегонки. Установленная зависимость обусловлена особенностями поведения изоамилового и изобутилового спиртов при дистилляции. В условиях перегонки виноматериала и спирта-сырца на коньячный дистиллят на аппаратах двойной перегонки и прямой сгонки изобутиловый и изоамиловый спирты в значительном количестве переходят в головную фракцию, что позволяет величиной отбора головных фракций регулировать (до определенной степени) общий уровень их концентрации в получаемом дистилляте без существенного сдвига соотношения концентраций. При перегонке сред с высоким уровнем

концентрации этанола или при использовании аппаратов непрерывного действия (с наличием ректификационной колонны), позволяющих получать дистилляты крепостью до 90 % об. и более, соотношение анализируемых спиртов будет изменяться в сторону увеличения доли изобутилового спирта в силу того, что при концентрациях этанола свыше 60% об. изоамиловый и изобутиловый спирты имеют характер хвостовых примесей, но с разной летучестью [287]. Ввиду различия значений индивидуальных коэффициентов ректификации данных спиртов соотношение их концентраций при перегонке будет постепенно изменяться за счет более существенного очищения дистиллята от изоамилового спирта при постепенном укреплении дистиллята, тем самым сдвигая соотношение в сторону увеличения доли изобутилового спирта в получаемом дистилляте. Таким образом, анализ значений соотношения изоамиловый спирт/изобутиловый спирт позволит выявлять нарушения, обусловленные использованием дистиллятов, не соответствующих требованиям, предъявляемым к коньячным дистиллятам по показателю «объемная доля этилового спирта, %».

Для оценки длительности контакта коньячного дистиллята с древесиной дуба предложен критерий, основанный на анализе соотношения концентраций альдегидов бензойного (ванилин и сиреневый альдегид) и коричневого (синаповый и кониферилловый альдегиды) рядов. В основу выбора критерия контроля качества, определяемого как соотношение бензойные альдегиды/коричневые альдегиды, положен тот факт, что бензойные альдегиды обладают большей устойчивостью к окислению в условиях изменяющейся антиоксидантной емкости выдерживаемого коньячного дистиллята, по сравнению с коричневыми. Критерий базируется на особенностях механизма деполимеризации лигнина листовенных пород, в соответствии с которым накопление промежуточных мономерных форм соединений гваяцилового ряда (с одной метокси-группой в бензольном кольце) и сирингилового ряда (с двумя метокси-группами в бензольном кольце) ряда происходит параллельно по одинаковым схемам с получением в результате окисления неравнодольной смеси ванилина и

сиреневого альдегида. Поэтому введение данного критерия предполагает предварительную оценку соотношений концентраций ванилина и сиреневого альдегида.

Для выявления факта использования ванилинсодержащих добавок с одновременной коррекцией по сиреневому альдегиду предложен критерий, основанный на определении соотношения концентраций суммы бензойных альдегидов (ванилин и сиреневый) и суммы соответствующих бензойных кислот (ванилиновая и сиреневая), для которых альдегиды являются предшественниками. Такой подход предусматривает выявление диапазона значений показателя бензойные альдегиды/фенольные кислоты, характерного для подлинных коньячных дистиллятов и коньяков. Дополнительно данный критерий может также быть использован для выявления технологических приемов, экстремально активизирующих процессы экстракции и окисления компонентов лигнина.

В качестве дополнительного критерия для оценки длительности контакта коньячного дистиллята с древесиной дуба, а также для выявления факта использования ускоренных способов активации дубовой древесины, предложен критерий, основанный на оценке соотношения концентраций суммы дубильных веществ и общего экстракта в коньячных дистиллятах с учетом нормирования верхнего предела концентрации сахаров. Выбор критерия базируется на анализе механизма экстракции дубильных веществ в процессе длительной выдержки коньячных дистиллятов и последующего их окисления и конденсации, в результате чего доля дубильных веществ в экстракте коньячного дистиллята существенно варьирует в течение длительного периода выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба.

Для выявления случаев моделирования образцов коньячной продукции путем внесения различного рода добавок с высоким уровнем концентрации галловой кислоты предложен критерий, основанный на определении доли галловой кислоты в составе дубильных веществ выдержанного коньячного

дистиллята и коньяка. Подход обусловлен ограничением возможности накопления свободной галловой кислоты в выдержанных коньячных дистиллятах ввиду особенностей состава гидролизуемых танидов дубильных веществ дуба.

Последующая систематизация критериев контроля качества, установленных на основе анализа закономерностей формирования состава коньячной продукции, положена в основу совершенствования интегрированной оценки качества коньячных дистиллятов и коньяков с дифференциацией по подфакторам типичности: диапазон концентраций (% об.) этилового спирта в дистилляте, полученном после перегонки (косвенно способ дистилляции); качество и вид первичного сырья; использование некоторых видов синтетических ароматизаторов и добавок; контакт коньячного дистиллята с древесиной дуба; использование ускоренных способов активации дубовой древесины (косвенно длительность выдержки) (Рисунок 11).

3.3 Методическая основа усовершенствованной методологии контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков

Методической основой усовершенствованной методологии контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков является сочетание качественного и количественного подходов, предусматривающих использование измерительного и органолептического методов определения характеристик и значений показателей качества. Испытания осуществляют на основе использования базовых стандартизованных методик, установленных в соответствующих ГОСТах, с применением усовершенствованных с участием автора методик измерения массовых концентраций критериальных компонентов:

- методика определения летучих примесных компонентов газохроматографическим методом [п. 2.2.1];

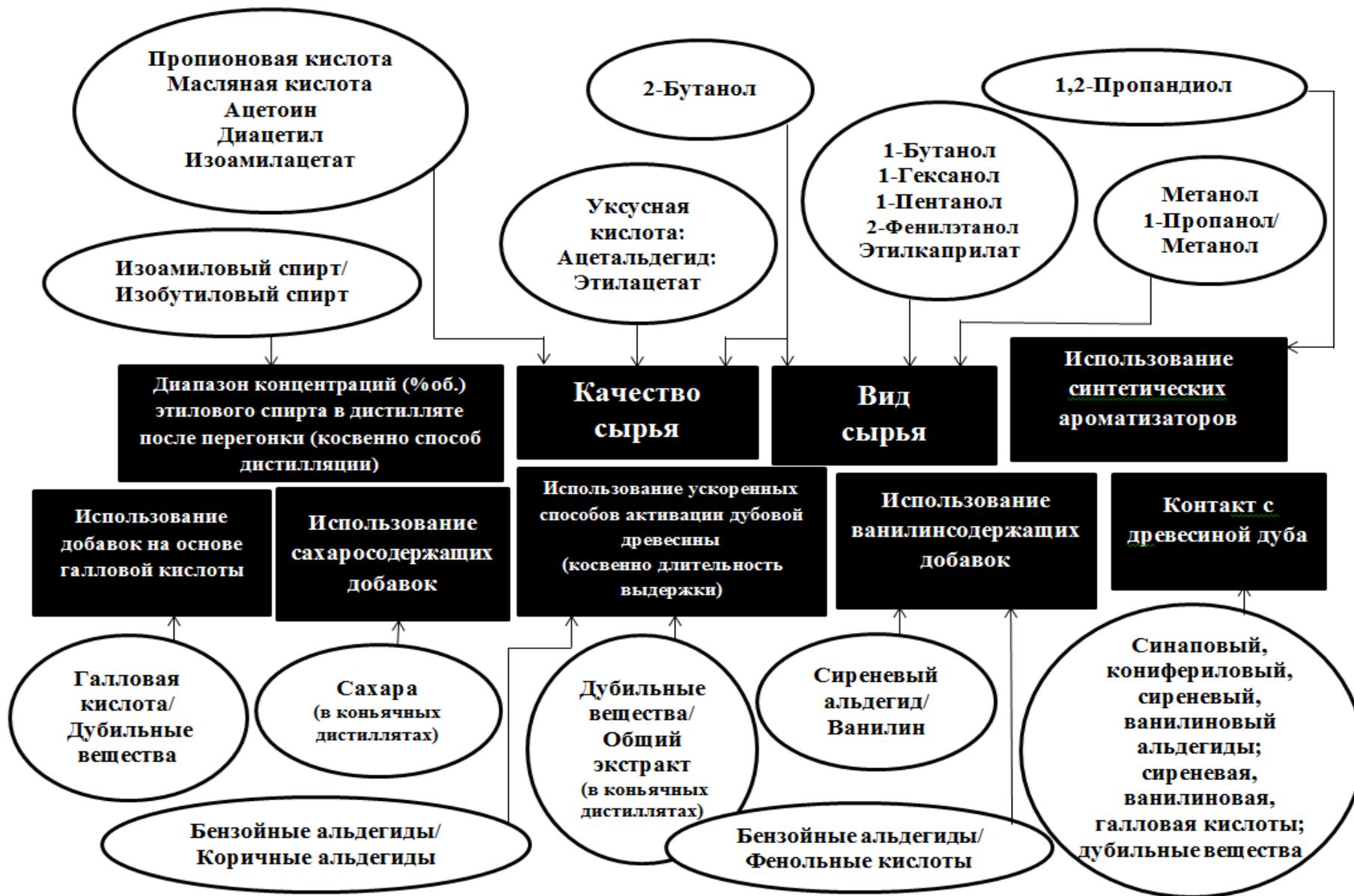


Рисунок 11 - Взаимосвязь между критериями контроля качества и оцениваемыми подфакторами типичности

- методика определения фенольных альдегидов и кислот методом капиллярного электрофореза [п. 2.2.2];

- методика определения дубильных веществ титриметрическим методом [п. 2.2.3].

Расширенную оценку органолептических свойств опытных образцов осуществляли с применением усовершенствованной методики органолептического анализа на основе сенсорного профильного метода с введением показателя Частота идентификации оттенка (цвета, букета, вкуса). Совершенствование методики органолептического анализа коньячной продукции базируется на использовании сенсорного профильного метода с введением показателя *Частота идентификации оттенка (цвета, букета, вкуса)*, рассчитываемого по результатам органолептической оценки конкретных блоков коньячной продукции (в том числе, выработанной в пределах определенной географической зоны или хозяйства-изготовителя). Методикой предусмотрено формирование рабочих корректируемых накопительных органолептических профилей коньячной продукции, которые могут быть использованы как для фиксации особенностей органолептических свойств продукции, так и для отслеживания динамики их изменения с учетом влияния различных факторов [п. 2.2.4].

Выводы к Главе 3

Сформулирована и теоретически обоснована концепция контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков, базирующегося на дифференциальной оценке расширенной совокупности контролируемых показателей коньячной продукции, научной основой которой являются новые закономерности последовательного формирования состава летучих примесных и экстрагируемых компонентов в коньячной продукции с учетом влияния доминирующих факторов типичности.

Обоснован подход к выбору дополнительных критериев и показателей контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков.

Глава 4 НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ НОМЕНКЛАТУРЫ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КОНЬЯЧНОЙ ПРОДУКЦИИ

4.1 Комплексная оценка химического состава коньячной продукции, выработанной в разных географических зонах

Согласно результатам многочисленных исследований, проводимых учеными разных стран, все спиртные напитки из столового вина (коньячные дистилляты, коньяки, бренди), выработанные в соответствии с общепринятыми требованиями, независимо от места производства в целом имеют идентичный состав примесей к двум основным компонентам: этиловому спирту и воде [137]. Специфические свойства коньячной продукции, как правило, обусловлены уровнем концентрации отдельных примесей [87, 250]. В целях формирования данных базы данных покомпонентного состава эталонных коньячных дистиллятов и коньяков нами был проведен комплексный анализ состава производственных образцов высококачественной коньячной продукции, выработанной в пределах нижеперечисленных географических зон стран СНГ и ЕС из местного сырья:

- западная часть Северного Кавказа, Краснодарский край (ЗАО «Новокубанское», ООО «Коньячный завод «Темрюк»);
- Каспийское побережье Кавказа, республика Дагестан (АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат»);
- долина реки Кумы, Ставрополье, зона возделывания винограда «Кумская» (ЗАО «Прасковейское»);
- восточное побережье полуострова Крым (ТОД «Коньячный Дом Коктебель»);
- северо-восток Армянского нагорья, Южный Кавказ, Армения («Арагатский винзавод»);
- юго-западное побережье Каспийского моря, Восточная часть Южного Кавказа, Азербайджан;
- департамент Шаранта, регион Пуату-Шаранта, юго-запад Франции;

- регион Ла Манча, Центральная часть Пиренейского полуострова, Испания.

В результате проведенных нами комплексных исследований покомпонентного состава летучих примесных соединений коньячной продукции установлено, что уровень концентраций отдельных компонентов состава варьирует в достаточно широких диапазонах. Согласно полученным данным концентрация изоамилового спирта в зависимости от зоны производства и хозяйства-изготовителя варьировала в диапазоне от 1021 до 3800 мг/дм³; концентрация изобутанола составила от 219,0 до 1369 мг/дм³; 1-пропанола – от 150,0 до 745,0 мг/дм³; 1-гексанола от 5,2 до 166,9 мг/дм³ и т.д. Сводные данные по составу примесных летучих компонентов представлены в Таблице 13. Установлено, что коньячные дистилляты, выработанные на Северном Кавказе и на Ставрополье, отличаются относительно невысокий уровень изоамилового спирта, уксусной, валериановой кислот (ниже среднего уровня) при значениях концентраций β -фенилэтанола, метилацетата, этилкаприлата, ацетальдегида, этилацетата и ацетоина на уровне, близком к максимальным установленным значениям. Коньячные дистилляты, выработанные в департаменте Шаранта, отличались более низким по сравнению с другими дистиллятами уровнем 1-пропанола, изоамилового спирта, β -фенилэтанола и уксусной кислоты, при этом этилкаприлат, каприновый альдегид, 5-метилфурфуролбыли идентифицированы в них в значительном количестве. Коньячные дистилляты, выработанные на Восточном побережье полуострова Крым, отличались пониженной концентрацией метилацетата, этилацетата, ацетоина, уксусной и валериановой кислот и относительно высоким содержанием ацетальдегида. Для дистиллятов, выработанных в регионе Ла Манча, отличительной особенностью являлся невысокий уровень концентраций β -фенилэтанола, метилацетата и ацетальдегида при существенных концентрациях этилкаприлата. Следует отметить, что в разрезе хозяйств-изготовителей одной географической зоны коньячные дистилляты также отличались по уровню концентраций летучих примесных компонентов.

Таблица 13 - Сводные данные по составу примесных летучих компонентов выдержанных коньячных дистиллятов, выработанных в разных географических зонах

Наименование компонента, мг/дм ³	Северный Кавказ, Каспийское побережье Кавказа, долина реки Кумы	Восточное побережье полуострова Крым	Департамент Шаранта	Регион Ла Манча	Восточная часть Южного Кавказа	Северо-восток Армянского нагорья
Ацетальдегид	39,2-461,6	138,0-513,3	127,7-271,3	132,5-163,3	175,9-327,9	190,6-392,3
Метилацеталь	1,9-17,0	менее 0,1	менее 0,1	менее 0,1	менее 0,1	менее 0,1
Диацетил	менее 0,1	менее 0,1	менее 0,1-3,9	менее 0,1-3,6	менее 0,1-4,9	1,9-8,2
Этилацеталь	8,1-321,8	8,1-38,3	16,8-111,9	58,3-93,1	34,6-80,2	17,0-125,1
Ацетоин	1,3-10,6	4,1-7,9	3,5-12,0	3,1-10,2	3,7-11,6	5,9-12,1
Фурфурол	2,2-34,2	9,6-23,4	7,8-28,5	11,4-31,3	17,6-28,9	11,2-39,9
Этилацетат	102,6-1968	277,0-1630	395,7-706,5	530,3-830,7	388,6-477,0	773,5-1888
Метилацетат	1,0 -176,4	3,2-91,1	1,7-36,8	1,4-4,9	4,4-7,9	8,0-71,4
Этилформиат	менее 0,1-33,6	3,7-31,2	4,5-13,0	3,5-8,0	5,5-12,7	2,8-19,8
Этилбутират	менее 0,1-68,5	0,5-17,8	менее 0,1-1,0	менее 0,1	менее 0,1-0,8	9,0-35,2
Этилвалериат	0,2-12,3	0,2-1,7	0,2-1,2	0,5-2,6	0,2-0,3	0,2-21,2
Изоамилацетат	менее 0,1-1,7	0,5-1,3	0,2-1,4	менее 0,1	0,6-0,9	0,3-8,2
Метилкаприлат	0,4-7,8	0,4-2,4	0,2-2,0	0,6-1,2	0,7-17,4	0,7-7,9
Этилкаприлат	0,2-28,1	1,2-6,9	5,1-29,0	23,5-29,8	2,3-6,4	0,8-9,6
Метанол	255,6-1073	223,5-680,0	226,6-1114	226,1-719,7	292,4-1343	291,0-1403

Продолжение Таблицы 13

Наименование компонента, мг/дм ³	Северный Кавказ, Каспийское побережье Кавказа, долина реки Кумы	Восточное побережье полуострова Крым	Департамент Шаранта	Регион Ла Манча	Восточная часть Южного Кавказа	Северо-восток Армянского нагорья
1-Пропанол	172,5-857,8	336,4-728,6	257,8-392,0	250,0-376,5	154,1-355,3	321,0-745,0
Изобутанол	219,0-760,7	431,7-901,9	420,0-574,1	413,3-768,0	335,7-610,5	434,6-1369
Изоамиловый спирт	1021-2905	1984-3810	1574-2002	1404-2997	1259-2227	1546-2504
1-Бутанол	менее 0,1-30,7	8,8-33,3	9,9-16,4	14,5-17,0	6,8-14,3	1,4-95,3
1-Амиллол	менее 0,1-5,6	0,7-7,6	0,7-4,5	1,4-1,8	менее 0,1 -1,9	2,4-5,3
1-Гексанол	10,1-123,4	9,9-111,0	5,2-59,7	7,2-46,8	13,1-70,2	16,1-166,9
2-Бутанол	0,4-16,5	0,8-5,9	0,5-4,5	0,4-4,8	0,7-2,2	0,5-58,9
Уксусная кислота	45,3-315,2	87,6-419,5	115,4-252,6	195,7-308,0	106,2-171,5	168,9-438,9
Пропионовая кислота	менее 0,1-6,6	1,2-11,8	3,6-10,9	5,0-9,7	менее 0,1	0,5-12,1
Изомасляная кислота	0,6-4,6	1,2-4,9	0,5-2,4	0,5-2,0	5,5-6,5	0,7-7,9
Масляная кислота	0,7-21,4	0,7-3,2	0,4-11,0	0,5-6,2	1,4-2,7	3,8-17,7
Изовалериановая кислота	0,4-7,6	0,1-5,96	0,7-19,0	15,6-18,7	1,7-10,2	1,0-2,5
Валериановая кислота	менее 0,1	менее 0,1-6,2	26,0-39,4	менее 0,1	7,8-43,0	2,0-35,0
Каприловая кислота	менее 0,1	1,5-5,8	0,8-2,9	менее 0,1-5,4	0,9-3,8	1,5-12,1
Каприновый альдегид	5,4-30,9	7,4-30,6	6,4-78,1	11,8-23,5	9,6-14,7	15,2-35,9
β-фенилэтанол	0,8-101,5	21,4-41,0	8,6-16,1	4,1-8,8	23,8-36,2	20,2-60,8

При исследовании состава экстрагируемых компонентов установлено, что содержание фенольных альдегидов и кислот в коньячных дистиллятах, выработанных в Западной части Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское»), значительно превосходило концентрацию указанных компонентов в коньячных дистиллятах с аналогичным сроком выдержки, выработанных в других зонах и хозяйствах (Таблица 14). При анализе данных по уровню концентраций дубильных веществ и экстракта в коньячных дистиллятах, выдержанных не менее одного года в контакте с древесиной дуба, установлено, что наиболее высокий уровень концентрации указанных компонентов был характерен для дистиллятов, произведенных в Западной части Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское»), на Восточном побережье полуострова Крым («ТОД «Коньячный Дом Коктебель») и на Юго-западном побережье Каспийского моря.

При комплексном исследовании опытных образцов дополнительно измеряли уровень pH, являющийся важным показателем, влияющим на процессы извлечения и распада лигнина, гидролиза гемицеллюлоз и окисления танидов. Экспериментально установлено, что наиболее высокий уровень значений pH был характерен для дистиллятов, выработанных в долине реки Кумы на Старополье (ЗАО «Прасковейское»), а также для дистиллятов, произведенных на Восточном побережье полуострова Крым («ТОД «Коньячный Дом Коктебель»). Минимальные значения pH установлены в дистиллятах, произведенных на территории Северного и Южного Кавказа. В целом следует отметить, что в процессе длительной выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба наблюдалось равномерное постепенное снижение уровня pH. Сводные данные по составу экстрагируемых компонентов и уровню pH представлены в Таблице 14.

В результате исследования состава российских коньяков выявлены аналогичные зависимости, диапазоны концентраций отдельных соединений находились в пределах интервалов, установленных для коньячных дистиллятов (за исключением экстракта).

Таблица 14 - Сводные данные по составу экстрагируемых компонентов и уровню pH выдержанных коньячных дистиллятов, выработанных в условиях разных географических зон и хозяйств-изготовителей

Изготовитель	Синаповый альдегид, мг/дм ³	Кониферилловый альдегид, мг/дм ³	Сиреневый альдегид, мг/дм ³	Ванилин, мг/дм ³	Сиреневая кислота, мг/дм ³	Ванилиновая кислота, мг/дм ³	Галловая кислота, мг/дм ³	Экстракт, г/дм ³	Сахара, г/дм ³	Дубильные вещества, г/дм ³	Уровень pH
Северный Кавказ (ЗАО «Новокубанское», возраст дистиллятов 1 - 40 лет; ООО «Коньячный завод «Темрюк», 3 - 6 лет); Каспийское побережье Кавказа ГУП «Дербентский коньячный комбинат», 1 - 30 лет); долина реки Кумы (ЗАО Прасковейское», 1-36 лет)	0,1-3,3	0,1-7,4	0,5-38,9	0,2-18,6	0,4-29,7	0,2-29,3	0,1-34,4	0,3-6,0	<0,6-3,8	0,2-2,7	2,9-5,0
Восточное побережье полуострова Крым (ТОД КД «Коктебель», 1-28 лет)	0,2-2,7	0,4-2,3	1,0-20,6	0,3-7,9	0,7-11,0	1,1-10,0	0,8-23,7	1,3-6,7	< 0,6-2,4	0,7-2,5	3,2-4,0
Департамент Шаранта (Франция), 3-15 лет	0,1-1,8	0,4-1,3	1,8-6,1	0,8-3,0	1,0-3,4	0,7-3,5	4,2-16,2	2,1-2,4	< 0,6-1,8	0,7-1,2	3,8-4,0
Регион Ла Манча (Испания), 5-12лет	4,5-4,6	1,6-1,9	2,4-3,0	0,8-1,0	0,8-2,4	1,2-2,2	4,2-15,7	1,9-2,7	< 0,6-0,8	0,5-1,1	2,9-4,1
Восточная часть Южного Кавказа (Азербайджан), 5-12 лет	0,9-1,0	0,3-0,7	1,4-2,8	0,7-1,3	0,7-2,3	1,3-5,3	4,1-34,5	1,8-4,2	-	1,1-1,9	3,8-4,2
Северо-восток Армянского нагорья (Армения, «Арагатский винзавод», 1-30 лет)	0,7-2,2	0,2-2,6	3,1-16,2	0,9-5,9	2,0-9,2	0,8-8,5	0,3-23,9	1,1-3,6	< 0,6-1,3	0,7-1,4	3,2-4,0

Полученный в результате проведенных исследований обширный экспериментальный материал, учитывающий вариативность характеристик высококачественной продукции одного типа, обусловленную природными и технологическими факторами, присущими конкретным географическим зонам, был подвергнут статистической обработке в целях обоснования предварительной номенклатуры критериев контроля качества коньячной продукции.

4.2 Обоснование критериев контроля качества коньячной продукции на основе статистического анализа

Массив данных был разделен на два комплекса: комплекс данных по летучим примесным компонентам и комплекс данных по экстрагируемым компонентам. Из наработанной объемной многопризнаковой информационной матрицы статистической обработке были подвергнуты данные только по тем компонентам состава, которые были идентифицированы на уровне не менее $0,1 \text{ мг/дм}^3$. В качестве анализируемых признаков для оценки закономерностей формирования состава продукции общего характера, были рассмотрены органолептическая оценка и срок выдержки коньячных дистиллятов (категория коньяков). В качестве признака для оценки закономерностей формирования состава индивидуального характера, обусловленных зоной производства, рассматривали хозяйство-изготовитель.

С целью установления пределов, однородности и тесноты связи изучаемых признаков в общей матрице и во вновь образованных классах, отличающихся по ранжиру или значению ведущего признака, для того, чтобы из набора анализируемых компонентов выделить критериальные, нами был применен статистический анализ многомерных матриц сопряженных признаков [130, 253]. Во второй части методики осуществлялся однофакторный дисперсионный анализ [278].

Обработку комплекса данных по летучим примесным компонентам осуществляли, предварительно разбив все данные на четыре блока: сложные

эфиры, высшие спирты и метанол, алифатические кислоты, дополнительная группа (альдегиды, ацетали, кетоны, ароматические спирты и т.д.). Статистическую обработку данных по коньячным дистиллятам и коньякам проводили отдельно с дополнительным группированием по хозяйствам-изготовителям, категориям продукции (для коньяков), сроку выдержки (для коньячных дистиллятов) и по уровню дегустационной оценки (10-ти балльная система). В результате было получено 24 вида группирований данных статистической обработки. Результаты статистической обработки сведены в Таблицы 15-22, в которых в качестве цифровых данных отражены только существенные значения коэффициентов парной корреляции (более 0,6) между рассматриваемыми признаками (на 95 %-ном уровне вероятности) и доли влияния групповой принадлежности на варьирование признаков.

В результате обработки экспериментальных данных (по группе средних эфиров в коньячных дистиллятах) выявлено наличие корреляций по метилацетату и этилацетату с хозяйством-изготовителем (Таблица 15). Зависимости в накоплении компонентов, обусловленные сроком выдержки, установлены по этилацетату и изоамилацетату; связь с дегустационной оценкой выявлена только по этилацетату. Это свидетельствует о том, что уровень концентрации отдельных компонентов сложных эфиров, за исключением этилацетата, не оказывает существенного влияния на органолептические свойства коньячного дистиллята (в пределах диапазона анализируемых значений) и не зависит от срока выдержки. Следует отметить, что при группировании продукции по одному из трех рассматриваемых признаков значения коэффициентов парной корреляции между факторами повышались, наиболее высокие значения коэффициентов парной корреляции были установлены по метилацетату, этилацетату и изоамилацетату. Согласно данным статобработки с увеличением возраста коньячного дистиллята значения коэффициентов парной корреляции повышались. Это свидетельствует о том, что индивидуальные особенности, обусловленные зоной производства, становятся более выраженными по мере старения дистиллятов (Таблица 15).

Таблица 15 - Значения коэффициентов парной корреляции между анализируемыми признаками и доли влияния групповой принадлежности на варьирование признаков в коньячных дистиллятах (блок: сложные эфиры)

Признак		Этилформиат	Метилацетат	Этилацетат	Этилбутират	Этилвалериат	Изоамил-ацетат	Метил-каприлат	Этилкаприлат	Этиллактат	Сумма	
По всему блоку	Хозяйство-изготовитель		0,66	0,65								
	Срок выдержки			0,66			0,70				0,66	
	Дегустационная оценка			0,65								
Группирование по сроку выдержки	до 5 лет	Хозяйство										
		Дегустационная оценка										
	6-10 лет	Хозяйство					0,83					
		Дегустационная оценка			0,68						0,73	
	11-15 лет	Хозяйство										
		Дегустационная оценка			0,66			0,78			0,69	
	16-20 лет	Хозяйство										
		Дегустационная оценка		0,80			0,75					
	21-25 лет	Хозяйство		0,76	0,88			0,82				0,89
		Дегустационная оценка							0,78			
	26-30 лет	Хозяйство			0,83		0,89	0,81				0,83
		Дегустационная оценка	0,80		0,97			0,94		0,93		0,93
	31-35 лет	Хозяйство										
Дегустационная оценка												
36-40 лет	Хозяйство		0,99	0,99			0,98	0,99			0,99	
	Дегустационная оценка				0,99							
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		20	42	57	24	-	62	-	-	-	57	
Группирование по дегустационной оценке	8,4-8,6 баллов	Хозяйство		0,84	0,74							0,78
		Срок выдержки							0,74			
	8,7-9,5 баллов	Хозяйство										
		Срок выдержки										
	9,6-10,0 баллов	Хозяйство			0,68			0,67				0,68
		Срок выдержки			0,66			0,72		0,66		0,66
	Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		-	23	17	-	-	24	-	-	-	18
Группирование по хозяйствам	ООО «Коньячный завод «Темрюк»	Дегустационная оценка										
		Срок выдержки							0,71			
	ГУП «Дербентский коньячный комбинат»	Дегустационная оценка						0,76				
		Срок выдержки										
	ЗАО «Новокубанское»	Дегустационная оценка										
		Срок выдержки			0,87			0,93		0,80		0,87
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		-	40	39	20	-	25	-	-	25	41	

При анализе данных статобработки по *сложным эфирам в коньяках* установлено, что с хозяйством-изготовителем в целом по данному блоку на уровне более 0,65 коррелировал только этилкаприлат (0,67). С учетом более низких значений парной корреляции между данными признаками в дистиллятах можно предположить, что это обусловлено особенностями подбора дистиллятов для создания конкретных марок в условиях каждого хозяйства-изготовителя. Установлено, что на уровне более 0,7 с категорией продукции и уровнем дегустационной оценки коррелировали метилацетат и этилацетат (Таблица 16).

При группировании продукции по категориям установлено, что значения коэффициентов парной корреляции в группе трех-пятилетних коньяков между отдельными показателями и хозяйством, а также между отдельными показателями и дегустационной оценкой составили менее 0,6.

При группировании продукции по уровню дегустационной оценки в группе с оценками от 8,7 до 9,5 балла установлена корреляция между хозяйством-изготовителем и концентрацией этилкаприлата (0,66), а также между категорией продукции и концентрацией метилацетата (0,79); в группе 9,6-10,0 баллов установлена корреляция между хозяйством и концентрациями этилацетата (0,92) и этилкаприлата (0,78). В целом, по результатам анализа данных *по группе средних эфиров* установлено, что к соединениям, которые могут быть рассмотрены в качестве критериальных, можно отнести метилацетат, этилацетат, этилкаприлат, изоамилацетат [192].

Согласно результатам анализа статистических данных *по высшим спиртам и метанолу в коньячных дистиллятах* значения коэффициентов парной корреляции между отдельными компонентами группы спиртов и общими анализируемыми признаками (хозяйство-изготовитель, срок выдержки дистиллятов в контакте с древесиной дуба, уровень дегустационной оценки) *в целом по всему блоку* составили менее 0,65; это находится на границе существенных значений (Таблица 17).

Таблица 16 - Значения коэффициентов парной корреляции между анализируемыми признаками и доли влияния групповой принадлежности на варьирование признаков в коньяках (блок: сложные эфиры)

Признак		Этилформиат	Метилацетат	Этилацетат	Этилбутират	Этилвалериат	Метилкаприлат	Этилкаприлат	Этиллактат	Сумма
По всему блоку	Хозяйство-изготовитель							0,67		
	Категория		0,85	0,73						0,76
	Дегустационная оценка		0,83	0,77						
Группирование по категориям	Ординарные	Хозяйство								
		Дегустационная оценка								
	КВ и КВВК	Хозяйство				0,88				
		Дегустационная оценка			0,90				0,80	
	КС и ОС	Хозяйство							0,68	
		Дегустационная оценка								
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		-	80	71	-	38	35	-	-	74
Группирование по дегустационной оценке	8,4-8,6 баллов	Хозяйство								0,97
		категория								
	8,7-9,5 баллов	Хозяйство							0,66	
		категория		0,79						
	9,6-10,0 баллов	Хозяйство			0,92				0,78	0,91
		категория								
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		-	55	61	-	-	38	-	-	61
Группирование по хозяйствам	ООО «Коньячный завод «Темрюк»	Дегустационная оценка					0,89			
		категория								
	ГУП «Дербентский коньячный комбинат»	Дегустационная оценка	0,68	0,89						0,86
		категория		0,89	0,79					0,92
	ЗАО «Прасковейское»	Дегустационная оценка	0,85							
		категория	0,90							
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		-	-	36	-	-	-	54	-	36

Таблица 17 - Значения коэффициентов парной корреляции между анализируемыми признаками и доли влияния групповой принадлежности на варьирование признаков в коньячных дистиллятах (блок: высшие спирты и метанол)

Признак		Метанол	1-Пропанол	Изобутанол	1-Бутанол	Изоамиловый спирт	2-Бутанол	1-Пентанол	1-Гексанол	Сумма
По всему блоку	Хозяйство-изготовитель									
	Срок выдержки									
	Дегустационная оценка									
Группирование по сроку выдержки	1-5 лет	Хозяйство								
		Дегустационная оценка								
	6-10 лет	Хозяйство				0,95				
		Дегустационная оценка								
	11-15 лет	Хозяйство								
		Дегустационная оценка						0,75		
	16-20 лет	Хозяйство					0,73			0,90
		Дегустационная оценка						0,68		
	21-25 лет	Хозяйство							0,77	
		Дегустационная оценка								
	26-30 лет	Хозяйство			0,74			0,74		
		Дегустационная оценка		0,83	0,97		0,97			0,97
31-35 лет	Хозяйство									
	Дегустационная оценка									
36-40 лет	Хозяйство									
	Дегустационная оценка									
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		42	-	42	31	51	-	14	-	46
Группирование по дегустационной оценке	8,4-8,6 баллов	Хозяйство							0,87	
		Срок выдержки				0,73				0,74
	8,7-9,5 баллов	Хозяйство								
		Срок выдержки								
	9,6-10,0 баллов	Хозяйство					0,71			
		Срок выдержки								
	Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		33	-	-	-	13	-	-	-
Группирование по хозяйствам	ООО «Коньячный завод «Темрюк»	Дегустационная оценка	0,72	0,88					0,77	
		Срок выдержки								
	ГУП «Дербентский коньячный комбинат»	Дегустационная оценка								
		Срок выдержки								
	ЗАО «Новокубанское»	Дегустационная оценка	0,79							
		Срок выдержки			0,84	0,68	0,86			
	Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		13	47	15	-	11	32	-	65

При группировании продукции по сроку выдержки значения коэффициентов парной корреляции между хозяйством-изготовителем и отдельными компонентами состава на уровне выше 0,65 установлены для 1-бутанола (0,95) в группе 11-15 лет; изоамилового спирта (0,73) в группе 16-20 лет; изобутанола (0,74) в группе 26-30 лет. По дегустационной оценке выявлена связь с 1-пропанолом (0,83), изобутанолом (0,97), изоамиловым спиртом (0,97) в группе 26-30 лет. Обращает внимание на себя тот факт, что отличительные признаки имеют достоверный характер только в дистиллятах возрастом старше 10 и моложе 25 лет. Данный отрезок представляет собой наиболее динамичный и ответственный период выдержки, когда достигается определенный баланс между летучими примесными и экстрагируемыми компонентами, предопределяемый изначальным составом молодых коньячных дистиллятов, закладываемых на выдержку, а также качественными характеристиками используемой дубовой древесины и условиями выдержки. В данный период наблюдается некоторое увеличение концентрации высших спиртов, и, возможно, варьирование концентраций отдельных компонентов в дистиллятах с длительным сроком выдержки оказывает более существенное влияние на органолептические свойства продукции, тогда как в дистиллятах возрастом не старше 10 лет корреляции между концентрацией компонентов высших спиртов и уровнем дегустационной оценки не установлены.

При анализе значений коэффициентов парной корреляции по блоку коньяков в целом установлено, что концентрация изобутилового спирта коррелирует с хозяйством (0,75); с категорией продукции (0,66), с уровнем дегустационной оценки (0,72). Аналогичные зависимости выявлены при анализе данных по изоамиловому спирту (0,74; 0,75; 0,83 соответственно) (Таблица 18). При группировании продукции данного блока по категориям также выявлены зависимости по указанным компонентам. Известно, что концентрация изобутилового и изоамилового спиртов в значительной степени зависит от условий прохождения процесса брожения и используемых штаммов дрожжей,

Таблица 18 - Значения коэффициентов парной корреляции между анализируемыми признаками и доли влияния групповой принадлежности на варьирование признаков в коньяках (блок: высшие спирты и метанол)

Признак		Метанол	1-Пропанол	Изобутанол	1-Бутанол	Изоамиловый спирт	2-Бутанол	1-Гексанол	Сумма	
По всему блоку	Хозяйство-изготовитель			0,75		0,74			0,67	
	Категория			0,66		0,75			0,75	
	Дегустационная оценка			0,72		0,83			0,78	
Группирование по категориям	Ординарные	Хозяйство				0,87			0,78	
		Дегустационная оценка								
	КВ и КВВК	Хозяйство			0,93		0,95			
		Дегустационная оценка								
	КС и ОС	Хозяйство			0,76	0,84	0,73	0,94	0,86	0,65
Дегустационная оценка										
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		-	-	56	-	67	-	-	62	
Группирование по дегустационной оценке	8,4-8,6 баллов	Хозяйство			0,97					
		категория								
	8,7-9,5 баллов	Хозяйство			0,78		0,76			
		категория							0,89	
	9,6-10,0 баллов	Хозяйство		0,76		0,82		0,94	0,76	
категория										
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		--	-	55	-	63	-	-	57	
Группирование по хозяйствам	ООО «Коньячный завод «Темрюк»	Дегустационная оценка						0,89		
		категория								
	ГУП «Дербентский коньячный комбинат»	Дегустационная оценка			0,85	0,90	0,86		0,75	0,84
		категория			0,81	0,85	0,81		0,77	0,80
	ЗАО «Прасковейское»	Дегустационная оценка					0,92			0,90
категория			0,82			0,92		0,86	0,92	
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		-	76	65	44	71	-	-	52	

дистилляция также влияет на концентрацию данных спиртов. В категории коньяков КС и ОС отмечен высокий уровень корреляции между хозяйством-изготовителем и изобутанолом (0,76), 1-бутанолом (0,84), изоамиловым спиртом (0,73), 2-бутанолом (0,94) и 1-гексанолом (0,86). В ходе обработки данных было также выявлено, что с повышением категории коньяка уровень корреляции между отдельными компонентами и хозяйством-изготовителем значительно увеличивается, что может быть связано с особенностями подходов каждого хозяйства к созданию конкретных марок.

При группировании продукции по уровню дегустационной оценки и хозяйствам-изготовителям существенные значения коэффициентов парной корреляции установлены по изоамиловому и изобутиловому спиртам, 1-пропанолу, 1-бутанолу, 2-бутанолу и 1-гексанолу. Таким образом, высшие спирты представляют собой наиболее информативную часть летучих компонентов. Следует отметить, что в коньячных дистиллятах выявленные зависимости носили менее выраженный характер. В качестве базовых критериальных показателей могут быть рассмотрены изобутиловый, изоамиловый спирты, 1-бутанол, 2-бутанол, 1-гексанол [193].

При анализе результатов статобработки *по блоку алифатических кислот в коньячных дистиллятах* установлено, что в целом со сроком выдержки дистиллятов коррелирует на достоверном уровне уксусная кислота (0,71), что, безусловно, свидетельствует о постоянном накоплении уксусной кислоты вследствие окисления этилового спирта (Таблица 19). При группировании дистиллятов по возрасту выявлено наличие корреляции между хозяйством, вырабатывающим коньячный дистиллят, и концентрацией уксусной кислоты в группе дистиллятов 21-25 лет (0,78) и в группе 26-30 лет (0,73). С уровнем дегустационной оценки достоверный уровень значений коэффициентов парной корреляции установлен по масляной (0,85) и изовалериановой (0,92) кислотам в группе дистиллятов со сроком выдержки 26-30 лет.

Таблица 19 - Значения коэффициентов парной корреляции между анализируемыми признаками и доли влияния групповой принадлежности на варьирование признаков в коньячных дистиллятах (алифатические кислоты)

Признак		Уксусная кислота	Пропионовая кислота	Изомасляная кислота	Масляная кислота	Изовалериановая кислота	Сумма
По всему блоку	Хозяйство-изготовитель						
	Срок выдержки	0,71					0,72
	Дегустационная оценка						
Группирование по сроку выдержки	1-5 лет	Хозяйство					
		Дегустационная оценка			0,93		
	6-10 лет	Хозяйство					0,73
		Дегустационная оценка					
	11-15 лет	Хозяйство					
		Дегустационная оценка	0,81				
	16-20 лет	Хозяйство					
		Дегустационная оценка					
	21-25 лет	Хозяйство	0,78				
		Дегустационная оценка					
	26-30 лет	Хозяйство	0,73				
		Дегустационная оценка	0,89			0,85	0,92
	31-35 лет	Хозяйство					
Дегустационная оценка							
36-40 лет	Хозяйство						
	Дегустационная оценка						
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		59	15	-	53	25	57
Группирование по дегустационной оценке	8,4-8,6 баллов	Хозяйство					
		Срок выдержки			0,72		
	8,7-9,5 баллов	Хозяйство					
		Срок выдержки					
	9,6-10,0 баллов	Хозяйство					
Срок выдержки		0,75					0,72
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		35	11	-	32	13	37
Группирование по хозяйствам	ООО «Коньячный завод «Темрюк»	Дегустационная оценка					
		Срок выдержки					0,70
	ГУП «Дербентский коньячный комбинат»	Дегустационная оценка					
		Срок выдержки					
	ЗАО «Новокубанское»	Дегустационная оценка					
		Срок выдержки	0,94			0,81	
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		35	-	-	31	45	34

При группировании продукции по уровню дегустационной оценки корреляция между отдельными показателями и хозяйством-изготовителем составила менее 0,65. Установлено, что срок выдержки дистиллятов коррелирует с концентрацией изомасляной кислоты (0,72) в группе 8,4-8,6 балла и уксусной (0,75) в группе 9,6-10,0 балла.

При группировании дистиллятов по хозяйствам-изготовителям установлено, что возраст дистиллятов ЗАО «Новокубанское» с высоким уровнем значений коррелирует с концентрациями уксусной (0,94) и масляной (0,81) кислот [194].

В результате анализа данных статобработки блока *по алифатическим кислотам в коньяках* были также выявлены существенные значения коэффициентов парной корреляции по признакам хозяйство-изготовитель, категория продукции, уровень дегустационной оценки с концентрацией уксусной кислоты (0,74; 0,67; 0,80 соответственно) (Таблица 20).

При группировании продукции по категориям значения коэффициентов парной корреляции между отдельными показателями и хозяйством-изготовителем, а также дегустационной оценкой находились на уровне менее 0,65.

При группировании продукции по уровню дегустационной оценки установлено, что концентрация уксусной и масляной кислот значимо коррелирует с хозяйством-изготовителем.

При группировании продукции по хозяйствам установлена тесная связь между концентрацией уксусной кислоты и дегустационной оценкой (0,83), а также категорией напитка (0,73) в коньяках АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат».

Таким образом, в качестве критериальных показателей в данной группе с учетом обработки информации, как по коньячным дистиллятам, так и по коньякам целесообразно рассматривать уксусную и масляную кислоты [194].

Таблица 20 - Значения коэффициентов парной корреляции между анализируемыми признаками и доли влияния групповой принадлежности на варьирование признаков в коньяках (блок: алифатические кислоты)

признак		Уксусная кислота	Пропионовая кислота	Масляная кислота	Изовалериановая кислота	Сумма	
По всему блоку	Хозяйство-изготовитель	0,74				0,73	
	Категория	0,67				0,66	
	Дегустационная оценка	0,80				0,79	
Группирование по категориям	Ординарные	Хозяйство					
		Дегустационная оценка					
	КВ и КВВК	Хозяйство					
		Дегустационная оценка					
	КС и ОС	Хозяйство					
		Дегустационная оценка					
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		56	31	-	-	55	
Группирование по дегустационной оценке	8,4-8,6 баллов	Хозяйство		0,99			
		категория					
	8,7-9,5 баллов	Хозяйство	0,74				0,72
		категория					
	9,6-10,0 баллов	Хозяйство	0,80		0,82		0,80
		категория					
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		56	-	-	-	47	
Группирование по хозяйствам	ООО «Коньячный завод «Темрюк»	Дегустационная оценка					
		категория					
	ГУП «Дербентский коньячный комбинат»	Дегустационная оценка	0,83				0,83
		категория	0,73				0,73
	ЗАО «Прасковейское»	Дегустационная оценка					
		категория					
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		82	-	35	-	81	

Результаты статобработки данных по четвертой группе компонентов состава, в которую вошли вещества разных классов органических соединений, сведены в Таблицы 21 и 22.

При анализе данных *по блоку коньячных дистиллятов* установлено, что значения корреляции между исследуемыми признаками в целом по всем имеющимся данным без группирования по хозяйствам, возрасту и дегустационной оценке находились на уровне 0,65 и менее. При группировании продукции по сроку выдержки в дистиллятах возрастом 11-15 лет установлены существенные значения коэффициентов парной корреляции между уровнем дегустационной оценки и концентрацией β -фенилэтанола (0,85) (Таблица 21). В дистиллятах возрастом 16-20 лет существенный уровень корреляции установлен между наименованием хозяйства и концентрацией этилацетата (0,70), а также между уровнем дегустационной оценки и концентрацией ацетальдегида (0,82). В дистиллятах 21-25 лет выдержки установлен существенный уровень корреляции между хозяйством-изготовителем и концентрацией ацетальдегида (0,79). Наиболее тесная корреляционная связь между уровнем дегустационной оценки и концентрацией отдельных компонентов установлена в группе образцов возрастом 26-35 лет.

Анализ полученных данных *по коньякам* позволил установить наличие существенных корреляционных связей между концентрацией ацетальдегида и категорией продукции (0,83), а также уровнем дегустационной оценки (0,84) (Таблица 22). В результате группирования продукции по категориям было установлен высокий уровень корреляции между хозяйством-изготовителем и концентрацией метилацетата (0,88), ацетоина (0,97) и β -фенилэтанола (0,85) в группе коньяков категорий КВ и КВВК. В этой же группе установлено наличие тесной связи между уровнем дегустационной оценки и концентрацией фурфурола (0,90), 2,3-бутиленгликоля (0,87) и β -фенилэтанола (0,83). В категории коньяков КС и ОС с видом хозяйства установлена корреляция по ацетоину (0,69) и β -фенилэтанола (0,81).

Таблица 21 - Значения коэффициентов парной корреляции между анализируемыми признаками и доли влияния групповой принадлежности на варьирование признаков в коньячных дистиллятах (блок: альдегиды, ацетали, кетоны и др.)

признак		Ацет-альдегид	Метил-ацеталь	Ацетон	Фурфурол	2,3-бутилен-гликоль	Этил-ацеталь	Каприновый альдегид	2-Фенил-этанол
По всему блоку	Хозяйство-изготовитель								
	Срок выдержки								
	Дегустационная оценка								
Группирование по сроку выдержки	1-5 лет	Хозяйство							
		Дегустационная оценка							
	6-10 лет	Хозяйство							
		Дегустационная оценка							
	11-15 лет	Хозяйство							
		Дегустационная оценка							0,85
	16-20 лет	Хозяйство					0,70		
		Дегустационная оценка	0,82						
	21-25 лет	Хозяйство	0,79						
		Дегустационная оценка							
	26-30 лет	Хозяйство							0,70
Дегустационная оценка		0,84			0,89		0,89	0,86	0,95
31-35 лет	Хозяйство								
	Дегустационная оценка								
36-40 лет	Хозяйство								
	Дегустационная оценка								
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		61	14	-	-	23	23	39	-
Группирование по дегустационной оценке	8,4-8,6 баллов	Хозяйство	0,76						
		Срок выдержки							
	8,7-9,5 баллов	Хозяйство							
		Срок выдержки							
	9,6-10,0 баллов	Хозяйство							
		Срок выдержки							
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		36	-	-	-	-	-	14	-
Группирование по хозяйствам	ЗАО «Прасковейское»	Дегустационная оценка							
		Срок выдержки							0,80
	ГУП «Дербентский коньячный комбинат»	Дегустационная оценка						0,71	
		Срок выдержки							
	ЗАО «Новокубанское»	Дегустационная оценка							0,76
		Срок выдержки	0,84						0,85
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		25	-	-	71	-	35	-	19

Таблица 22 - Значения коэффициентов парной корреляции между анализируемыми признаками и доли влияния групповой принадлежности на варьирование признаков в коньяках (блок: альдегиды, ацетали, кетоны и др.)

признак		Ацетальдегид	Метилацеталь	Ацетон	Фурфурол	2,3-бутиленгликоль	Этилацеталь	Каприновый альдегид	β-фенилэтанол
По всему блоку	Хозяйство-изготовитель								
	Категория	0,83							
	Дегустационная оценка	0,84							
Группирование по категориям	Ординарные	Хозяйство							
		Дегустационная оценка							
	КВ и КВВК	Хозяйство		0,88	0,97				0,85
		Дегустационная оценка				0,90	0,87		0,83
	КС и ОС	Хозяйство			0,69				0,81
		Дегустационная оценка						0,75	
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		76	-	-	-	-	-	-	-
Группирование по дегустационной оценке	8,4-8,6 баллов	Хозяйство							
		категория							
	8,7-9,5 баллов	Хозяйство							0,73
		категория	0,78						
	9,6-10,0 баллов	Хозяйство							0,88
		категория							
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		-	-	-	-	-	-	29	-
Группирование по хозяйствам	ООО «Коньячный завод «Темрюк»	Дегустационная оценка							
		категория							
	ГУП «Дербентский коньячный комбинат»	Дегустационная оценка	0,88						
		категория	0,85						0,70
	ЗАО «Прасковейское»	Дегустационная оценка						0,82	
		категория							
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		29	-	-	-	-	-	-	30

В целом по данной группе влияние групповой принадлежности сказывается на варьировании концентрации ацетальдегида (76%). При группировании продукции по уровню дегустационной оценки выявлено, что имеется достаточно высокая взаимосвязь между концентрацией β -фенилэтанола и хозяйством-изготовителем в группе коньяков с дегустационной оценкой выше 8,6 балла (0,73-0,88). По анализируемому блоку данных статобработки *по коньякам и коньячным дистиллятам* установлено, что наиболее высокой информативностью обладают ацетальдегид и β -фенилэтанол [195].

Известно, что в химических данных почти всегда присутствуют скрытые внутренние связи между переменными, приводящие к множественным корреляциям, поэтому огромное значение приобретает подход к выбору метода обработки данных [218]. Исходя из того, что различия в составе опытных образцов, могут быть обусловлены разницей концентраций и соотношений ароматобразующих и вкусообразующих компонентов [394], нами была проведена статистическая обработка массива экспериментальных данных, направленная на установление корреляций внутри между компонентами состава. Такой подход базируется на том, что последовательное формирование состава коньячной продукции основано на комплексе биохимических, химических, массообменных и других процессов. Следовательно, закономерности, представленные как соотношения концентраций определенных компонентов состава, могут быть рассмотрены как основа для выбора дополнительных расчетных критериев контроля качества.

По результатам анализа данных статобработки установлен высокий уровень корреляции между концентрациями изобутилового и изоамилового спиртов; изобутилового спирта и 1-бутанола; метанола и 1-пропанола. Такие зависимости выявлены как в коньяках, так и в коньячных дистиллятах. Полученные результаты подтверждают тот факт, что отдельные соединения группы алифатических спиртов присутствуют в качественном коньячном дистилляте и коньяке в определенных соотношениях. Исходя из того, что

уровень концентраций разных компонентов, в том числе спиртов, отличается значительно (иногда на несколько порядков), рассматривать соотношения соединений, отличающихся по уровню концентраций более чем в 20 раз не совсем корректно. Поэтому из группы анализируемых соотношений была исключена пара: изобутиловый спирт/1-бутанол. Кроме того установлена корреляция на существенном уровне между концентрациями этилацетата, ацетальдегида и уксусной кислоты, что подтверждает целесообразность рассмотрения соотношения данных веществ в качестве основы для выбора дополнительного расчетного показателя качества.

Сводные данные представлены на Рисунке 12.

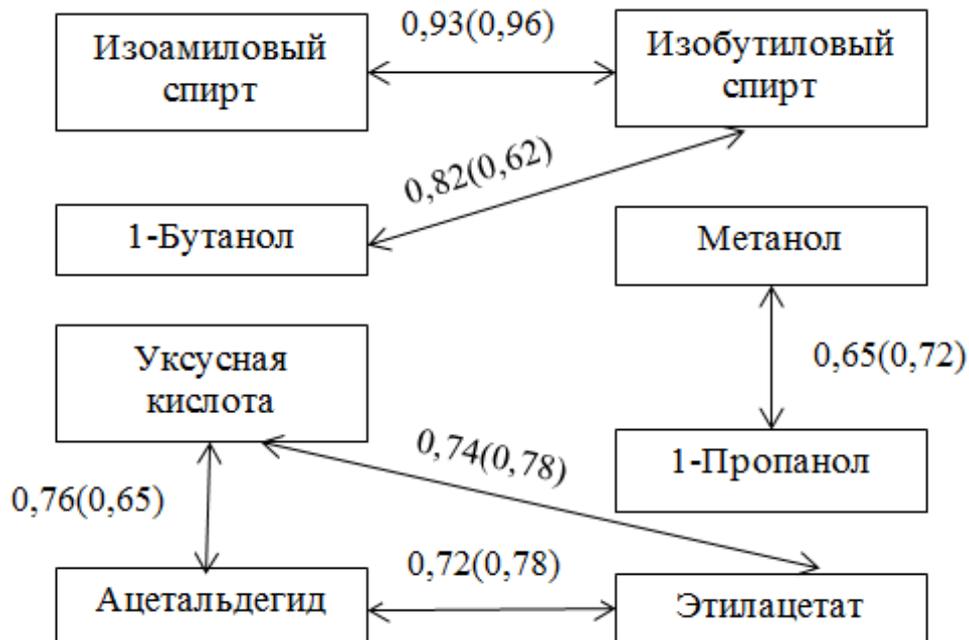


Рисунок 12 – Значения коэффициентов парной корреляции между концентрациями отдельных летучих примесных компонентов в коньячных дистиллятах (в российских коньяках)

Обработку комплекса данных по экстрагируемым компонентам осуществляли аналогично обработке данных по летучим примесным компонентам.

При анализе результатов статобработки по блоку коньячных дистиллятов было установлено, что в целом с хозяйством-изготовителем коррелирует

концентрация сиреневого альдегида (0,72) и дубильных веществ (0,76); со сроком выдержки – концентрации общего экстракта, галловой кислоты и дубильных веществ (0,65; 0,62 и 0,76 соответственно). Концентрация ванилиновой кислоты коррелировала со сроком выдержки дистиллятов и уровнем дегустационной оценки (0,63 и 0,66 соответственно). Следует отметить, что наличие корреляции между уровнем концентрации ванилиновой кислоты и уровнем дегустационной оценки коньячных дистиллятов не может быть следствием того, что ванилиновая кислота оказывает существенное влияние на формирование вкуса (учитывая диапазон анализируемых концентраций). Такая корреляция вероятнее обусловлена тем, что ванилиновая кислота, как химическое соединение, является одним из ключевых компонентов деполимеризации лигнина.

При группировании продукции по анализируемым признакам установлены корреляции по сиреневому, кониферилловому, синаповому и ванилиновому альдегидам, сиреневой кислоте и сумме дубильных веществ (Таблица 23). Если рассматривать дистилляты внутри образованных групп с диапазоном по 5 лет, к показателям, позволяющим выявлять отличия между дистиллятами разных изготовителей, можно отнести ванилин (0,76-0,99), кониферилловый альдегид (0,72-0,98), сиреневый альдегид (0,75-0,93), сиреневую (0,62-0,95), ванилиновую (0,63-0,86) и галловую (0,69-0,74) кислоты. Целесообразно отметить, что уровень корреляционных связей повышается с увеличением возраста дистиллятов и является максимальным в группе 16-20 лет. Это свидетельствует о том, что в старых коньячных дистиллятах индивидуальные особенности наиболее выражены.

При группировании продукции по уровню дегустационной оценки было установлено, что основными признаками, на варьирование которых оказывает влияние групповая принадлежность (уровень дегустационной оценки), являются ванилин, кониферилловый и сиреневый альдегиды, ванилиновая, галловая и сиреневая кислоты, а также сумма дубильных веществ.

Таблица 23 - Значения коэффициентов парной корреляции между анализируемыми признаками и доли влияния групповой принадлежности на варьирование признаков (по блоку коньячных дистиллятов)

Признак		Синаповый альдегид	Конифероловый альдегид	Сиреневый альдегид	Ванилин	Сиреневая кислота	Ванилиновая кислота	Галловая кислота	Общий экстракт	Дубильные вещества	pH	
По всему блоку	Хозяйство			0,72						0,76		
	Срок выдержки						0,63	0,62	0,65	0,76		
	Дегустационная оценка						0,66					
Группирование по сроку выдержки	1-5 лет	Хозяйство		0,75	0,72	0,66	0,69					
		Дегустационная оценка	0,75								0,70	
	6-10 лет	Хозяйство	0,81	0,86	0,83	0,93	0,86				0,72	
		Дегустационная оценка										
	11-15 лет	Хозяйство		0,72	0,93	0,91	0,62					
		Дегустационная оценка							0,72	0,71	0,86	
	16-20 лет	Хозяйство	0,63	0,81	0,89	0,86	0,89	0,63	0,69		0,78	
		Дегустационная оценка										
	21-25 лет	Хозяйство		0,86	0,92	0,76				0,76	0,78	
		Дегустационная оценка					0,83					
	26-30 лет	Хозяйство		0,86	0,91	0,79	0,69	0,86			0,76	
		Дегустационная оценка		0,74	0,83			0,86				
36-40 лет	Хозяйство	0,73	0,98	1,00	0,99	0,95	0,85	0,74	0,76		0,99	
	Дегустационная оценка					0,73						
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %			25,8	35,1	31,0	17,6	50,5	37,7	27,7	28,2		
Группирование по дегустационной оценке	8,4-8,6 баллов	Хозяйство			0,73	0,70	0,64	0,88	0,64			
		Срок выдержки									0,70	
	8,7-9,5 баллов	Хозяйство		0,80	0,88	0,78						
		Срок выдержки										
	9,6-10,0 баллов	Хозяйство		0,78	0,87	0,81	0,64	0,72				
		Срок выдержки										
	Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %			29,8	37,5	33,4	20,1	51,0	15,5	32,5	44,0	
	Группирование по хозяйствам	ООО «Коньячный завод «Темрюк»	Дегустационная оценка									
Срок выдержки												
ГУП «Дербентский коньячный комбинат»		Дегустационная оценка			0,86	0,83			0,62			
		Срок выдержки			0,68	0,70						
ЗАО «Новокубанское»		Дегустационная оценка			0,61			0,71				
		Срок выдержки						0,67			0,78	
ЗАО «Прасковейское»		Дегустационная оценка			0,60					0,81		
		Срок выдержки			0,77	0,72				0,82		
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		45,0	58,5	66,0	50,7	31,1	43,12	29,7	25,0	28,7	50,4	

В результате анализа данных статобработки по российским *коньякам* (Таблица 24) было выявлено наличие корреляции между хозяйством-изготовителем и концентрацией галловой кислоты (0,71), концентрацией дубильных веществ (0,86) и уровнем pH (0,86). То есть, российские коньяки, выработанные в разных хозяйствах (из перечня анализируемых в данной работе хозяйств-изготовителей), отличаются по содержанию дубильных веществ, в том числе галловой кислоты и уровню pH. Данный факт может быть обусловлен особенностями используемой древесины дуба, способами ее предварительной обработки, а также условиями выдержки. Высокий уровень корреляции с категорией продукции установлен по двум фенольным альдегидам (сиреневый альдегид и ванилин) и сумме дубильных веществ. Указанные показатели, согласно результатам статической обработки, также коррелируют с категорией напитка: сиреневый альдегид (0,65), ванилин (0,62) и сумма дубильных веществ (0,74). Таким образом, результаты статобработки подтверждают тот факт, что независимо от уровня дегустационной оценки и хозяйства-изготовителя при наличии данных об уровне концентрации ванилина, сиреневого альдегида и дубильных веществ в исследуемом образце можно судить о категории продукции. При ранжировании всего набора проанализированных коньяков по дегустационной оценке было установлено, что уровень органолептической оценки коньяков так же, как и категория, коррелирует с концентрацией сиреневого альдегида (0,65), ванилина (0,63) и уровнем pH (0,71). Выявленные зависимости подтверждают тот факт, что фенольные альдегиды являются очень значимыми промежуточными соединениями общей схемы деполимеризации лигнина, изменения в их концентрациях наиболее наглядно демонстрируют глубину прохождения процессов при этанолизе и гидролизе лигнина [197].

При группировании данных по категориям было установлено, что в группе трех-пятiletних коньяков соединениями, концентрация которых коррелирует с хозяйством-изготовителем и уровнем дегустационной оценки, являются галловая кислота (0,84 и 0,80 соответственно) и уровень pH (0,88 и 0,69 соответственно).

Таблица 24 - Значения коэффициентов парной корреляции между анализируемыми признаками и доли влияния групповой принадлежности на варьирование признаков (по блоку коньяков)

признак		Синаповый альдегид	Кониферильный альдегид	Сиреневый альдегид	Ванилин	Сиреневая кислота	Ванилиновая кислота	Галловая кислота	Дубильные вещества	рН	
По всему блоку	Хозяйство							0,71	0,86	0,86	
	Категория			0,65	0,62				0,74		
	Дегустационная оценка			0,65	0,63					0,71	
Группирование по категориям	Ординарные	Хозяйство						0,84		0,88	
		Дегустационная оценка						0,80		0,69	
	КВ и КВВК	Хозяйство							0,76		
		Дегустационная оценка									
	КС	Хозяйство			0,76	0,68		0,95			0,66
		Дегустационная оценка									
	ОС	Хозяйство				0,70		0,99		0,78	0,84
		Дегустационная оценка			0,80	0,75			0,76		
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %		41,7	43,1	37,2							
Группирование по уровню дегустационной оценки	8,4-8,6 баллов	Хозяйство					0,66				
		категория									
	8,7-9,5 баллов	Хозяйство						0,73	0,74	0,72	
		категория	0,82								
	9,6-10,0 баллов	Хозяйство				0,65		0,67		0,76	
		категория									
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %				30,2				33,3		51,0	
Группирование по хозяйствам	ООО «Коньячный завод «Гемрюк»	Дегустационная оценка		0,95	0,96	0,78	0,87	0,83	0,83	0,77	0,94
		категория		0,91	0,87	0,64	0,72	0,68	0,76	0,78	0,89
	ГУП «Дербентский коньячный комбинат»	Дегустационная оценка			0,73					0,80	0,74
		категория			0,68	0,64				0,82	0,70
	ЗАО «Прасковейское»	Дегустационная оценка	0,75	0,84	0,86	0,93		0,84			
		категория	0,69	0,89	0,85	0,85		0,77			
Доля влияния групповой принадлежности на варьирование признака, %					35,9			62,5	76,0	87,0	

Полученные данные свидетельствует о том, что коньяки, выработанных из трех-пятилетних дистиллятов, независимо от хозяйства-изготовителя, отличаются по уровню концентрации галловой кислоты и уровню pH.

В группе коньяков категорий KB и KBVK существенный уровень корреляции установлен между содержанием дубильных веществ и хозяйством-изготовителем. В коньяках категории ОС установлен высокий уровень корреляции между хозяйством-изготовителем и содержанием ванилина (0,70), ванилиновой кислоты (0,99), дубильных веществ (0,78), а также уровнем pH (0,84). Кроме того, для коньяков категории ОС характерна тесная взаимосвязь между уровнем дегустационной оценки и концентрациями сиреневого альдегида (0,80), ванилина (0,75) и галловой кислоты (0,76).

Таким образом, можно отметить, что в трех-пятилетних коньяках значения показателей состава экстрагируемых компонентов существенно варьируют, концентрация экстрагируемых компонентов в значительной степени коррелирует с хозяйством-изготовителем. Согласно результатам анализа независимо от вида группирования данных индивидуальные особенности продукции становятся более выраженными по мере повышения категории коньяка. Таким образом, по блоку коньяков в качестве предварительных критериев оценки качества целесообразно выделить сиреневый альдегид, ванилин, галловую кислоту, сумму дубильных веществ и уровень pH [174, 197].

Учитывая тот факт, что процесс деполимеризации лигнина осуществляется последовательно с образованием промежуточных соединений, нами была проведена статистическая обработка экспериментальных данных, направленная на выявление корреляций между концентрациями соединений, входящих в цепочку последовательных окислительных превращений компонентов лигнина. Такой подход позволяет учитывать особенности накопления фенольных соединений в дистилляте в процессе выдержки. В результате проведенной статистической обработки экспериментальных данных было подтверждено наличие корреляции между концентрациями отдельных фенольных альдегидов (ванилина, сиреневого и кониферилового) и кислот (ванилиновой и сиреневой)

как в коньячных дистиллятах, так и в коньяках. Полученные результаты свидетельствуют о том, что фенольные альдегиды и сиреневая кислота накапливаются в коньячных дистиллятах и коньяках независимо от категории (срока выдержки) и хозяйства-изготовителя в определенных соотношениях. Кроме того подтверждено, что в качественных коньячных дистиллятах и коньяках наблюдается корреляция между концентрациями дубильных веществ и галловой кислоты, следовательно галловая кислота накапливается в коньячных дистиллятах при выдержке, находясь в определенном балансе с уровнем концентрации дубильных веществ. По коньячным дистиллятам также установлен существенный уровень корреляции между концентрациями дубильных веществ и общего экстракта. Сводные данные представлены на Рисунке 13.

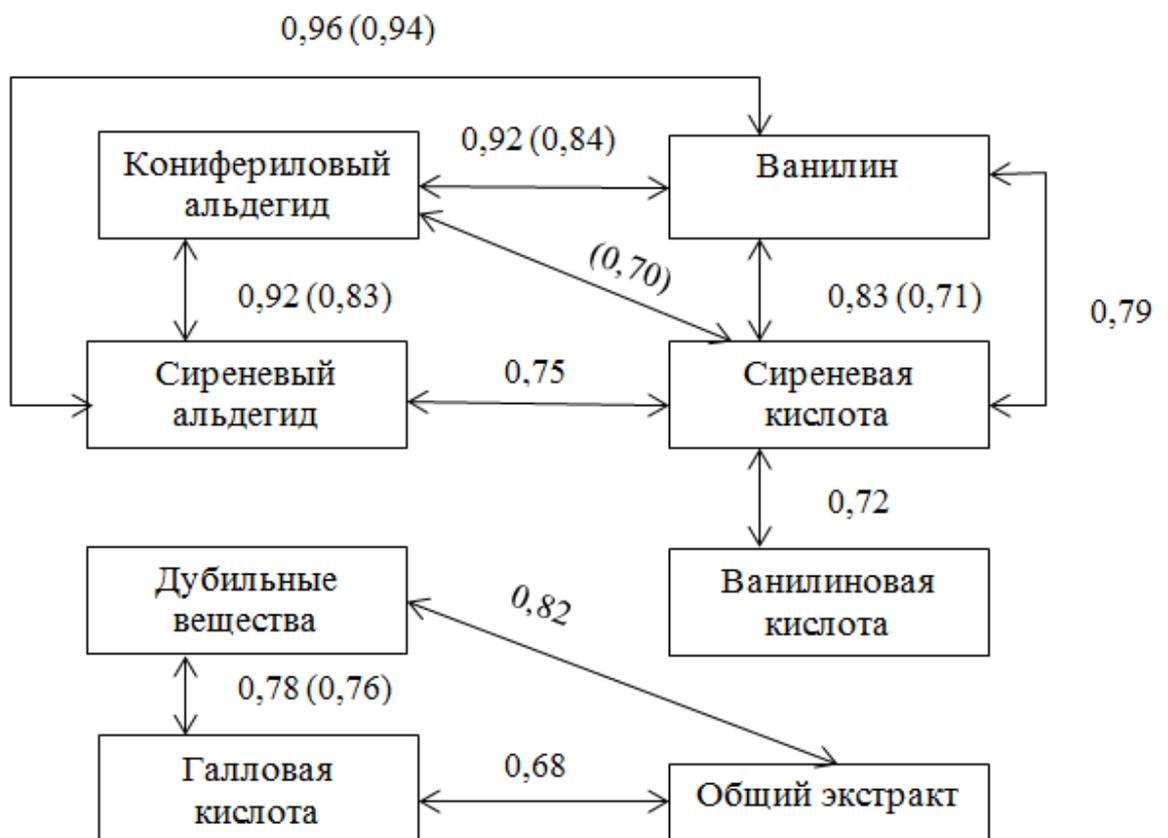


Рисунок 13 – Значения коэффициентов парной корреляции между концентрациями экстрагируемых компонентов в коньячных дистиллятах (русских коньяках)

Таким образом, на основе использования статистического анализа многомерных матриц сопряженных признаков с последующим однофакторным дисперсионным анализом сформирован перечень компонентов состава коньячной продукции (массовые концентрации ацетальдегида, этилацетата; метилацетата; этилкаприлата; изобутанола; изоамилового спирта; 1-бутанола; 2-бутанола; 1-гексанола; уксусной кислоты; масляной кислоты; β -фенилэтанола; сиреневого альдегида; ванилина; дубильных веществ), рассматриваемых в качестве основы для формирования критериев контроля.

Обоснован выбор расчетных критериев контроля качества, базирующихся на анализе соотношений концентраций изобутилового и изоамилового спиртов; метанола и 1-пропанола; этилацетата, ацетальдегида и уксусной кислоты; сиреневого, ванилинового, кониферилового альдегидов, ванилиновой и сиреневой кислот; галловой кислоты и дубильных веществ; дубильных веществ и общего экстракта (в коньячных дистиллятах).

4.3 Оценка влияния доминирующих факторов типичности на варьирование концентраций и соотношение концентраций критериальных летучих примесных и экстрагируемых компонентов

Формирование номенклатуры контролируемых показателей качества коньячной продукции осуществлялось с учетом влияния доминирующих факторов типичности на варьирование значений предлагаемых показателей качества.

Основными ключевыми факторами, оказывающими влияние на формирование состава летучих примесных компонентов, являются вид сырья (в том числе, сорт винограда), условия сбраживания и режимы дистилляции. Высшие спирты коньячных дистиллятов представлены спиртами, переходящими непосредственно из винограда, и высшими спиртами, синтезируемыми вследствие жизнедеятельности дрожжей из сахаров и аминокислот [86, 220, 221].

К спиртам, синтезируемым главным образом в процессе брожения, относят 1-пропанол, изобутанол и изоамиловый спирт (смесь небольшого количества оптически активного амилового спирта брожения 2-метилбутанола-1 и большого количества оптически неактивного амилового спирта брожения 3-метилбутанола-1); метанол, 1-бутанол, 2-бутанол, 1-пентанол и 1-гексанол микроорганизмами не синтезируются, поэтому их целесообразно анализировать с точки зрения оценки качества сырья и технологии производства [9, 25, 266, 268, 302, 462].

Исходя из результатов статистической обработки массива экспериментальных данных такие компоненты состава как ацетальдегид, ацетали, этилацетат, метилацетат, этилкаприлат и жирные кислоты целесообразно рассматривать как критериальные компоненты состава, характеризующие качество используемого сырья с учетом изменений, наблюдающихся при перегонке.

Факторами, влияющими на формирование состава экстрагируемых компонентов коньячной продукции, являются, в первую очередь, способ предварительной обработки дубовой древесины, длительность и условия выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба.

Для уточнения критериев и установления значений показателей контроля качества коньячной продукции нами были проведены исследования динамики изменения концентраций (отдельно по фенольным альдегидам и кислотам) в процессе длительной выдержки в контакте с древесиной дуба в целях выявления тенденций и зависимостей общего характера.

Дополнительно осуществляли анализ соотношений фенольных альдегидов (ванилина, кониферилового, синапового и сиреневого) и соответствующих кислот (ванилиновой и сиреневой), общего экстракта и дубильных веществ, дубильных веществ и галловой кислоты в зависимости от основных факторов, оказывающих влияние на накопление данных компонентов в коньячной продукции.

4.3.1 Влияние агробιοлогическιх и технологическιх факторов на уровень и соотношение концентраций спиртов брожения

Синтез изоамилового и изобутилового спиртов, а также 1-пропанола, происходит главным образом в процессе брожения сусли, в винограде концентрация данных соединений не превышает 1 мг/дм³ [109]. На долю указанных соединений в вине приходится примерно 85-93% от общей суммы всех спиртов, образовавшихся при брожении [109].

Следует учитывать, что формирование состава коньяка (бренди) осуществляется последовательно на всех технологических этапах: при брожении формируется базовый состав исходного материала, направляемого на перегонку; при перегонке осуществляются процессы новообразования ряда летучих компонентов и происходит их концентрирование в результате укрепления дистиллируемой жидкости; при выдержке происходят биохимические и физические процессы, оказывающие определенное влияние на состав и уровень концентрации компонентов летучей фракции коньячных дистиллятов, в том числе высших спиртов [108].

4.3.1.1 Общий анализ. Согласно результатам наших исследований состава летучих примесных компонентов эталонных коньячных дистиллятов и российских коньяков, вырабатываемых в различных географических зонах в условиях разных хозяйств-изготовителей, уровень концентрации 1-пропанола, изобутилового и изоамилового спиртов варьирует в достаточно широких пределах.

Концентрация изобутилового спирта в опытных образцах коньячных дистиллятов идентифицирована в диапазоне от 219,0 до 1369 мг/дм³, концентрация изоамилового спирта - от 1021 до 3810 мг/дм³, концентрация 1-пропанола варьировала в интервале от 172,5 до 745,0 мг/дм³.

В образцах российских коньяков концентрация изобутанола, изоамилола и 1-пропанола составила 100,0-339,7; 384,9-1489; 46,2-435,8 мг/дм³ соответственно.

Согласно результатам статистической обработки концентрации изобутилового и изоамилового спиртов коррелируют на существенном уровне с хозяйством-изготовителем, сроком выдержки (категорией) и уровнем дегустационной оценки. По 1-пропанолу уровень корреляции с анализируемыми признаками оказался ниже статистически значимого ($< 0,6$).

Данные по дифференциации образцов коньячных дистиллятов в зависимости от хозяйства-изготовителя представлены в Таблице 25.

Таблица 25 – Диапазоны концентраций изобутилового и изоамилового спиртов в российских коньячных дистиллятах в разрезе хозяйств-изготовителей

Хозяйство-изготовитель	Изобутиловый спирт, мг/дм ³	Изоамиловый спирт, мг/дм ³
АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат»	175,3-339,7	769,7-1489
ЗАО «Прасковейское»	160,0-234,4	384,9-916,6
ООО «Коньячный завод «Темрюк»	161,9-229,7	397,8-704,2

Установленные зависимости могут быть в первую очередь обусловлены условиями и режимами дистилляции. Согласно данным статобработки концентрация изоамилового и изобутилового спиртов по мере повышения категории российского коньяка изменяется, что может быть связано с процессами, наблюдающимися при выдержке.

Сводные данные по российским коньякам представлены в Таблице 26.

Таблица 26 – Диапазоны концентраций изобутилового и изоамилового спиртов в российских коньяках в зависимости от категории продукции

Категория российского коньяка	Изобутиловый спирт, мг/дм ³	Изоамиловый спирт, мг/дм ³
Трех-пятилетний	21,9-234,0	384,9-912,0
КВ и КВВК	100,0-243,4	397,8-985,4
КС и ОС	189,7-339,7	872,1-1383

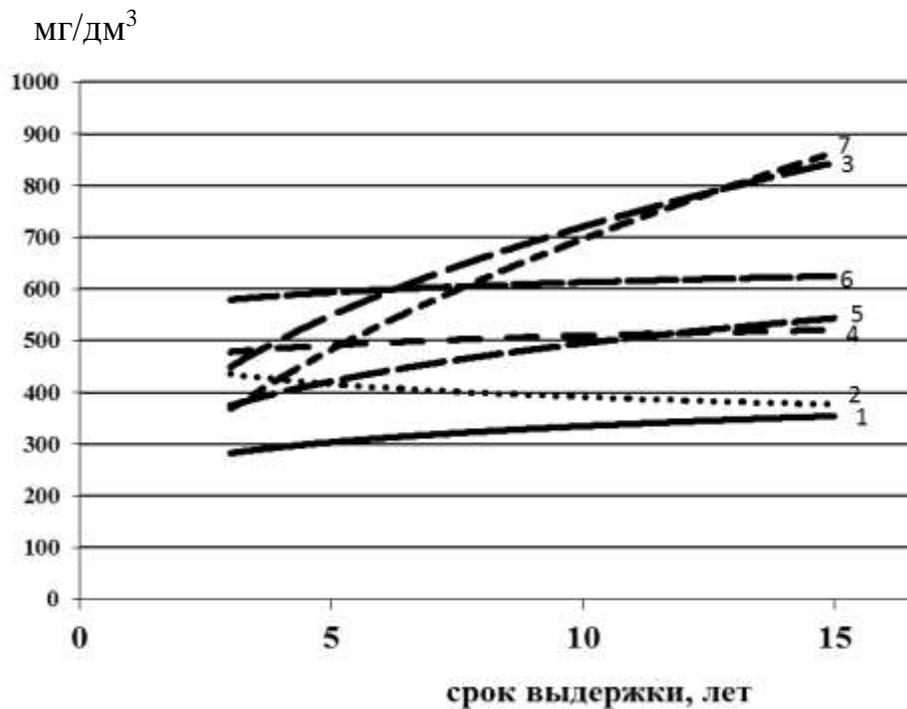
4.3.1.2 Влияние выдержки. При анализе данных по динамике изменения концентрации изобутилового и изоамилового спиртов в процессе выдержки коньячных дистиллятов выявлена общая тенденция повышения концентрации высших спиртов с увеличением срока выдержки дистиллятов в контакте с древесиной дуба.

Наиболее наглядно это демонстрируется на примере коньячных дистиллятов, выработанных в регионе Ла Манча (Испания) и в Крыму (Рисунок14). Для дистиллятов, выработанных в данных регионах, характерно интенсивное увеличение концентрации изоамилового спирта в период первых 10 лет выдержки, что может быть обусловлено особенностями применяемых режимов выдержки, когда повышение концентрации происходит в результате концентрирования вследствие значительного испарения этилового спирта.

Экспериментально установлено, что в дистиллятах ЗАО «Новокубанское» в период первых 15 лет выдержки концентрация анализируемых спиртов почти не изменялась, тогда как в группе дистиллятов со сроком выдержки от 20 до 40 лет зафиксирована динамика повышения концентрации изоамилового и изобутилового спиртов по мере увеличения длительности контакта коньячных дистиллятов с древесиной дуба.

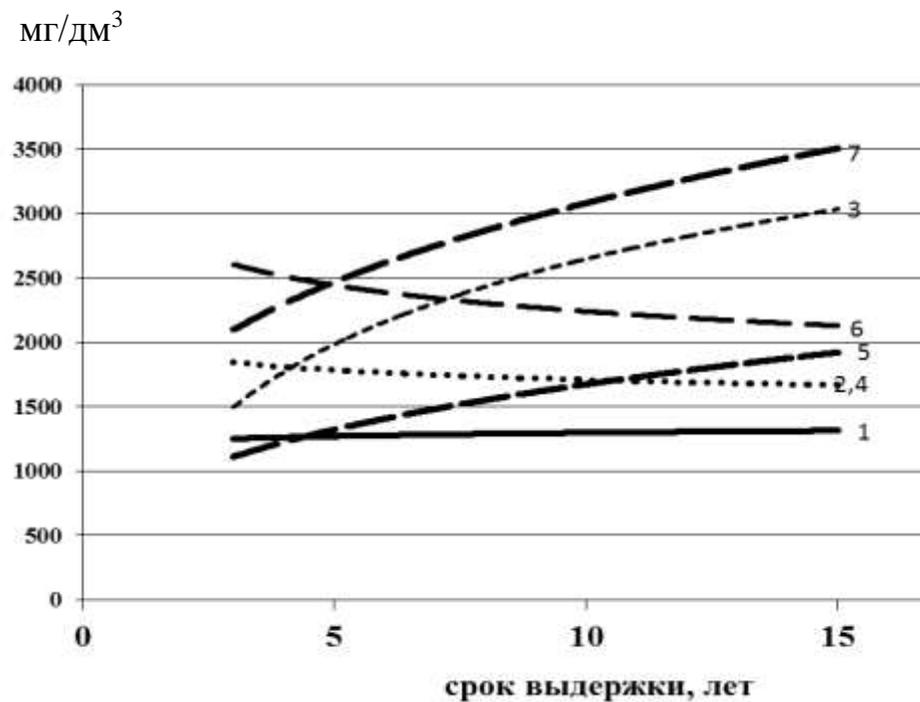
Самый низкий уровень концентрации изобутилового и изоамилового спиртов (независимо от срока выдержки) был установлен в дистиллятах ЗАО «Новокубанское», АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат» и в дистиллятах, выработанных в Департаменте Шаранта (Франция). /то может быть обусловлено особенностями применяемой технологии перегонки.

Полученные результаты позволяют рассматривать изобутиловый и изоамиловый спирты по отдельности как существенные источники информации о качестве продукции.



а) Изобутиловый спирт

1. Западная часть Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское»)
2. Каспийское побережье Кавказа (ОАО «Дербентский коньячный комбинат»)
3. Центральная часть Пиренейского полуострова (регион Ла Манча, Испания)
4. Департамент Шаранта (Франция)
5. Юго-западное побережье Каспийского моря (Восточная часть Южного Кавказа, Азербайджан)
6. Северо-восток Армянского нагорья (Южный Кавказ, Армения, «Араратский винзавод»)
7. Восточное побережье полуострова Крым (ТОД «Коньячный Дом Коктебель»)



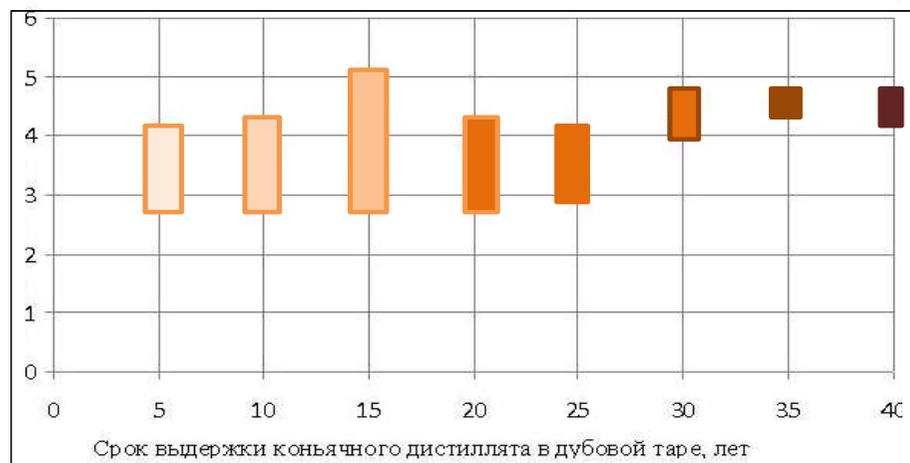
б) Изоамиловый спирт

Рисунок 14 - Динамика изменения концентрации изобутилового и изоамилового спиртов в процессе выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба

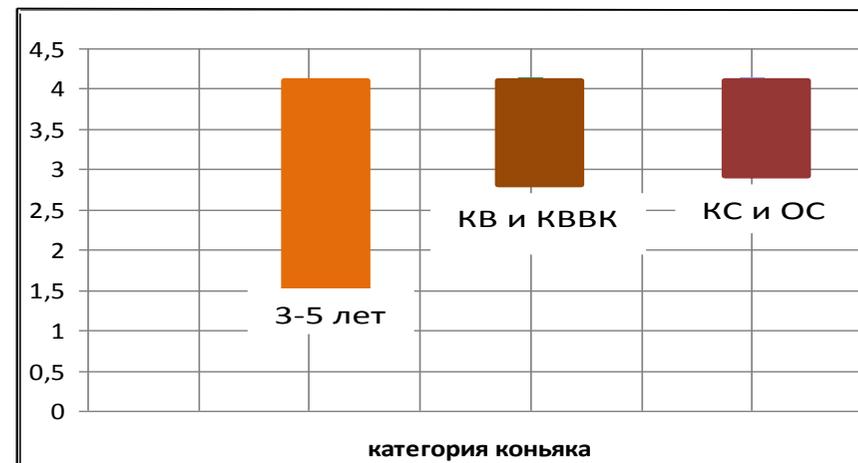
4.3.1.3 Анализ соотношения концентраций изоамилового и изобутилового спиртов. Наличие корреляции между концентрациями изоамилового и изобутилового спиртов в коньячных дистиллятах и российских коньяках (0,96 и 0,93 соответственно), установленное по результатам статистической обработки, подтверждает целесообразность введения дополнительного расчетного показателя контроля качества на основе соотношения данных спиртов. Следует отметить, что корреляция между концентрациями данных спиртов и концентрацией 1-пропанола, который также интенсивно синтезируется в процессе брожения, составляет менее 0,2 (статистически незначимый уровень). Это свидетельствует о том, что в качественных коньячных дистиллятах изобутиловый и изоамиловый спирты содержатся в определенных соотношениях, тогда как по 1-пропанолу наблюдается значительный разброс данных по соотношению его концентрации с концентрациями изобутилового и изоамилового спиртов.

Согласно полученным данным значения показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт в эталонных коньячных дистиллятах и коньяках варьировали в диапазоне от 2,5 до 5,5; доля образцов со значением данного показателя ниже 3,0 составила менее 3 %. Установлено, что с увеличением срока выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба наблюдалось некоторое повышение нижнего предела границы диапазона, значения показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт в очень старых дистиллятах установлены на уровне 4,0-5,0 (Рисунок 15а).

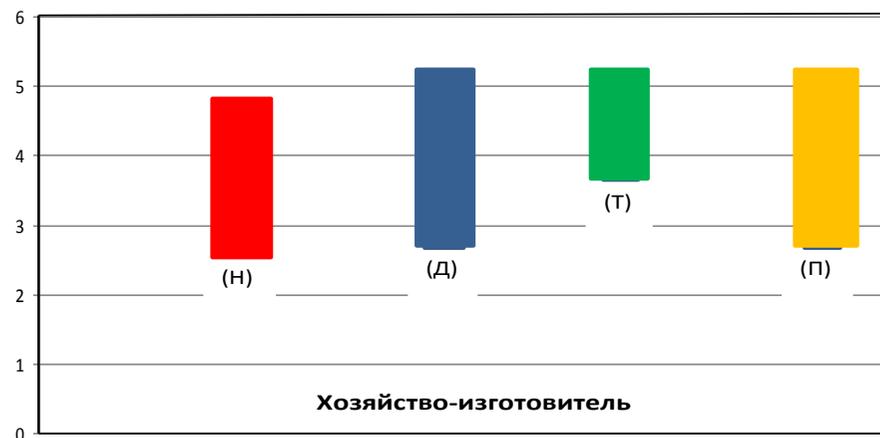
При анализе данного показателя в разрезе хозяйств-изготовителей установлено, что самый узкий диапазон значений с нижней границей более 3,0 характерен для дистиллятов ООО «Коньячный завод «Темрюк», для коньячных дистиллятов других исследуемых хозяйств интервал составил 2,5-5,0 (Рисунок 15в). Для 96 % проанализированных образцов коньячных дистиллятов, вырабатываемых на территории РФ, характерным являлся диапазон 3,0-5,0. При анализе диапазонов варьирования значений показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт в российских коньяках установлено, что в целом



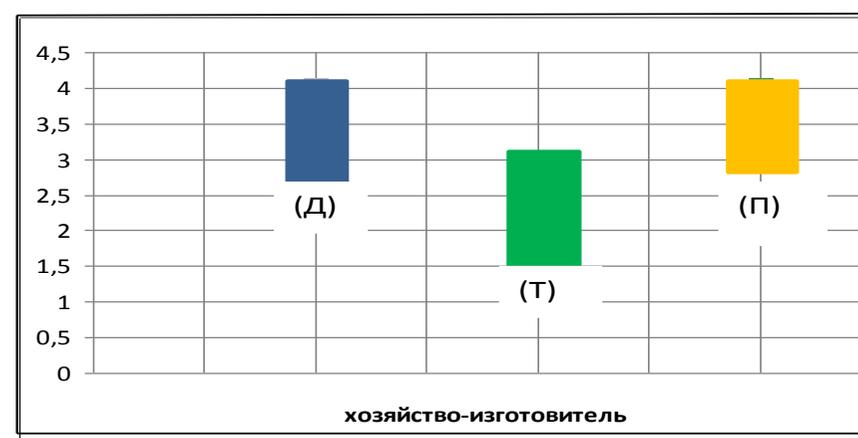
а)



б)



в)



г)

(Н) – ЗАО «Новокубанское»; (Д) – ГУП «Дербентский коньячный комбинат»;
 (Т) – ООО «Коньячный завод «Темрюк»; (П) – ЗАО «Прасковейское»

Рисунок 15 – Диапазоны варьирования значений соотношения изоамиловый спирт/изобутиловый спирт в коньячной продукции в зависимости от срока выдержки коньячных дистиллятов (а), категории коньяка (б), хозяйства-изготовителя коньячного дистиллята (в), хозяйства-изготовителя коньяка (г)

характерным является интервал 2,5-4,0 (Рисунки 15б и 15г); доля образцов со значением данного показателя ниже 2,0 составила менее 1 %.

При анализе полученных экспериментальных данных по коньячным дистиллятам, выработанным за пределами РФ, установлено, что значения показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт находились на уровне 2,0-4,0 в дистиллятах из провинции Ла Манча (Испания); 3,0-4,6 в дистиллятах из Департамента Шаранта (Франция); 3,5-3,8 в дистиллятах, выработанных в Азербайджане; 2,5-4,5 в дистиллятах, выработанных в Армении. Таким образом, согласно результатам анализа данных о составе высших спиртов в коньячных дистиллятах и коньяках (бренди) для эталонной продукции типичным является диапазон значений показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт в интервале от 2,0 до 5,5 включительно. Следовательно, концентрация изоамилового спирта в высококачественных коньячных дистиллятах (молодых и выдержанных) и коньяках превышает концентрацию изобутанола как минимум в 2 раза. Такая зависимость была характерна для всех исследованных российских коньяков, а так же для коньячных дистиллятов (молодых и выдержанных), выработанных, как в условиях производства разных географических зон, так и в условиях микровиноделия ФГБНУ СКЗНИИСиВ.

Полученные нами данные согласуются с результатами исследований зарубежных ученых, направленных на изучение химического состава бренди из винограда, вырабатываемых в разных странах мира [487]. Кроме того, анализ данных, представленных в научной литературе разными исследователями, позволяет заключить, что концентрация изоамилового спирта существенно превышает концентрацию изобутилового спирта в дистиллятах из сливы [381, 480]; яблок, груши [329]; в дистиллятах из виноградной выжимки (граппа и орухо) [334]; в бурбоне (Bourbon whiskey), арманьяке (Armagnac), коньяке (Cognac), бренди французских, германских и испанских [405]; в роме, ирландском виски (Irish whiskey), бренди болгарских, калифорнийских, чилийских, египетских, румынских, итальянских, венгерских, российских [487]. Тем не менее, в научной литературе также представлены данные, анализ

которых показывает, что в некоторых образцах шотландского (Scotch whisky) и канадского виски (Canadian whiskey) уровень концентрации изоамилового и изобутилового спиртов находится примерно на одинаковом уровне, а в ряде образцов концентрация изобутанола превышает уровень концентрации изоамилового спирта [405, 487]. Такое значительное варьирование соотношения концентраций изоамиловый спирт/изобутиловый спирт в различных дистиллятах не может быть обусловлено изменениями, происходящими при выдержке, так как даже длительная выдержка (в течение 40 лет) по нашим данным не оказывает существенного влияния на изменение соотношения концентраций изоамилового и изобутилового спиртов.

Тот факт, что изоамиловый спирт представляет собой микропримесь, синтезируемую дрожжами в наибольшем количестве в процессе брожения, независимо от вида используемого сырья [302], с варьированием концентрации в достаточно широких пределах (от 40 до 70 % от всей суммы высших спиртов) [302], так же позволяет предположить, что вид используемого сырья не должен оказывать существенного влияния на соотношение анализируемых спиртов. Тогда как условия брожения и особенности последующей дистилляции могут являться значимыми факторами, оказывающими влияние на формирование примесного состава и соотношение концентраций летучих компонентов в получаемых молодых дистиллятах [181].

4.3.1.4 Влияние сырья. Возможность влияния первичного сырья на значения соотношения изоамиловый спирт/изобутиловый спирт в вырабатываемых дистиллятах опровергается данными, представленными Грязновым В.П. По данным В.П. Грязнова соотношение концентраций 1-пропанол : изобутиловый спирт : изоамиловый спирт в спирте-сырце, полученном из зернового сырья нормального качества, находилось в пределах 5,3:19,6:74,7; тогда как для дефектного сырья это соотношение составляло 30,4:29:40,3 [70]. По мнению В.П. Грязнова соотношение высших спиртов может

изменяться в сторону увеличения доли 1-пропанола и изобутилового спиртов в спирте-сырце в случаях использования дефектного сырья [70].

Нами были получены опытные образцы бражки из здорового зернового сырья (ячмень и пшеница) с применением современных универсальных штаммов дрожжей вида *Saccharomyces cerevisiae*: Франс Суперстарт (ООО «Юнайтед Бевериджис Груп», Франция) и Oenoform C2 ("Erbsloeh Geisenheim AG", Германия). Согласно полученным результатам соотношение концентраций изоамиловый спирт/изобутиловый спирт в образцах браги, выработанной из соложенного и несоложенного здорового ячменя, а также в образцах браги, выработанной из здоровой пшеницы, составило 3,5 и более (Таблица 27). Такие данные свидетельствуют о том, что сырье (зерновое) не является фактором, оказывающим влияние на соотношение спиртов брожения [181].

Таблица 27 - Значения показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт в бражке из зернового сырья

Вид сырья	Изоамиловый спирт/изобутиловый спирт	
	Франс Суперстарт	Oenoform C2
Ячмень (несоложенный)	4,3	3,9
Ячменный солод (пивоваренный)	3,8	3,7
Пшеница	3,5	3,5

4.3.1.5 Влияние условий брожения. Известно, что условия брожения оказывают существенное влияние на накопление высших спиртов в бродящей среде [2].

Согласно результатам наших многолетних наблюдений уровень концентраций 1-пропанола, изобутилового и изоамилового спиртов в столовых виноматериалах (коньячных) существенно варьирует. Значение при этом имеют состав и рН бродящей среды, температура, степень аэрации и раса используемых дрожжей [220].

Следует учитывать тот факт, что влияние разных факторов на биосинтез высших спиртов носит комплексный характер. Влияние температуры главным

образом сказывается на одновременном накоплении обоих анализируемых соединений [220]. Смещение равновесия в сторону увеличения концентрации изобутилового спирта может наблюдаться по данным И.Я. Веселова и И.М. Грачевой при повышении температуры брожения до 30°C главным образом за счет снижения концентрации изоамилового спирта [27].

Исследованиями А.К. Родопуло и др. [219] показано, что наибольшее количество высших спиртов образуется при средней интенсивности аэрации, но при этом не наблюдается ощутимого изменения соотношения концентраций изобутилового и изоамилового спиртов. Избыток кислорода может способствовать как повышению концентрации изобутилового спирта, так и изоамилового спирта [220].

Имеются данные, что при анаэробных условиях показатель изоамиловый спирт/изобутиловый спирт может снижаться по причине увеличения концентрации изобутанола [25].

Согласно результатам наших многолетних исследований состава столовых виноматериалов, выработанных с использованием разных штаммов дрожжей в анаэробных условиях, и с применением аэрации бродящего сусла, массовая концентрация изобутанола в столовых виноматериалах варьировала в достаточно широком диапазоне: от 12,5 до от 107,3 мг/дм³; массовая концентрация изоамилового спирта варьировала в диапазоне от 76,6 до 306,8 мг/дм³ [170].

Концентрация изоамилового спирта независимо от условий (анаэробные или аэробные) всегда превышала концентрацию изобутанола, а значения показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт составляли 2,0-6,0 независимо от используемого сорта винограда и условий брожения.

Сводные данные по уровню концентрации спиртов брожения в столовых виноматериалах, выработанных с использованием разных штаммов дрожжей в анаэробных условиях и с применением аэрации, представлены в Таблице 28.

Таблица 28 – Сводные данные по уровню концентрации спиртов брожения в столовых виноматериалах (2007-2014 г.г.)

Наименование компонента	Сорта коньячного направления	Мускатные сорта
1-Пропанол	8,1-45,0	28,2-52,0
Изобутиловый спирт	12,5-107,3	54,0-79,0
Изоамиловый спирт	76,6-266,5	201,2-306,8
Изоамиловый спирт/изобутиловый спирт	2,4-6,4	3,5-5,6

4.3.1.6 *Влияние сорта.* При анализе экспериментальных данных в разрезе используемых сортов винограда установлено, что в виноматериалах из сортов Алиготе, Дунавски Лозур и Бианка значения показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт в среднем составили 5,0-6,0; тогда как в большинстве виноматериалов из сортов Подарок Магарача и Первенец Магарача значения данного показателя находились на уровне 2,0-2,5 (Таблица 29). При анализе показателя изоамиловый спирт/1-пропанол установлено, что этот показатель имел очень широкий диапазон варьирования в виноматериалах - от 4,0 до 25,0. Для виноматериалов из сортов Подарок Магарача и Мускат белый был характерен более высокий уровень концентрации 1-пропанола по сравнению со столовыми виноматериалами, выработанными из других сортов (Таблица 29). Такие зависимости могут быть обусловлены, в том числе, сортовыми особенностями, так как все опытные виноматериалы были выработаны в одинаковых условиях с применением одних и тех же штаммов дрожжей. При анализе полученных данных о составе исследуемых спиртов в молодых коньячных дистиллятах, выработанных из опытных виноматериалов, установлено, что концентрации изобутилового и изоамилового спиртов значительно варьируют в зависимости от объема отбора головной фракции. Тем не менее, значения показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт находились в диапазоне 2,0-6,0; интервал значений показателя изоамиловый спирт/1-пропанол составил 2,0-15,0 (Таблица 30).

Таблица 29 – Уровень концентраций и соотношение спиртов брожения в столовых виноматериалах, мг/дм³

Наименование показателя состава столового виноматериала	Сорт винограда				
	Алиготе	Дунавски Лозур	Бианка	Подарок Магарача	Первенец Магарача
1-Пропанол	12,6-27,4	9,1-11,9	8,1-10,8	39,0-45,0	13,9-31,3
Изобутиловый спирт	12,5-35,4	33,1-44,4	31,1-43,0	29,1-63,0	34,6-107,3
Изоамиловый спирт	76,6-176,5	191,6-215,0	195,6-264,7	77,6-129,6	180,3-266,5
Изоамиловый спирт/ изобутиловый спирт	3,8-6,1	4,0-5,9	5,8-6,3	2,0-4,5	2,0-5,3
Изоамиловый спирт/ 1-пропанол	4,0-6,2	10,0-20,0	20,0-25,0	2,0-3,3	5,8-15,0

Таблица 30 – Уровень концентраций и соотношение спиртов брожения в молодых коньячных дистиллятах, мг/дм³

Наименование показателя состава молодого коньячного дистиллята	Сорт винограда				
	Алиготе	Дунавски Лозур	Бианка	Подарок Магарача	Первенец Магарача
1-Пропанол	176,5-265,9	117,0-168,7	121,1-185,1	215,0-271,4	120,0-347,2
Изобутиловый спирт	131,7-406,5	195,4-807,6	206,6-851,6	184,0-515,6	211,5-959,6
Изоамиловый спирт	930,5-1436	684,0-2100	711,4-2210	556,5-1125	898,2-3100
Изоамиловый спирт/ изобутиловый спирт	2,5-6,0	2,5-4,5	2,5-4,5	2,0-4,0	2,5-4,5
Изоамиловый спирт/ 1-пропанол	3,5-7,0	4,0-12,5	3,8-15,0	2,0-5,0	2,5-9,0

4.3.1.7 Влияние дрожжей. На образование вторичных продуктов брожения огромное влияние оказывает тип используемых дрожжей. Известно, что виноградное сусло способно забраживать самопроизвольно на своей природной микрофлоре [25], которая представлена различными микроорганизмами: мицелиальные грибы, дрожжи, неспоровые и споровые бактерии, актиномицеты и микобактерии [90], однако естественная кислотность виноградного сусла (рН 2,7-3,8) благоприятна только для размножения дрожжей и мицелиальных грибов [25]. В виноделии используют в основном дрожжи семейства *Saccharomycetaceae* рода *Saccharomyces*, из них производственное значение имеют 7 видов (по систематике В.И. Кудрявцева) [25]. Как правило, используют расы и штаммы следующих видов дрожжей: *Saccharomyces vini* (*S. Ellipsoideus*), *Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces oviformis* (*S. Bayanus*). Кроме того также используют дрожжи - межвидовые гибриды, получаемые путем скрещивания рас различных видов одного рода. Спонтанное брожение виноградного сусла обычно происходит на дрожжах вида *Saccharomyces vini*, как наиболее приспособленных [25], согласно данным исследований ведущих ученых именно дрожжи вида *Saccharomyces vini* имеют наибольшую долю в составе микрофлоры ягод винограда [8, 260, 344, 496]. Наряду с жидкими разводками дрожжей используются активные сухие дрожжи, имеющие ряд преимуществ, в том числе и гарантированное осуществление процесса брожения на чистой культуре дрожжей и получение качественной стандартной продукции.

Исходя из того, что различные штаммы дрожжей, выделяемые по физиологическим признакам, различаются по способности к образованию ароматических продуктов, в том числе высших спиртов, нами были систематизированы данные по составу столовых (коньячных) виноматериалов, выработанных в период сезонов виноделия 2007-2013 г.г. из винограда разных сортов коньячного направления с применением дрожжей рода *Saccharomyces* в производственных условиях. Сводные данные приведены в Таблице 31.

Таблица 31 – Сводные данные по составу высших спиртов в столовых (коньячных) виноматериалах, выработанных в производственных условиях в период сезонов виноделия 2007-2013 г.г.

Показатель состава, мг/дм ³	Вид дрожжей рода <i>Saccharomyces</i> , используемый для сбраживания сусла		
	<i>Saccharomyces vini</i>	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	<i>Saccharomyces oviformis</i>
1-Пропанол	9,9-26,0	12,1-25,3	6,5-24,3
Изобутиловый спирт	24,9-32,1	16,1-36,5	12,0-35,0
1-Бутанол	0,5-2,2	0,6-3,0	0,4-2,1
Изоамиловый спирт	50,4-176,5	96,9-143,7	56,2-134,8
1-Гексанол	0,2-4,7	2,1-5,6	0,4-7,8
β-Фенилэтанол	9,1-18,9	12,1-28,5	5,0-21,0
Изоамиловый спирт/ изобутиловый спирт	2,0-5,5	3,5-6,1	3,2-5,8

Согласно полученным данным вид дрожжей главным образом оказывает влияние на накопление этилацетата при одинаковом уровне сульфитации, но соотношение концентраций отдельных представителей группы высших спиртов находится примерно на одном уровне вне зависимости от используемого вида дрожжей.

Для определения степени влияния современных штаммов дрожжей на биосинтез высших спиртов, нами были проведены исследования, направленные на установление зависимостей между типом используемых дрожжей и уровнем концентрации высших спиртов в коньячных виноматериалах и дистиллятах. Эксперименты проводили на сусле (купаж), полученном путем переработки смеси сортов винограда Алиготе и Рислинг Рейнский «по-белому» способу. Брожение сусла осуществляли согласно установленным правилам с применением современных штаммов дрожжей видов *Saccharomyces cerevisiae*,

Saccharomyces oviformis, *Saccharomyces vini* и спонтанной микрофлоры в анаэробных условиях, как наиболее способствующих повышенному накоплению изобутилового спирта. Данные по используемым дрожжам представлены в Таблице 32.

Таблица 32 – Подбор дрожжей для целей эксперимента

Вариант	Марка дрожжей, производитель
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	
B1	X5 Zymaflor BLANC (LAFFORT, Франция)
B2	X 16 Zymaflor BLANC (LAFFORT, Франция)
B4	ЮС Prestige (Институт Энологии Шампани (Франция)
B5	Actiflore cerevisiae (LAFFORT, Франция)
B7	Франс Суперстарт (ООО «Юнайтед Бевериджис Групп», Франция)
B8	Oenoform C2 ("Erbsloeh Geisenheim AG", Германия)
<i>Saccharomyces oviformis</i>	
B6	Sac. Bayanus (Институт Энологии Шампани (Франция) <i>Saccharomyces vini</i>
<i>Saccharomyces vini</i>	
B9	Жидкая разводка расы Шампанская 7-10 С
B10	Спонтанная микрофлора

Дистилляцию выработанных столовых виноматериалов осуществляли на аппаратах двойной сгонки шарантского типа с вместимостью нагревательного куба 20 и 80 дм³. Объемная доля этилового спирта в спирте-сырце составляла 30-32 %. Головную фракцию отбирали в количестве 2 и 3% от содержания безводного спирта в навалке; отбор коньячного дистиллята прекращали при объемной доле этилового спирта в дистилляте 40 и 50%. Сводные данные по составу высших спиртов в опытных образцах столовых виноматериалов и молодых коньячных дистиллятов, выработанных в условиях микровиноделия, представлены в Таблице 33.

Полученные в ходе эксперимента данные свидетельствуют о том, что в зависимости от используемого штамма дрожжей уровень концентрации отдельных соединений высших спиртов изменяется. Концентрация

изобутилового спирта варьировала в диапазоне 12,0-35,4 мг/дм³, концентрация изоамилового спирта составила от 76,6 до 176,5 мг/дм³ [170].

Таблица 33 - Данные по составу высших спиртов в опытных образцах столовых виноматериалов и молодых коньячных дистиллятов, выработанных в условиях микровиноделия

Компонент, мг/дм ³	Столовые (коньячные) виноматериалы	Коньячные дистилляты молодые
1-Пропанол	8,9-16,4	176,5-259,6
2-Пропанол	Менее 0,1-5,4	Менее 0,1-11,1
Изобутиловый спирт	12,0-35,4	130,0-306,5
1-Бутанол	Менее 0,1-2,6	3,3-9,1
Изоамиловый спирт	76,6-176,5	930,0-1436
1-Гексанол	0,1-4,2	7,0-59,0
β-фенилэтанол	3,9-22,0	2,9-11,1

Экспериментально установлено, что наибольшее количество высших спиртов синтезировалось дрожжами видов *Sac. Bayanus*; при использовании разных штаммов дрожжей вида *Sac. Cerevisiae* наблюдалось снижение концентрации высших спиртов, в особенности изоамилового, однако это не оказало существенного влияния на соотношение концентраций изоамилового и изобутилового спиртов (Рисунок 16). Самый низкий уровень концентрации высших спиртов был установлен в образце, полученном с использованием универсального спиртоустойчивого штамма Франс Суперстарт. Следует отметить также более низкий (по сравнению с вариантами, полученными с использованием дрожжей видов *Sac. Bayanus* и *Sac. Cerevisiae*) уровень концентрации высших спиртов в виноматериалах, выработанных с применением дрожжей *Oenoform C2*, жидкой разводки расы Шампанская 7-10 С, а также при брожении на спонтанной микрофлоре.

Основываясь на полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что все использованные в эксперименте штаммы дрожжей

способствовали биосинтезу β -фенилэтанола, за исключением жидкой разводки расы Шампанская 7-10С: уровень концентрации β -фенилэтанола после завершения спиртового брожения практически не изменился.

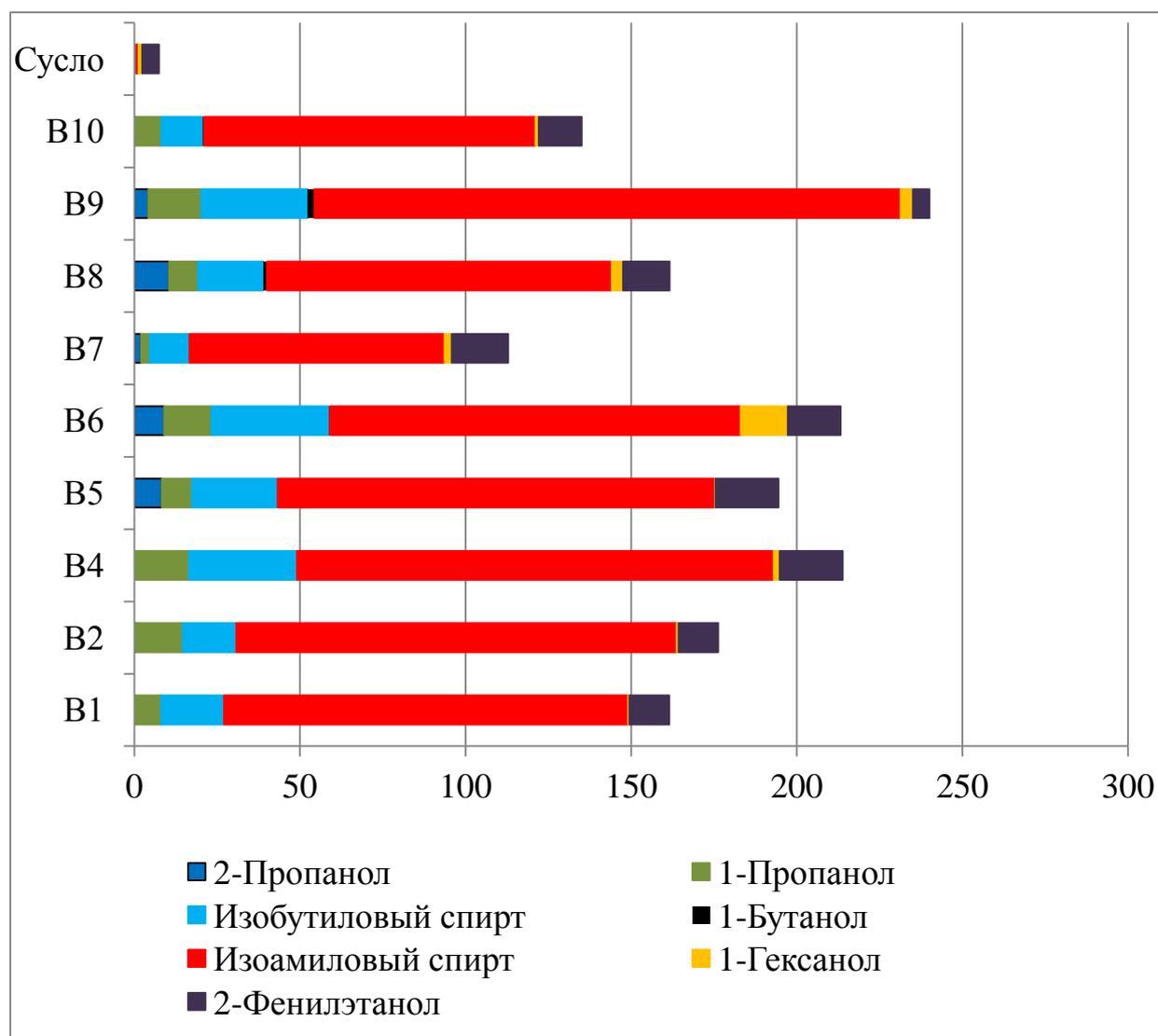


Рисунок 16 - Состав высших спиртов опытных образцов столовых виноматериалов, мг/дм³

Таким образом, экспериментально установлено, что вид используемых дрожжей оказывает в целом влияние на уровень концентрации отдельных спиртов, однако концентрация изоамилового спирта во всех случаях независимо от используемого штамма дрожжей в несколько раз превышала уровень

концентрации изобутанола, значения показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт в опытных виноматериалах составили от 4,4 до 8,3. Такая зависимость была характерна и для других полупродуктов технологической схемы производства коньячного дистиллята, вырабатываемого способом двойной дистилляции (Таблица 34).

Таблица 34 – Диапазон варьирования показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт в опытных образцах

Штамм дрожжей	Столовый виноматериал	Спирт-сырец	Головная фракция	Коньячный дистиллят
X5 Zymaflor BLANC	6,4	8,1	6,7	8,6
X 16 Zymaflor BLANC	8,3	7,3	5,8	7,4
IOC Prestige	4,5	7,4	5,2	7,7
Actiflore cerevisiae	5,1	6,7	4,7	6,9
Sac. Bayanus	4,4	6,0	4,2	6,3
Франс Суперстарт	6,4	6,6	4,6	6,8
Oenoform C2	5,2	5,9	4,1	5,9
жидкая разводка расы Шампанская 7-10 С	4,5	6,0	5,7	7,1
Спонтанная микрофлора	7,7	6,5	4,3	6,7

4.3.1.8 Влияние аминокислот. Исходя из того, что прямым источником образования высших спиртов помимо сахаров являются аминокислоты, на уровень концентрации отдельных компонентов высших спиртов существенное влияние может оказывать уровень концентрации определенных аминокислот [25, 87, 492]. В зрелом винограде аминокислот содержится 30-60% к общему количеству азотистых веществ, при брожении аминокислоты активно участвуют в метаболических процессах [25, 109]. Высшие спирты имеют наибольшее значение среди продуктов метаболического разложения аминокислот [462]. В настоящее время известны несколько способов образования высших спиртов из аминокислот: первый – путем декарбоксилирования аминокислоты с

получением амина, с последующим дезаминированием и гидратированием с образованием соответствующего спирта; второй – путем окислительного дезаминирования аминокислоты с последующим декарбоксилированием полученной оксикислоты и восстановлением соответствующего альдегида до спирта (Ф. Эрлих); согласно мнению О. Нейбауэра и К. Фромхерца, промежуточным продуктом окислительного дезаминирования является не окси-, а кетокислота, которая подвергается декарбоксилированию с образованием альдегида и спирта [87, 220, 221]. Однако следует учитывать, что типы биосинтеза высших спиртов основаны на общих механизмах, которые могут быть реализованы без участия аминокислот: через кетоновые кислоты, образующиеся в результате углеводного метаболизма [87, 220, 221, 462]. Этим объясняется отсутствие баланса между количеством ассимилируемых дрожжами аминокислот и уровнем концентрации образующихся высших спиртов. Аминокислоты играют колоссальную роль при формировании состава высших спиртов, согласно данным Н.М. Сисакяна и Н.Г. Саришвили некоторые аминокислоты могут выступать не только в качестве прямого источника высших спиртов, но и в качестве катализаторов при образовании высших спиртов из сахара [247]. Поэтому факторы, способные оказать влияние на изменение аминокислотного состава сырья, косвенно могут влиять на состав высших спиртов в виноматериале и их соотношение.

Влияние на состав аминокислот винограда может осуществляться через используемые удобрения [109]. Учитывая тот факт, что жизненный цикл виноградного растения составляет несколько десятков лет, в течение которых оно поглощает элементы минерального питания из одного и того же небольшого объема почвы и ежегодно формирует значительный хозяйственный и биологический урожай, вопросы удобрения приобретают особое значение [252]. Безусловно, следует учитывать, что характер влияния удобрения во многом зависит как от сорта винограда, так и от исходного состояния почвы и нагрузок. Тем не менее, выявление общего характера влияния различных микроудобрений

вполне возможно. Согласно данным Е.Л. Мнджояна внесение в почву азота и калия оказывает значительное влияние на состав вина и коньячного дистиллята [150]. Установлено, что недостаток бора и марганца способствует повышению концентрации ряда свободных аминокислот в винограде, таких как аланин, валин, глютамин, лейцин и пролин; при недостатке цинка и молибдена общее количество аминокислот снижается, в том числе глютаминовой кислоты, тирозина, фенилаланина и пролина, это обусловлено специфическим действием микроэлементов на реакции синтеза азотистых веществ [109]. Соответственно, внесение ряда микроэлементов, входящих в состав современных микроудобрений, влияет на синтез свободных аминокислот в винограде, что в свою очередь, несомненно, должно сказаться на формировании состава летучей фракции виноматериалов.

С целью установления степени влияния различных современных микроудобрений на изменение состава высших спиртов в коньячной продукции, нами были исследованы опытные образцы коньячных виноматериалов и молодых коньячных дистиллятов, выработанных из комплексостойчивых сортов винограда (Дунавски Лозур, Первенец Магарача и Бианка), выращенных в Таманской зоне Краснодарского края с применением современных микроудобрений Бороплюс, Нитрофоска Солуб, Нитрофоска Фолиар и Фетрилон Комби-1. Фетрилон Комби-1 представляет собой внекорневое удобрение с высоким содержанием железа, используемое для компенсации недостатка микроэлементов в растениях. Нитрофоска Фолиар представляет собой полное азотное удобрение в жидкой форме и является эффективным средством повышения качества и урожайности на стадии вегетативного роста всех культур. Нитрофоска Солуб – концентрированное водорастворимое питательное минеральное вещество, содержащее азот, фосфор и калий, в качестве второстепенных питательных веществ – магний и серу. Бороплюс представляет собой комплекс водорастворимых солей бора. Внесение данных удобрений осуществлялось методом опрыскивания за 10 дней до начала цветения винограда

(третья декада мая) и после окончания цветения (третья декада июня) в условиях ОАО «Голубицкая» Темрюкского района Краснодарского края. Экспериментально установлено, что в сусле из сорта Первенец Магарача содержание β -фенилаланина по сравнению с контролем уменьшилось почти в два раза при использовании Бороплюс, Нитрофоски Солуб и Нитрофоски Фолиар (Рисунок 17). В данной группе сусел также отмечено снижение концентрации гистидина при использовании Бороплюс и Нитрофоски Фолиар.

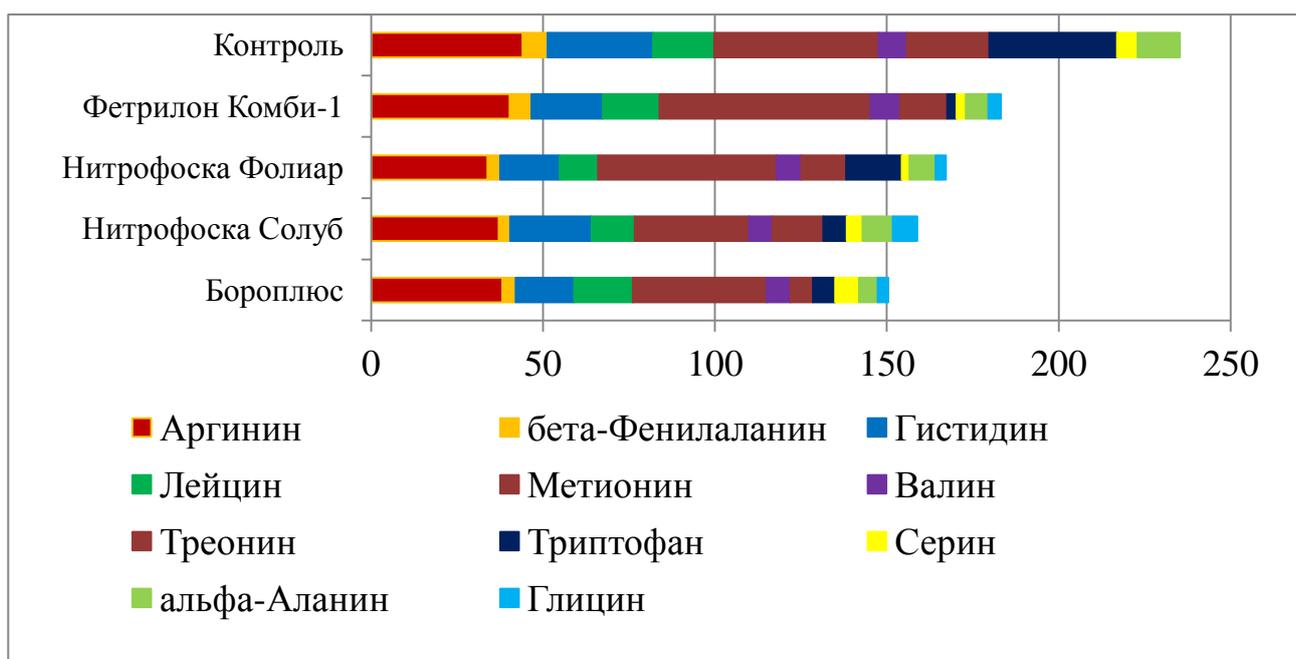


Рисунок 17 - Влияние вида микроудобрения на состав аминокислот сусел (без учета пролина) из сорта Первенец Магарача, мг/дм³

В сусле из Сорта Первенец Магарача отмечено снижение массовой концентрации треонина, триптофана, частично α -аланина и глицина при использовании всех рассматриваемых видов удобрений. На состав и концентрацию свободных аминокислот в суслах из сортов Бианка и Дунавски Лозур вносимые удобрения очевидного влияния не оказали.

При исследовании состава комплексных показателей полученных опытных образцов столовых виноматериалов установлено, что на такие показатели как объемная доля этилового спирта, массовая концентрация титруемых кислот,

состав органических кислот, уровень рН и массовая концентрация летучих кислот внесение анализируемых удобрений влияния не оказало. Выявлено, что вносимые микроудобрения повлияли на содержание следующих отдельных компонентов летучей ароматической фракции: ацетальдегида, фурфурола и этилформиата независимо от используемого сорта винограда. При исследовании состава высших спиртов опытных образцов установлено, что удобрение с высоким содержанием железа не оказало влияния на уровень концентраций высших спиртов в столовых виноматериалах. При использовании азотного удобрения наблюдалось некоторое снижение концентрации 1-пропанола, изобутилового спирта (14-25 %) при неизменном содержании изоамилового спирта. При использовании удобрения на основе водорастворимых питательных минеральных веществ, содержащего азот, фосфор и калий (в качестве второстепенных питательных веществ магний и серу), так же наблюдалось снижение концентрации изобутилового спирта на 8-25% и снижение изоамилового спирта на 5-15 %. При применении удобрения на основе водорастворимых солей бора в виноматериалах наблюдалось некоторое снижение уровня концентрации изобутилового спирта по сравнению с контрольным образцом (на 10-25 %), при этом концентрация изоамилового спирта во всех опытных образцах виноматериалов (независимо от используемого сорта винограда) увеличилась в среднем на 10-20 %. Данные исследований представлены в Таблице 35.

Полученные результаты могут быть обусловлены тем, что вещества, вносимые вместе с удобрением, оказывают влияние на синтез свободных аминокислот в винограде, в результате чего происходит изменение соотношений концентраций между высшими спиртами в столовых виноматериалах. Однако такое влияние было не существенным и не приводило к наглядным изменениям концентраций и соотношений отдельных компонентов группы высших спиртов. В условиях проводимого эксперимента установлено, что во всех опытных образцах значения анализируемого показателя составили более 4,0.

Таблица 35 – Влияние вида микроудобрения на уровень концентраций высших спиртов в столовых (коньячных) виноматериалах, выработанных из разных сортов винограда

Наименование компонента	Массовая концентрация компонента в виноматериале, мг/дм ³														
	Сорт Дунавски Лозур					Сорт Первенец Магарача					Сорт Бианка				
	Бороплюс	Нитрофоска Солуб	Нитрофоска Фолиар	Фетрилон Комби-1	контроль	Бороплюс	Нитрофоска Солуб	Нитрофоска Фолиар	Фетрилон Комби-1	контроль	Бороплюс	Нитрофоска Солуб	Нитрофоска Фолиар	Фетрилон Комби-1	контроль
Метанол	41,8	35,4	28,1	43,0	35,6	28,6	35,1	27,5	26,3	30,2	63,9	54,2	53,2	60,0	53,7
1-Пропанол	9,4	8,3	9,1	10,7	11,9	12,0	15,2	9,3	14,0	13,9	10,8	8,1	8,2	9,9	8,7
Изобутиловый спирт	39,2	31,0	33,1	43,7	44,4	26,8	32,0	25,6	26,7	34,6	29,0	31,1	30,4	40,1	34,5
1-Бутанол	0,7	0,5	0,7	0,7	0,8	0,5	0,8	0,5	0,4	0,4	1,2	1,2	1,2	1,4	1,2
Изоамиловый спирт	210,4	154,6	204,0	200,1	191,6	153,4	173,0	177,0	149,1	180,3	234,7	195,6	211,4	204,0	207,0
1-Пентанол	0,8	1,1	0,6	0,7	0,9	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
1-Гексанол	2,8	2,3	2,4	2,4	2,2	2,2	3,0	2,0	1,7	2,3	2,7	2,2	2,1	2,6	2,8
β-фенилэтанол	30,1	25,6	22,2	28,4	26,1	20,1	25,1	25,6	26,4	26,3	61,7	53,7	60,8	55,7	61,2
Изоамиловый спирт/ изобутиловый спирт	5,4	5,0	6,2	4,6	4,4	5,7	5,4	5,5	5,1	5,1	8,1	6,3	7,0	5,1	5,9

4.3.1.9 *Прямые подкормки аминокислотами.* Исследованиями ряда ученых установлено, что прямое добавление в бродящую среду некоторых аминокислот приводит к повышенному образованию высших спиртов, которое осуществляется неравномерно, в результате чего может измениться соотношение между концентрациями отдельных представителей данной группы соединений [87, 220, 462]. Согласно механизму Ф. Эрлиха, по схеме синтеза отдельных высших спиртов путем декарбоксилирования аминокислоты с образованием амина, с последующим дезаминированием и гидратированием в соответствующий спирт, для увеличения концентрации изобутанола в бродящую среду необходимо внести валин [87, 220, 462] (Рисунок 18).

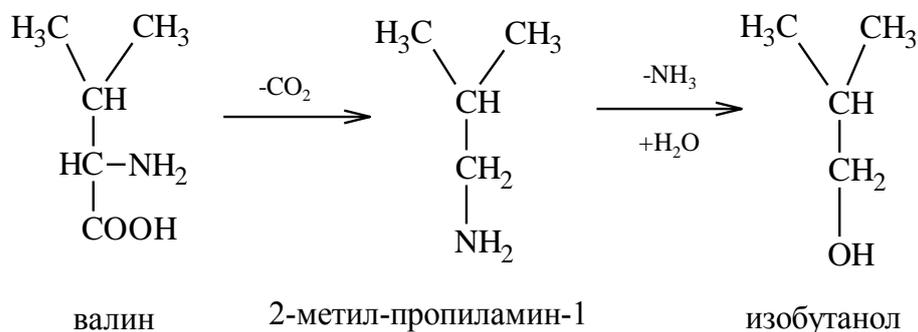


Рисунок 18 – Схема образования изобутанола из валина по механизму, предложенному Ф.Эрлихом

Исследованиями И.М. Грачевой по установлению влияния природы аминокислоты на образование высших спиртов дрожжами *Calsbergensis XI* показано, что при добавлении в сусло валина происходит значительное увеличение концентрации изобутанола [109], что может быть обусловлено образованием изобутилового спирта напрямую из аминокислоты-предшественника. Ранее учеными установлено, что введение в среду α -аланина также способствует синтезу изобутанола [67]. В данном случае изобутиловый спирт может быть синтезирован через пировиноградную кислоту, образующуюся при дезаминировании α -аланина через ацетомолочную кислоту посредством последовательных превращений (Рисунок 19) [220].

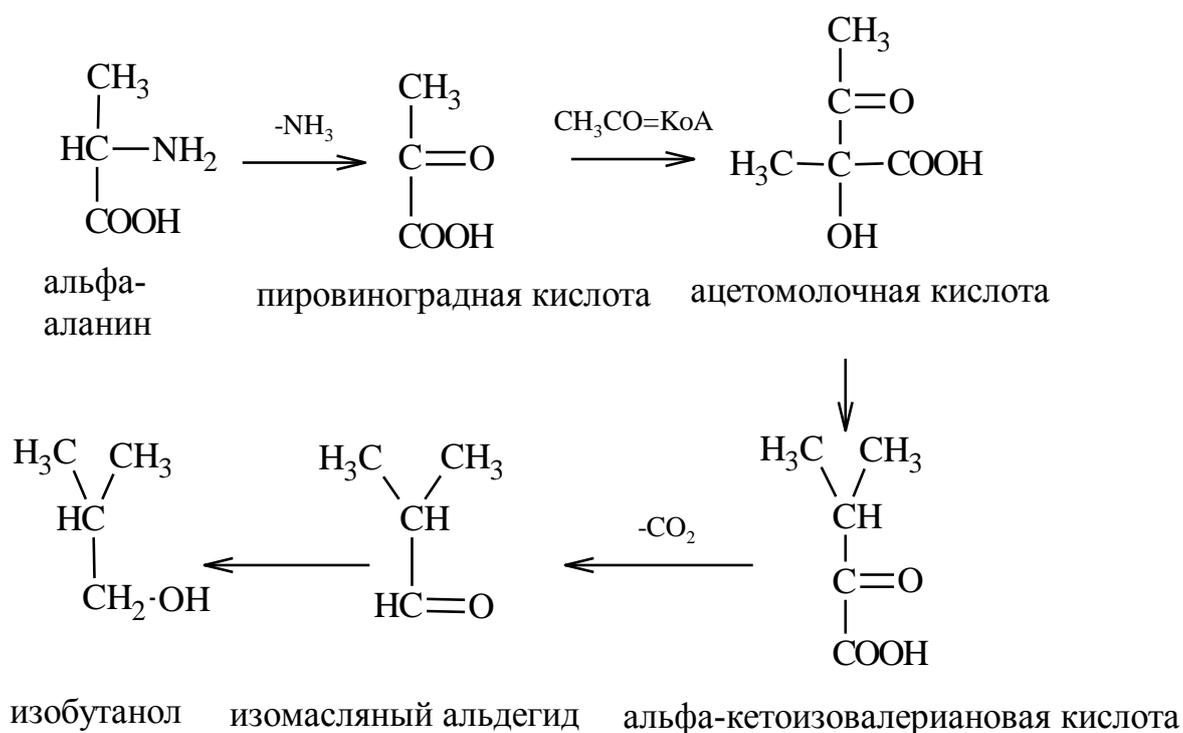


Рисунок 19 – Механизм образования изобутилового спирта из α-аланина через пировиноградную кислоту

Таким образом, путем введения в сусло перед брожением аланина и валина можно влиять на соотношение изоамилового и изобутилового спиртов, в результате чего значения показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт будут уменьшаться за счет прироста концентрации изобутанола в бродящей среде.

В результате проведенных нами исследований, направленных на установление степени влияния по отдельности вводимых α-аланина (α-аминопропионовой кислоты) и валина (α-аминоизовалериановой кислоты) на изменение показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт при сбраживании виноградного сусла дрожжами видов *Saccharomyces cerevisiae* и *Saccharomyces vini*, было выявлено, что при внесении в сусло перед брожением α-аланина, независимо от используемого штамма дрожжей, наблюдается повышение концентрации изобутанола, однако при этом также значительно повышается

концентрация изоамилового спирта. Зависимости между количеством вносимой кислоты и количеством образовавшегося изобутилового и изоамилового спиртов не установлены. При увеличении вносимого количества α -аланина доля образующего изобутанола по сравнению с образующимся изоамилолом повышается, однако даже при внесении α -аланина в количестве 100 мг/дм³ значения показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт находились в интервале 3,2-4,8 (Таблица 36). Параллельное повышение концентрации обоих анализируемых спиртов может быть обусловлено тем, что α -кетовалериановая кислота, из которой в результате декарбоксирирования образуется изомасляный альдегид, восстанавливающийся до изобутанола, может превращаться также в α -кетоизокапроновую кислоту при взаимодействии с ацетил-КоА, из которой при декарбосилировании образуется изовалериановый альдегид, восстанавливающийся до изоамилового спирта [220]. Кроме того, следует учитывать тот факт, что добавление в бродящую среду некоторых аминокислот может приводить к повышенному образованию высших спиртов в результате нарушения белкового и аминокислотного обмена дрожжей, провоцируемого введением несбалансированной аминокислоты, выступающей в данном случае в качестве катализатора [87]. Увеличение концентрации изоамилового спирта при внесении α -аланина может также происходить в результате реакции переаминирования, когда при взаимодействии α -аланина с кетокислотой, имеющей более длинную углеродную цепь, происходит образование новой аминокислоты [87, 220] (Рисунок 20).

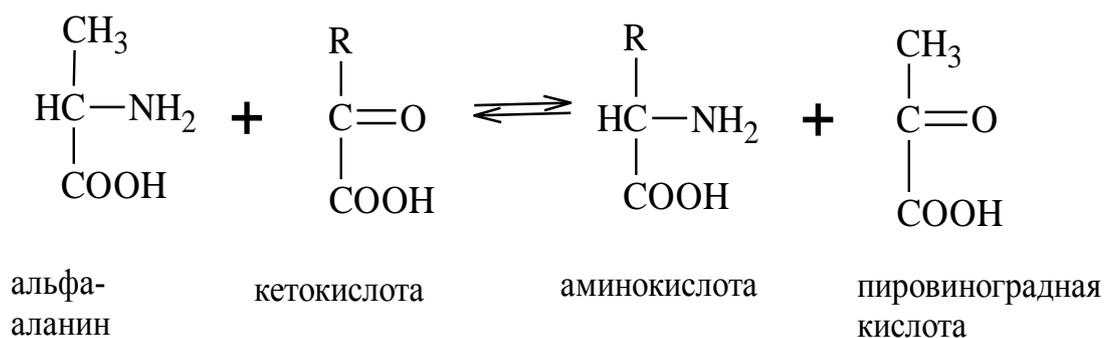


Рисунок 20 – Схема переаминирования

Таблица 36 - Образование высших спиртов дрожжами рода *Saccharomyces*

Массовая концентрация, мг/дм ³	Контроль	С добавлением α-аланина			С добавлением валина		
	Без добавок	+ 10 мг/дм ³	+ 30 мг/дм ³	+ 100 мг/дм ³	+ 10 мг/дм ³	+ 30 мг/дм ³	+ 100 мг/дм ³
Штамм Oenoform C2							
1-Пропанол	10,4	24,3	27,2	32,1	10,4	12,1	12,2
Изобутиловый спирт	19,8	25,9	30,4	45,2	44,5	56,2	82,5
1-Бутанол	1,1	2,6	3,6	3,2	1,1	2,7	2,1
Изоамиловый спирт	104,1	175,2	184,7	215,0	167,7	165,8	168,0
1-Гексанол	3,5	4,3	5,1	4,5	4,9	5,1	5,5
β-фенилэтанол	14,2	12,0	13,2	10,2	10,1	11,3	8,9
Изоамиловый спирт/изобутиловый спирт	5,2	6,8	6,1	4,8	3,8	3,0	2,1
Штамм Actiflore cerevisiae							
1-Пропанол	8,3	10,2	16,7	15,3	8,4	9,1	6,5
Изобутиловый спирт	25,7	28,1	41,1	54,1	58,4	70,1	96,0
1-Бутанол	0,2	0,2	0,8	1,2	0,4	1,1	2,0
Изоамиловый спирт	131,5	153,6	180,2	211,1	170,0	168,1	182,0
1-Гексанол	3,2	3,2	4,9	5,3	2,8	3,1	3,9
β-фенилэтанол	18,7	22,0	21,1	19,1	19,8	22,1	8,5
Изоамиловый спирт/изобутиловый спирт	5,1	5,5	4,4	3,9	2,9	2,4	1,9
Раса Шампанская 7-10 С							
1-Пропанол	4,2	8,6	10,5	9,4	5,2	4,1	6,6
Изобутиловый спирт	24,4	28,0	43,0	60,2	42,1	53,2	89,8
1-Бутанол	2,1	1,8	2,8	3,5	1,5	1,8	0,8
Изоамиловый спирт	110,5	133,6	159,2	190,6	156,5	186,2	200,2
1-Гексанол	3,7	3,8	5,6	5,3	2,2	3,2	1,9
β-фенилэтанол	5,0	12,0	11,2	7,1	16,1	14,1	15,1
Изоамиловый спирт/изобутиловый спирт	4,5	4,8	3,7	3,2	3,7	3,5	2,2

Таким образом, из α -аланина может быть получен валин, а из валина – лейцин, из которого путем гидролитического дезаминирования по механизму Ф. Эрлиха [87, 220] образуется изоамиловый спирт (Рисунок 21).

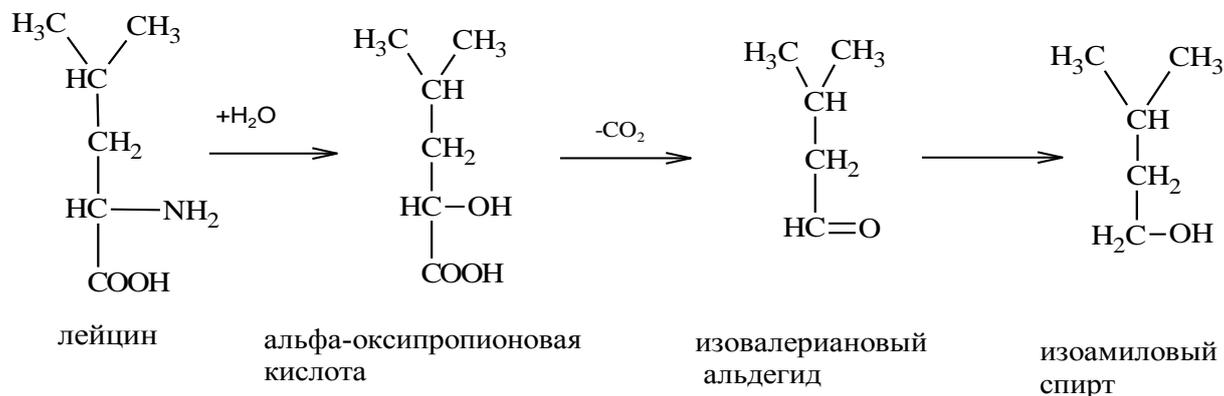


Рисунок 21 – Механизм образования изоамилового спирта из лейцина

Схема синтеза изобутилового и изоамилового спиртов при внесении в сусло перед брожением аланина представлена на Рисунке 22 [171].

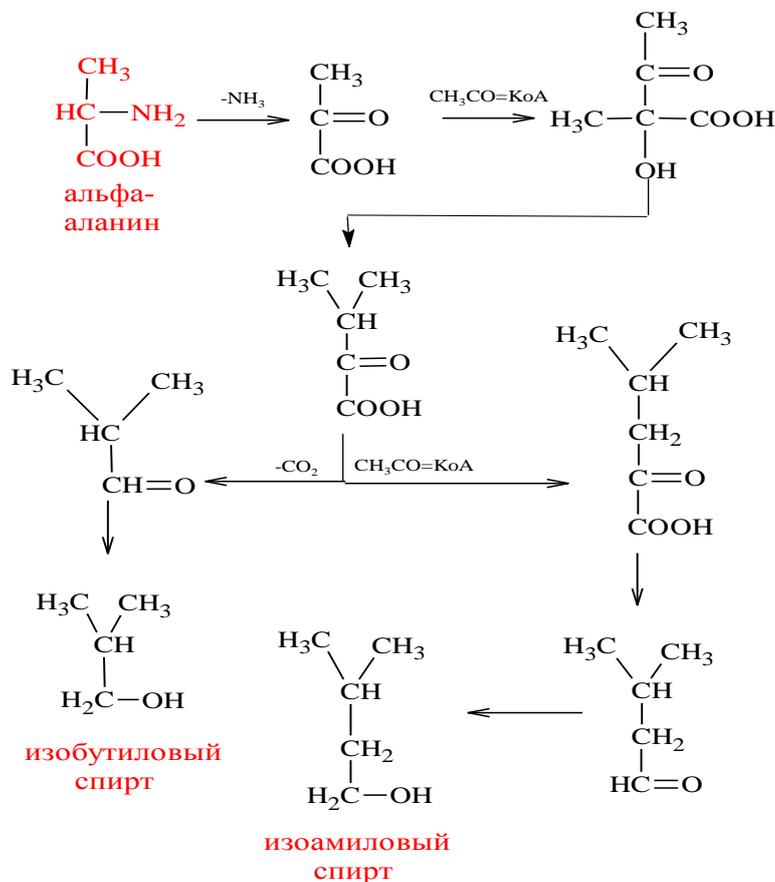


Рисунок 22 - Схема биосинтеза изобутилового и изоамилового спиртов при внесении α -аланина

При введении в сусло перед брожением валина также установлено повышение концентрации обоих анализируемых спиртов, несмотря на тот факт, что валин является аминокислотой-предшественником только изобутилового спирта. Экспериментально установлено, что прирост концентрации изобутанола был более существенным по сравнению с приростом концентрации изоамилового спирта: по мере увеличения доли вносимой аминокислоты значения показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт уменьшались и при внесении 10 мг/дм³ составили 2,9-3,8; а при внесении 100 мг/дм³ – 1,9-2,2. Однако существенного сдвига значений показателя не установлено даже при внесении 1г/дм³. Общий уровень концентрации высших спиртов увеличивался только при внесении аминокислоты в концентрациях до 100 мг/дм³, при внесении большего количества аминокислоты прироста высших спиртов не наблюдалось.

Увеличение концентрации изобутилового спирта при внесении валина может происходить в результате дезаминирования и гидратирования соответствующего амина, образующегося при декарбоксилировании валина.

Повышение концентрации изоамилового спирта при внесении валина может осуществляться в результате реакции переаминирования, в итоге образуется лейцин, являющийся прямым источником образования изоамилового спирта. Общая схема синтеза изоамилового и изобутилового спиртов при внесении валина представлена на Рисунке 23 [171].

При анализе данных по другим компонентам группы высших спиртов при внесении анализируемых аминокислот установлено, что введение α-аланина способствовало интенсификации биосинтеза 1-пропанола и 1-бутанола, наиболее интенсивное накопление указанных соединений наблюдалось при сбраживании сусла с применением штамма *Oenoform C2*; на уровень концентрации 1-гексанола и β-фенилэтанола внесение α-аланина ощутимого влияния не оказало (Таблица 26).

В опытных образцах виноматериалов (с добавками валина) уровень концентрации 1-пропанола, 1-бутанола и 1-гексанола практически не изменился

по сравнению с контрольным образцом.

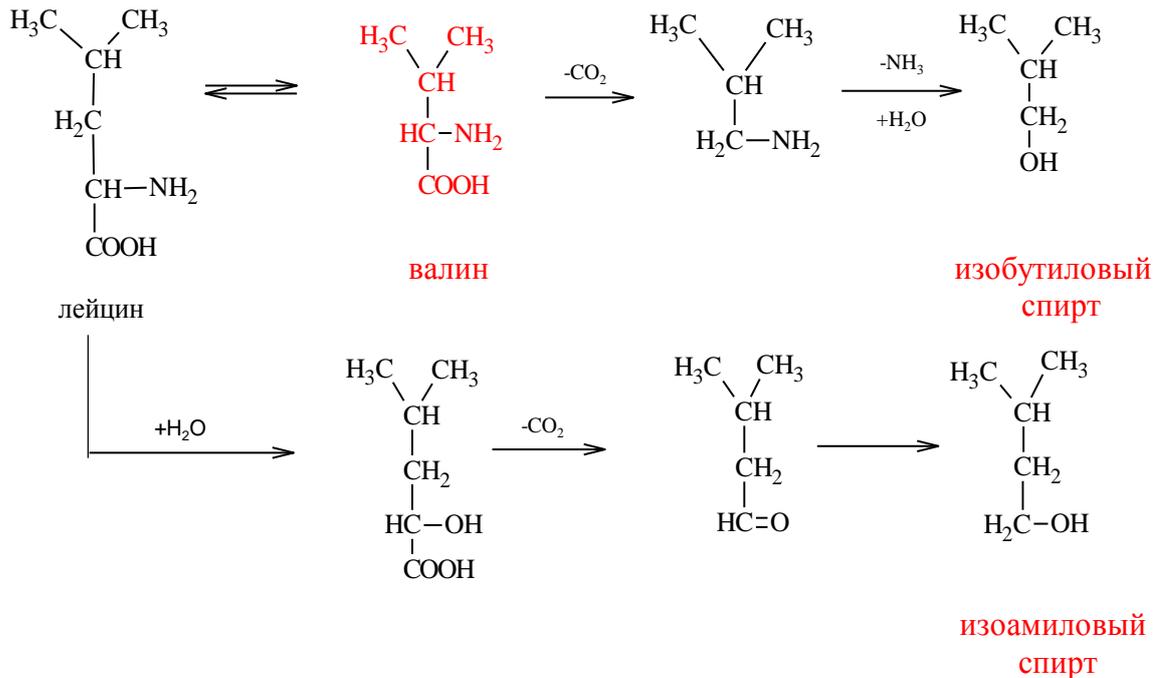


Рисунок 23 - Схема биосинтеза изобутилового и изоамилового спиртов при внесении валина

Несмотря на тот факт, что у 1-бутанола и 1-гексанола не существует аминокислот-предшественников [462], повышение их концентрации при внесении аминокислот может быть обусловлено нарушением белкового и аминокислотного обмена дрожжей за счет введения несбалансированной аминокислоты [87]. Кроме того внесение аминокислоты может быть катализирующим фактором, влияющим на углеводный метаболизм, в результате чего может активизироваться процесс биосинтеза, в том числе, 1-пропанола и 1-бутанола через кетоновые кислоты путем углеводного метаболизма без участия аминокислот.

Анализ полученных данных по β -фенилэтанола позволяет сделать следующие заключения: внесение α -аланина в целом не оказало влияния на уровень концентрации β -фенилэтанола, тем не менее, следует отметить некоторое увеличение концентрации указанного соединения при внесении α -аланина в концентрациях до 30 мг/дм³ при сбраживании суслу на расе

Шампанская 7-10С. При внесении валина установлены аналогичные зависимости. Это может быть обусловлено разными причинами, в том числе активацией процесса образования β -фенилэтанола из углеводов [220, 462].

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что внесение в виноградное сусло перед брожением валина и α -аланина способствует активации биосинтеза изобутанола и изоамилола. Образование указанных компонентов происходит одновременно путем прямого синтеза и через переаминирование аминокислот, накопление спиртов происходит неравномерно. В результате экспериментов установлено, что даже при внесении α -аланина и валина в концентрациях более 100 мг/дм^3 не происходит существенного сдвига значений показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт, при этом установлено повышение концентрации 1-пропанола и 1-бутанола. Следовательно, в коньячных виноматериалах, выработанных с соблюдением правил производства, уровень концентрации изоамилового спирта должен быть как минимум в 2 раза выше уровня концентрации изобутилового, что основано на биохимических закономерностях сбраживания углеводов.

4.3.1.10 Влияние перегонки. Известно, что высшие спирты относятся к промежуточным примесям, которые при высоких концентрациях этилового спирта в перегоняемом растворе имеют характер хвостовых примесей (Коэффициент ректификации $K < 1$), а при низких концентрациях они являются головными примесями (Коэффициент ректификации $K > 1$) [287]. При разных режимах перегонки на аппаратах, используемых в коньячном производстве, в наибольшем количестве высшие спирты переходят в головную и среднюю фракции [137]. Коэффициент ректификации (K'_n) конкретной примеси рассчитывается как отношение коэффициента испарения данной примеси (K_n), содержащейся в перегоняемой жидкости, к коэффициенту испарения этилового спирта (K_a) [137]. В реальных перегоняемых средах, содержащих помимо этилового спирта и воды другие примеси, коэффициенты ректификации отдельных компонентов сильно зависят от целого ряда факторов: доли этилового спирта, растворимости примесей в этиловом спирте и водно-спиртовых

растворах разной концентрации, взаимной растворимости различных примесей [137, 250, 251]. Поэтому при исследовании перехода летучих веществ в дистиллят, как правило, ориентируются на данные, полученные эмпирически.

В водно-спиртовом растворе с объемной долей этилового спирта от 30% до 0% коэффициент ректификации изоамилового спирта увеличивается примерно от 1,4 до 3,0; изобутилового – от 1,6 до 3,0 [70, 287]. Из этого следует, что в условиях перегонки спирта-сырца на коньячный дистиллят изобутиловый и изоамиловый спирты ведут себя примерно одинаково – их значительная часть переходит в головную фракцию. Следовательно, величиной отбора головных фракций регулируют (до определенной степени) общий уровень концентрации данных соединений в коньячном дистилляте, но значительного влияния на соотношение их концентраций величина отбора оказать не может. Это подтверждается результатами наших наблюдений.

При исследовании состава молодых коньячных дистиллятов, выработанных в производственных условиях на аппаратах для простой перегонки (аппараты УПКС шарантского типа) и на аппаратах для сложной перегонки (аппараты однократной сгонки ПУ-500) установлено, что по составу летучей фракции образцы, выработанные по обеим схемам, существенных отличий не имеют. В результате сравнительного анализа количественных данных установлено, что в дистиллятах, полученных прямой сгонкой, уровень концентраций фурфурола, 5-метилфурфурола, терпеновых соединений и жирных кислот по сравнению с дистиллятами, полученными двойной перегонкой, выше до полутора раз. Однако в дистиллятах двойной перегонки концентрация сложных эфиров более чем на 20 % была выше, чем в дистиллятах с однократной перегонкой. Выявленные особенности обусловлены с одной стороны режимами отбора фракций, с другой – условиями и длительностью процесса перегонки.

При анализе состава высших спиртов и метанола установлено, что в целом при сопоставимом уровне концентраций высших спиртов в образцах, поучаемых однократной сгонкой и двойной перегонкой (при уровне объемной доли

этилового спирта в дистилляте 66,2-69,8%), соотношение концентраций изоамиловый спирт/изобутиловый спирт составило 4,0-5,5 в дистиллятах, полученных двойной перегонкой; 2,0-3,6 в дистиллятах, полученных однократной сгонкой. Такая разница в данных может быть обусловлена наличием укрепляющей колонки (тарелок Писториуса) на аппарате однократной сгонки ПУ-500.

Таким образом, согласно полученным экспериментальным данным, при применении способов двойной перегонки или однократной сгонки в соответствии с правилами производства российских коньяков до максимально допустимого стандартом уровня концентрации этанола в дистилляте соотношение концентраций изоамиловый спирт/изобутиловый спирт составило не менее 2,0 в дистиллятах, полученных методом однократной сгонки; не менее 4,0 в дистиллятах, полученных классическим методом двойной перегонки. Следовательно, значительное изменение соотношения концентраций изоамилового и изобутилового спиртов может наблюдаться при использовании непрерывного способа перегонки в виду наличия ректификационной колонны. Именно ректификационная колонна на аппаратах непрерывного действия, по мнению Э.Я. Мартыненко [137], является причиной получения коньячных дистиллятов, отличающиеся пониженным содержанием ценных примесей. Это обусловлено тем, что при наличии ректификации происходит не только укрепление, но и очищение спирта, тогда как на кубовых аппаратах дистиллят ректификации не подвергается, а только укрепляется за счет процесса дефлегмации [137].

Действующими на территории РФ правилами по производству [239] разрешено использование установок непрерывного действия К-5М и К-5 (УК-1), однако они не рекомендуются для использования в производстве коньяков высокого качества. Аппараты непрерывного действия активно используют в производстве виноградных водок и крепких плодовых напитков в Европе и США [137], а также для производства зернового виски [315]. Именно использование непрерывного способа (Patent или Coffey still, автор Аэнас

Коффи, 1831 год) [315] для производства зерновых виски может быть, по мнению R. I. Aylott и W. M. MacKenzie, причиной того, что соотношение изобутилового и изоамилового спиртов в виски, входящих в низкую ценовую категорию, может составлять менее 1,0. Авторы исходят из того, что при производстве высококачественного солодового виски дистилляцию проводят периодическим способом «pot (горшок) still» с получением дистиллята с крепостью около 70%об. [425], тогда как по способу «Coffey still» получают дистилляты с объемной долей этилового спирта до 94% в соответствии с установленными требованиями, согласно которым содержание спирта в дистиллятах должно быть менее 94,8 % в целях сохранения аромата и вкуса используемого сырья [258], а уже затем разбавляют водой до 60-70 % об. и направляют на выдержку в дубовые бочки [295]. Полученные таким образом по способу «Coffey still» зерновые дистилляты будут существенно очищены от микропримесей [487]. Теоретически это может быть обоснован тем, что изобутиловый и изоамиловый спирты при высоких концентрациях этанола (свыше 60% об.) имеют характер хвостовых примесей, но с разной летучестью [287]. Ввиду различия значений коэффициентов ректификации данных спиртов соотношение их концентраций будет изменяться в сторону увеличения доли изобутилового спирта. Следовательно, при применении способов двойной перегонки или однократной сгонки в соответствии с правилами производства российских коньяков (до максимально допустимого стандартом уровня концентрации этанола в дистилляте) значения показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт должны составлять не менее 2,0. Более низкие значения могут быть обусловлены использованием метода непрерывной перегонки [181].

Учитывая тот факт, что дистилляты с высокой концентрацией этанола могут быть выработаны не только непрерывной перегонкой, но также по способу простой многократной дистилляции, нами были получены способом многократной простой перегонки (производственные и лабораторные образцы) и проанализированы молодые дистилляты.

В качестве опытных образцов рассматривались следующие варианты:

Образец 1 (67,3% об.) – коньячный дистиллят, полученный в производственных условиях на аппарате ПУ-500 однократной сгонкой;

Образец 2 (68,8 % об.) – коньячный дистиллят, полученный в производственных условиях на аппарате шарантского типа двойной перегонкой;

Образец 3 (82,4 % об.) – дистиллят, полученный повторной перегонкой молодого коньячного дистиллята в производственных условиях;

Образец 4 (84,0 % об.) – дистиллят, полученный повторной перегонкой молодого коньячного дистиллята в лабораторных условиях;

Образец 5 (90,2 % об.) – дистиллят, полученный двойной перегонкой молодого коньячного дистиллята в лабораторных условиях;

Образец 6 (92,4 % об.) – дистиллят, полученный двойной перегонкой молодого коньячного дистиллята на аппарате шарантского типа в производственных условиях.

Согласно результатам анализа состава опытных образцов дистиллятов при укреплении молодого коньячного дистиллята простой перегонкой происходит существенная очистка дистиллята, соотношение изоамилового и изобутилового спиртов изменяется за счет разницы их коэффициентов ректификации.

В молодом коньячном дистилляте, полученном способом однократной сгонки, значения показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт составили 3,3. В образце, полученном двойной перегонкой – 5,0. Тогда как в дистиллятах крепостью более 80% об., полученных дополнительной перегонкой молодого коньячного дистиллята, значения показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт составили 2,2 и менее; в дистиллятах с крепостью выше 90,0 % об. значения данного показателя находились на уровне 1 и менее (Рисунок 24). В целях установления динамики изменения значений показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт нами были проанализированы дистилляты по фракциям, получаемым в ходе второй и третьей простых перегонки молодого коньячного дистиллята на лабораторной установке. Результаты исследований представлены в Таблице 37.

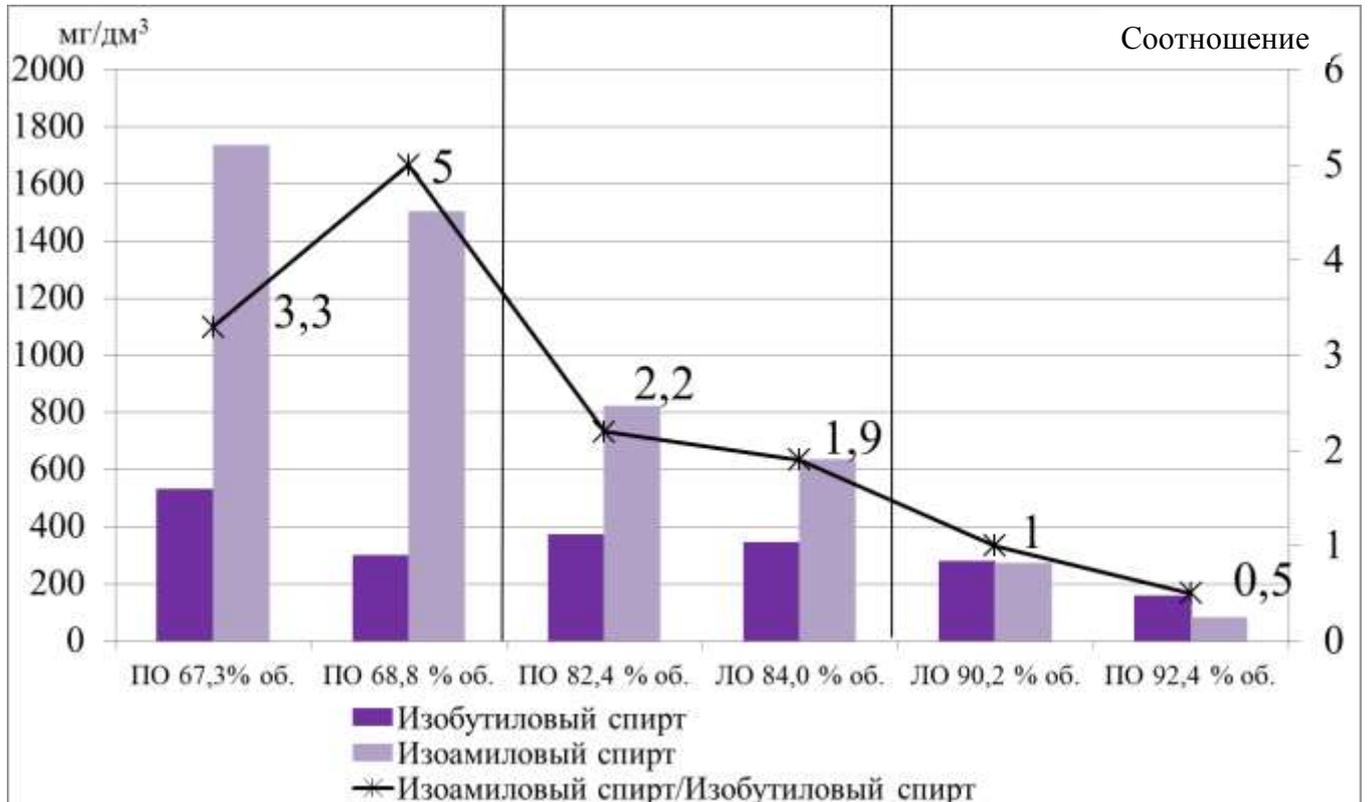


Рисунок 24 – Уровень концентраций и соотношение изобутилового и изоамилового спиртов в дистиллятах с разной крепостью (ПО и ЛО – образцы, полученные в производственных и лабораторных условиях соответственно)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что показатель изоамиловый спирт/изобутиловый спирт зависит от концентрации этилового спирта в полученном после завершения перегонки дистилляте. Снижение данного показателя (до уровня менее 2,0) может быть обусловлено использованием некачественного сырья или заменой коньячного дистиллята винным дистиллятом с высокой крепостью, разбавленным до требуемых кондиций. Следует отметить, что в бренди, вырабатываемых в соответствии с российскими требованиями, соотношение изоамилового и изобутилового спиртов может варьировать в более широком диапазоне, чем в коньячных дистиллятах и российском коньяке. Это обусловлено тем, что согласно определению, представленному в ГОСТ Р 52335-2005 «Продукция винодельческая. Термины и определения» [58], для производства бренди используют винный дистиллят с добавлением или без добавления винного спирта.

Таблица 37 – Данные по составу фракций укрепленных дистиллятов, получаемых простой перегонкой

Образец	Этанол, % об.	Массовая концентрация, мг/дм ³		Изоамиловый спирт/ изобутиловый спирт
		Изоамиловый спирт	Изобутиловый спирт	
Исходный молодой коньячный дистиллят	68,7	1503	297	5,1
Фракция 1 (5,4 % от объема исходного молодого коньячного дистиллята)	88,2	273	231	1,2
Фракция 2 (10,8 %)	85,5	347	267	1,3
Фракция 3 (10,8%)	84,9	421	293	1,4
Фракция 4 (13,5 %)	83,4	647	358	1,8
Фракция 5 (13,5%)	82,6	1166	476	2,5
Фракция 6 (8,1%)	81,4	2082	555	3,8
Фракция 7 (4,1 %)	79,8	2625	525	5,0
Исходный молодой коньячный дистиллят	62,6	1694	356	4,8
Фракция 1 (33%)	82,1	673	408	1,6
Фракция 2 (33%)	75,7	1445	532	2,7
Фракция 3 (16%)	46,1	1256	261	4,8
Остаток	8,4	116	34	3,4
Исходный дистиллят (полученный перегонкой молодого коньячного дистиллята)	82,5	675	336	2,0
Фракция 1 (29,3 %)	90,2	270	277	1,0
Фракция 2 (33,3 %)	86,2	382	290	1,3
Фракция 3 (28,7 %)	80,2	930	484	1,9

Таким образом, в результате проведенных исследований, направленных на выявление степени влияния агrobiологических и технологических факторов на уровень и соотношение концентраций спиртов брожения, установлено, что в качественных коньячных дистиллятах массовая концентрация изоамилового

спирта составляет 500-3000 мг/дм³; массовая концентрация изобутилового спирта – 100-1500 мг/дм³; массовая концентрация 1-пропанола – 100-1000 мг/дм³. В коньячных дистиллятах, выработанных в соответствии с правилами производства, значения показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт варьируют в диапазоне 2,0-5,5 и не зависят от вида сырья, в том числе, сорта винограда, условий брожения, вида дрожжей, а также прямого и косвенного влияния на состав аминокислот. Обосновано и экспериментально подтверждено, что доминирующим фактором влияния на соотношение концентраций изоамилового и изобутилового спиртов в коньячной продукции является «перегонка», а показатель изоамиловый спирт/изобутиловый спирт зависит от концентрации этилового спирта в полученном после завершения перегонки дистилляте. Согласно результатам исследований при применении способов двойной перегонки или однократной сгонки в соответствии с правилами производства значения показателя изоамиловый спирт/изобутиловый спирт в качественных коньячных дистиллятах и коньяках составляют не менее 2,0 [181].

4.3.2 Влияние винограда как сырья на формирование состава высших спиртов

4.3.2.1 Общий анализ. Концентрация таких соединений группы высших спиртов как 1-бутанол, 1-пентанол (амилол), 1-гексанол и β-фенилэтанол в первую очередь зависит от используемого сырья и технологии производства [9, 25, 266, 268, 302, 462]. По данным исследователей разных стран содержание указанных соединений в дистиллятах, вырабатываемых в различных географических зонах, существенно различается [8, 109, 250, 302, 329, 334, 381, 416]. В процессе технологии концентрация указанных компонентов изменяется, однако ввиду того, что данные представители группы высших спиртов не синтезируются микроорганизмами при брожении и скисании виноматериалов [268], доля этих микропримесей в коньячных дистиллятах и коньяках по сравнению со спиртами брожения существенно ниже.

Согласно результатам проведенных нами комплексных исследований состава эталонных коньячных дистиллятов и коньяков, выработанных в условиях хозяйств-изготовителей разных зон производства, 1-бутанол, 1-пентанол, 1-гексанол и β -фенилэтанол всегда присутствуют в продукции, однако корреляция между уровнем концентрации указанных соединений и такими факторами как хозяйство-изготовитель, срок выдержки (категория), уровень дегустационной оценки (в пределах типичных концентраций) составляет менее 0,6. Это свидетельствует о том, что на содержание указанных соединений технологические приемы (используемые в рамках установленных правил производства) не оказывают существенного влияния. Концентрация 1-бутанола, 1-пентанола, 1-гексанола и β -фенилэтанола не зависит от условий и длительности выдержки коньячных дистиллятов, кроме того, тот уровень концентрации, на котором указанные соединения содержатся в качественной коньячной продукции, не оказывает ощутимого влияния на органолептические свойства продукции. Тем не менее, анализ полученных экспериментальных данных по указанным соединениям позволяет установить общие, характерные для качественных коньячных дистиллятов и коньяков, диапазоны варьирования.

1-Бутанол. Согласно результатам наших исследований концентрация 1-бутанола в качественных коньячных дистиллятах изменяется в достаточно широком диапазоне: от менее 0,1 до 95,3 мг/дм³. Наиболее высокий уровень концентрации 1-бутанола был идентифицирован в дистиллятах, выработанных на Северо-востоке Армянского нагорья (Южный Кавказ, Армения, «Араратский винзавод»), уровень концентрации 1-бутанола варьировал в образцах данного хозяйства в очень широких пределах: от 1,4 до 115,9 мг/дм³. Следует отметить, что для 98% проанализированных образцов характерным являлся интервал 15,0-25,0 мг/дм³; содержание 1-бутанола на уровне свыше 50,0 мг/дм³ было установлено в 2% из всего количества представленных на исследование образцов. Сводные данные представлены в Таблице 38.

Таблица 38 - Диапазоны варьирования концентрации высших спиртов в коньячных дистиллятах

Массовая концентрация, мг/дм ³	1-Бутанол	1-Гексанол	β-Фениэтанол	1-Пентанол
Минимальный уровень	Менее 0,1	5,2	0,8	Менее 0,1
Максимальный уровень	95,3	166,9	101,5	7,6
	Характерный диапазон, мг/дм ³			
Западная часть Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское»)	10,0-30,0	30,0-70,0	10,0-40,0	1,0-2,0
Западная часть Северного Кавказа (ООО «Коньячный завод «Темрюк»)	10,0-30,0	10,0-40,0	8,0-20,0	1,0-2,0
Каспийское побережье Кавказа (ГУП «Дербентский коньячный комбинат»)	15,0-25,0	20,0-70,0	20,0-30,0	1,0-2,0
Долина реки Кумы, Ставрополье (ЗАО «Прасковейское»)	10,0-30,0	5,0-50,0	15,0-25,0	1,0-2,0
Восточное побережье полуострова Крым (ТОД «Коньячный Дом Коктебель»)	10,0-20,0	30,0-80,0	20,0-30,0	1,0-5,0
Северо-восток Армянского нагорья (Армения, «Араратский винзавод»)	15,0-25,0	40,0-80,0	20,0-30,0	3,0-5,0
Юго-западное побережье Каспийского моря (Восточная часть Южного Кавказа, Азербайджан)	6,0-15,0	15,0-40,0	30,0-35,0	1,0-3,0
Департамент Шаранта (Франция)	10,0-15,0	10,0-40,0	10,0-20,0	2,0-5,0
Центральная часть Пиренейского полуострова (регион Ла Манча, Испания)	15,0-17,0	20,0-60,0	5,0-8,0	1,0-2,0

При исследовании готовой продукции (российских коньяков) установлено, что в образцах, характеризующихся высоким уровнем органолептической оценки, концентрация 1-бутанола составила от 5,0 до 20,0 мг/дм³.

Известно, что первичный н-бутиловый спирт (1-бутанол) образуется в значительных концентрациях (до 8 %) при брожении глицерина, вызываемом специальными бактериями [114, 128, 200]. При перегонке 1-бутанол переходит в дистиллят менее интенсивно по сравнению с изобутиловым и изоамиловым спиртами, поэтому регулирование его концентрации величиной отбора головных фракций ограничено [137]. Следовательно, данное соединение позволяет оценивать качество исходного материала, направляемого на перегонку.

При исследовании состава 28 образцов виски (виски шотландский односолодовый и купажированный; виски ирландский) 1-бутанол был идентифицирован во всех анализируемых образцах, его концентрация составила от 1,4 до 9,4 мг/дм³. В образцах зерновых дистиллятов (сырье – ячмень, 5 образцов), выработанных в лабораторных условиях, концентрация 1-бутанола составила от 1,6 до 15,0 мг/дм³. Полученные данные свидетельствуют о том, что уровень концентрации 1-бутанола в дистиллятах, вырабатываемых из зернового сырья в целом несколько ниже уровня, характерного для дистиллятов из столового вина. Однако такое различие не является существенным и не может рассматриваться в качестве основы для выработки показателя контроля качества, позволяющего оценивать природу происхождения используемого сырья.

1-Гексанол. Согласно результатам наших исследований концентрация 1-гексанола в коньячных дистиллятах, выработанных в разных зонах производства, варьировала в достаточно широком диапазоне: от 5,2 до 166,9 мг/дм³. Гексанол образуется из ненасыщенных альдегидов (2-гексеналь, гексеналь) [214], предшественниками данных соединений являются линолевая и линоленовая кислоты, распадающиеся с образованием 2-гексенала и гексенала под действием ферментной системы липоксигеназы [9]. При брожении гексанол не синтезируется микроорганизмами [268], а при перегонке его концентрация в

дистилляте практически не изменяется (резко понижается только в концевых фракциях) [137]. По нашим данным в качественных коньячных дистиллятах общим характерным диапазоном варьирования 1-гексанола является диапазон от 5,0 до 80,0 мг/дм³. Диапазоны, характерные для продукции разных хозяйств-изготовителей, установленные в ходе проведенных нами исследований, указаны в Таблице 28. В российских коньяках, выработанных в ведущих хозяйствах РФ по полному циклу, диапазон варьирования гексанола составил от 5,5 до 43,1 мг/дм³.

При исследовании состава 28 образцов виски (виски шотландский односолодовый и купажируемый; виски ирландский) гексанол был идентифицирован во всех анализируемых образцах, однако его концентрация была существенно ниже по сравнению с уровнем, характерным для дистиллятов из столового вина: она составила от 1,3 до 7,8 мг/дм³. В образцах зерновых дистиллятов (сырье – ячмень, 5 образцов), выработанных в лабораторных условиях, концентрация гексанола составила от 3,1 до 7,5 мг/дм³.

1-Пентанол. Согласно результатам наших исследований концентрация 1-пентанола в эталонных коньячных дистиллятах составила от менее 0,1 до 7,6 мг/дм³; в коньяках – от менее 0,1 до 5,0 мг/дм³ (Таблица 38). Следует отметить, что в дистиллятах, выработанных из зерна (ячмень), его концентрация составила 0,1-2,5 мг/дм³; в образцах виски (n=28) уровень концентрации 1-пентанола варьировал в диапазоне от 0,1 до 1,0 мг/дм³.

β-Фенилэтанол. Уровень концентрации β-фенилэтанола зависит от технологии производства и сорта винограда [8, 268]. Предшественником β-фенилэтанола является фенилаланин, кроме того β-фенилэтанол также может быть синтезирован при брожении из сахара [220, 221]. Следует учитывать, что β-фенилэтанол является типичной хвостовой примесью [137], при перегонке до 90% β-фенилэтанола остаются в кубовой жидкости, до 8% переходят в хвостовые фракции и только незначительное количество β-фенилэтанола переходит в коньячный дистиллят [268]. Концентрация β-фенилэтанола в

свежеперегнанных коньячных дистиллятах по данным С. Mazerolles и др. [250, 416] может составлять от 5,2 до 120,0 мг/дм³. Согласно данным S. Cortés и др. концентрация β-фенилэтанола в дистиллятах из виноградной выжимки, вырабатываемых в Италии (граппа) и Испании (орухо), составила 0-8,95 и 1,17-17,9 мг/дм³ соответственно [334]. Согласно результатам наших исследований концентрация β-фенилэтанола в эталонных коньячных дистиллятах варьировала в широких пределах – от 0,8 до 101,5 мг/дм³. Наивысший уровень концентраций β-фенилэтанола был идентифицирован в образцах российского производства (до 101,5 мг/дм³), в среднем в российских дистиллятах его концентрация находилась в интервале 10,0-40,0 мг/дм³. Для дистиллятов, выработанных на Северо-востоке Армянского нагорья (Армения, «Араратский винзавод»), характерным был интервал 20,0-30,0 мг/дм³. Дистилляты, произведенные на Юго-западном побережье Каспийского моря (Восточная часть Южного Кавказа, Азербайджан) в среднем содержали β-фенилэтанол на уровне 30,0-35,0 мг/дм³. Сравнительно низким уровнем концентрации данного компонента отличались дистилляты испанского (не более 8,8 мг/дм³) и французского (не более 16,1 мг/дм³) происхождения. При исследовании готовой продукции установлено, что в российских коньяках, характеризующихся высоким уровнем органолептической оценки, концентрация β-фенилэтанола составила от 5,0 до 40,0 мг/дм³. По данным статистической обработки концентрация β-фенилэтанола в коньячных дистиллятах возрастом старше 10 лет, а также в коньяках категории «КВ» и выше коррелирует с уровнем дегустационной оценки и в некоторых случаях с хозяйством-изготовителем. Это свидетельствует о том, что β-фенилэтанол как соединение играет существенную роль в формировании свойств коньячных дистиллятов и коньяков, наиболее выражено данное влияние в дистиллятах и коньяках, относящихся к продукции наивысшей категории. Кроме того, полученные данные позволяют сделать заключение о том, что в разных хозяйствах используемый сортимент винограда может отличаться, в том числе существенно по уровню концентраций β-фенилэтанола.

При исследовании состава 28 образцов виски (виски шотландский односолодовый и купажированный; виски ирландский) β -фенилэтанол был идентифицирован во всех анализируемых образцах, его концентрация варьировала в диапазоне от 2,2 до 28,4 мг/дм³. В образцах зерновых дистиллятов (сырье – ячмень, 5 образцов), выработанных в лабораторных условиях, был идентифицирован β -фенилэтанол на уровне, сопоставимом с уровнем концентрации данного вещества в коньячных дистиллятах и коньяках: от 6,7 до 34,3 мг/дм³, его максимальная концентрация была установлена в хвостовых фракциях дистиллятов: от 154,7 до 221,5 мг/дм³.

4.3.2.2 Влияние сорта. Для производства коньяка используют только определенные сорта винограда. Это обусловлено тем, что к винограду, направляемому на производство коньячных виноматериалов, предъявляют особые требования (сахаристость, кислотность, содержание азотистых веществ, танидов и др.) [14, 20, 21, 77, 87, 136, 137, 203]. Многолетней практикой установлено, что качественные коньяки удается получить из белых столовых (коньячных) виноматериалов, выработанных из сортов винограда с нейтральным ароматом и вкусом, умеренным содержанием сахаров и повышенной кислотностью [137]. Сортимент винограда в каждом винодельческом регионе (зоне) подбирают исходя из общих требований с учетом результатов технологической оценки каждого сорта [3]. Традиционно основными сортами, используемыми для производства коньяка во Франции, являются Фоль бланш, Уни Блан, Кларет белый, Коломбар [109, 251]. На территории России уже на протяжении многих лет наряду с классическими европейскими сортами для производства белых столовых легких высококислотных вин используют сорта межвидового происхождения, целесообразность применения которых доказана исследованиями отечественных ученых [8, 15, 80, 85, 86, 268].

В Краснодарском крае в условиях выделенных специалистами экологических зон, пригодных для производства винограда коньячного направления (Таманская, Центральная и Восточная), специалистами для

получения коньячных виноматериалов рекомендованы сорта Первенец Магарача, Подарок Магарача, Ркацители, Бианка, Ритон, Екатеринодарский и Левокумский [16,34].

Известно, что мускатные сорта не используют для производств коньяка в связи с наличием значительного количества терпеновых соединений, которые при перегонке трансформируются и отрицательно влияют на аромат и вкус. Однако учеными выявлены такие сорта, как Фиолетовый ранний, обладающие мускатным ароматом, позволяющие вырабатывать коньячные дистилляты высокого качества [268].

С целью определения степени влияния сорта на варьирование концентрации анализируемых высших спиртов нами были исследованы столовые (коньячные) виноматериалы и коньячные дистилляты, выработанные из европейских сортов коньячного направления и сортов межвидового происхождения, используемых в Краснодарском крае: Алиготе, Дунавски Лозур, Бианка, Подарок Магарача, Первенец Магарача. Дополнительно были исследованы виноматериалы и дистилляты, полученные из сортов мускатного направления: Мускат Белый и Цитронный Магарача. Экспериментальные образцы выработаны в сезоны 2008-2013 г.г. с применением различных штаммов дрожжей, в одних и тех же режимах с использованием классической схемы дистилляции [239]. Результаты исследований представлены в Таблицах 39 и 40.

Экспериментально установлено, что столовые виноматериалы, вырабатываемые из разных сортов, практически идентичны по составу основных летучих эфиров, ацеталей, альдегидов, спиртов и кислот. Установлено, что концентрация 1-бутанола во всех экспериментальных образцах виноматериалов варьировала в зависимости от сорта и условий брожения незначительно и составила от 0,3 до 4,7 мг/дм³. Наиболее высокие значения концентрации 1-гексанола были установлены в образцах из сортов Алиготе (до 19,2 мг/дм³), Подарок Магарача (до 14,3 мг/дм³) и Цитронный

Таблица 39 – Состав летучей фракции ароматических веществ в столовых виноматериалах

Наименование компонента	Массовая концентрация компонента, мг/дм ³						
	Алиготе	Дунавски Лозур	Бианка	Подарок Магарача	Первенец Магарача	Мускат белый	Цитронный Магарача
1-Бутанол	0,3-2,9	0,4-0,8	1,2-1,4	2,6-4,1	0,4-2,0	4,7	4,6
1-Пентанол	Менее 0,1-2,3	0,6-0,9	Менее 0,1	0,4-0,6	0,4-0,5	0,4	Менее 0,1
1-Гексанол	2,8-19,2	2,2-2,8	2,1-2,8	1,6-14,3	2,3-4,1	3,5	22,0
β-Фенилэтанол	5,0-19,3	6,6-30,5	33,7-62,0	8,5-18,3	8,9-26,3	1,4	24,3

Таблица 40 – Состав летучей фракции ароматических веществ в молодых коньячных дистиллятах

Наименование компонента	Массовая концентрация компонента, мг/дм ³						
	Алиготе	Дунавски Лозур	Бианка	Подарок Магарача	Первенец Магарача	Мускат белый	Цитронный Магарача
1-Бутанол	3,3-9,1	6,4-10,1	16,8-27,0	14,5-19,2	1,0-11,5	8,4	5,4
1-Пентанол	Менее 0,1-5,7	0,2-0,5	0,2-0,5	4,8-6,2	0,3-0,6	2,5	3,7
1-Гексанол	23,0-59,9	16,1-29,5	14,3-28,5	6,2-28,2	7,7-25,9	0,4	49,9
β-Фенилэтанол	6,3-24,8	8,5-61,4	10,7-130,4	6,0-28,9	12,3-81,2	11,2	7,9

Магарача (22,0 мг/дм³, урожай 2013 года). Следует также отметить, что концентрация β-фенилэтанола в опытных образцах столовых виноматериалов значительно варьировала в зависимости от условий брожения, однако уровень концентрации данного соединения в виноматериалах из сорта Бианка был существенно выше по сравнению с виноматериалами из других анализируемых сортов независимо от условий брожения.

Известно, что концентрация β-фенилэтанола в коньячном дистилляте зависит от выбора точки перехода на отбор хвостовой фракции. Тем не менее, следует отметить, что при равных условиях отбора фракций в дистиллятах из сорта Бианка уровень концентрации β-фенилэтанола значительно превышал концентрацию данного компонента в дистиллятах, выработанных из других сортов винограда; в некоторых образцах концентрация β-фенилэтанола достигала 130,4 мг/дм³. Следовательно, это может являться особенностью сорта Бианка, и соответственно должно быть учтено при установлении показателей контроля.

4.3.2.3 Влияние зоны производства. Помимо сорта к факторам, оказывающим определяющее влияние на формирование индивидуальных свойств коньячной продукции, относят почвы и климат [95]. Комплексные экологические исследования в регионах промышленного виноградарства России свидетельствуют о том, что виноград приобретает кондиции, необходимые для использования его в производстве коньяков, в районах возделывания при соответствующих суммарных экологических факторах, подборе почв и сортов [4, 18]. В Краснодарском крае производство коньяков по полному циклу осуществляют в Восточной и Таманской агроэкологических зонах [15]. При исследовании состава винограда, используемого для производства коньяка в указанных зонах, установлено, что при равном среднем уровне массовой концентраций сахаров виноград Таманской зоны характеризуется несколько более высоким уровнем титруемых кислот, чем виноград Восточной зоны, при

этом столовые (коньячные) виноматериалы из Восточной зоны отличаются более высоким уровнем ароматических компонентов. Такие отличия в первую очередь могут быть связаны с особенностями почвенно-климатических условий.

Концентрация титруемых кислот в виноматериале, направляемом на дистилляцию, является очень важным показателем, так как высококислотные виноматериалы позволяют формировать при дистилляции условия, способствующие интенсивному протеканию реакций эфиروобразования. Однако при этом так же необходимо учитывать исходный ароматический состав виноматериала.

С целью установления степени влияния зоны на варьирование значений показателей состава коньячной продукции, выработанной из одного сорта, были исследованы коньячные виноматериалы и молодые коньячные дистилляты, полученные из сорта Первенец Магарача (сезон 2011-2013 г.г.), выращенного в Восточной и Таманской зонах Краснодарского края. Виноград перерабатывался в условиях микровиноделия по одной технологической схеме в одинаковых режимах. Массовая концентрация сахаров в винограде, выращиваемом в Восточной зоне, составляла 18,5-19,4 г/дм³, в Таманской – 17,2-19,5 г/дм³. Уровень титруемых кислот 6,4-6,9 и 7,5-7,9 г/дм³ соответственно. Виноград был переработан «по-белому» способом в соответствии с требованиями, предъявляемыми к производству столовых (коньячных) виноматериалов. В результате анализа полученных экспериментальных данных установлено, что коньячные виноматериалы, выработанные из сорта Первенец Магарача, выращенного в Восточной агроэкологической зоне, отличались от виноматериалов, полученных из винограда Таманской зоны, в целом несколько более высоким уровнем концентраций летучих микропримесей. Данные по составу высших спиртов представлены в Таблице 41. По данным исследований для виноматериалов из сорта Первенец Магарача Восточной зоны независимо от массовой концентрации сахаров характерным был более высокий уровень концентрации β-фенилэтанола по сравнению с образцами из Таманской зоны.

Таблица 41 – Сводные данные по уровню концентрации высших спиртов в столовых (коньячных) виноматериалах из сорта Первенец Магарача

Наименование компонента, мг/дм ³	Восточная зона	Таманская зона
1-Пропанол	20,0-23,5	19,8-23,2
Изобутиловый спирт	26,8-33,0	28,2-40,0
1-Бутанол	1,0-1,3	1,1-1,5
Изоамиловый спирт	150,2-183,2	178,0-216,7
1-Пентанол	0,1-0,3	0,5-0,7
1-Гексанол	2,0-3,0	2,0-2,3
β-Фенилэтанол	15,4-18,9	8,6-9,9

На уровень концентрации 1-бутанола, 1-гексанола и 1-пентанола в виноматериалах зона возделывания винограда влияния не оказала. Аналогичные зависимости были установлены в коньячных дистиллятах.

Экспериментально установлено, что все использованные в эксперименте штаммы дрожжей способствовали биосинтезу β-фенилэтанола, за исключением жидкой разводки расы Шампанская 7-10С: уровень концентрации β-фенилэтанола после завершения спиртового брожения практически не изменился; на концентрацию 1-бутанола, 1-гексанола и 1-пентанола ни один из используемых штаммов дрожжей влияния не оказал.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в коньячных дистиллятах, выработанных в соответствии с требованиями к производству, концентрация 1-бутанола, 1-гексанола, β-фенилэтанола и 1-пентанола должна находиться на уровне не более 30,0; 80,0; 150,0 и 10,0 мг/дм³ соответственно.

В опытных дистиллятах, выработанных из зернового сырья верхний предел концентраций по 1-бутанолу, 1-гексанолу, β-фенилэтанолу и 1-пентанолу составил 15,0; 10,0; 50,0 и 2,5 мг/дм³. Экспериментально установлено, что сорт и зона возделывания винограда не оказывают существенного влияния на накопление 1-бутанола, 1-гексанола и 1-пентанола в коньячных дистиллятах.

4.3.3 Влияние сырья и технологических факторов на уровень концентрации метанола и соотношение концентраций 1-пропанола и метанола

Согласно результатам статистической обработки концентрация метанола (в пределах установленного диапазона) не коррелирует на существенном уровне с хозяйством-изготовителем, сроком выдержки коньячных дистиллятов, (категорией коньяка) и уровнем органолептической оценки. При этом установлен существенный уровень корреляции между концентрациями метанола и 1-пропанола в российских коньяках (0,65) и коньячных дистиллятах (0,72). Это свидетельствует о том, что в коньячных дистиллятах уровень концентрации метанола не зависит от зоны производства и срока выдержки дистиллятов, кроме того, в пределах установленных значений метанол не оказывает влияния на органолептические свойства коньячной продукции. При этом результаты статобработки подтверждают тот факт, что в коньячных дистиллятах и коньяках метанол и 1-пропанол накапливаются в определенных соотношениях, что может быть использовано для выработки дополнительного расчетного показателя качества.

4.3.3.1 Общий анализ. В спиртных напитках из столового вина (Eau-de-vie de vin) и в бренди (Brandy или Weinbrand) концентрация метанола не должна превышать 200 грамм на гектолитр безводного спирта [258]. Нормы аналогичного порядка (не более 1,0 г/дм³) установлены для российских коньяков.

Такой уровень концентрации метанола в бренди и коньяке обусловлен тем, что в виноградном пектине содержится около 6% метоксильных групп, при гидролизе которых образуется метиловый спирт [109]. Изначально в винограде, являющемся сырьем для винных дистиллятов, содержание метилового спирта составляет от 1 до 10 мг/дм³ [109]. В процессе брожения концентрация метанола может увеличиваться в 10-20 раз, однако связано это именно с

деметоксилированием пектиновых веществ, содержание которых уменьшается на 50-80 % вследствие гидролиза пектинолитическими ферментами дрожжей и сусла [109, 477].

Согласно данным А. Tsakiris и др. метанол всегда присутствует в вине в концентрациях 40-60 мг/дм³, в коньячных дистиллятах и коньяках его концентрация составляет 0,30-0,70 г/дм³ 90%-ного спирта [491]. По мнению Т.С. Хибахова, следует учитывать, что уровень концентрации метанола в продуктах переработки винограда зависит от сорта и технологии его переработки [266]. Согласно данным Т.С. Хибахова содержание метанола в виноматериалах из сусла-самотека составляет 12-66 мг/дм³, из сусла прессовых фракций – 120-350 мг/дм³, в виноматериалах, полученных брожением на мезге, его концентрация может достигать 297 мг/дм³, в виноматериалах, полученных из сброженной выжимки, концентрация метанола достигала 950 мг/дм³ [266]. Высокий уровень концентрации метанола в виноматериалах, вырабатываемых из виноградной выжимки, и, соответственно, в получаемых дистиллятах, обусловлен накоплением метанола в продукции вследствие интенсивной мацерации винограда (под действием полигалактуроназы и пектинметилэстеразы), влияющей на степень деградации пектина [477]. Таким образом, сырье и технология производства оказывает определяющее влияние на уровень концентрации метанола в дистиллятах сельскохозяйственного происхождения, в том числе, в дистиллятах из столового вина. Частичная или полная замена коньячного дистиллята дистиллятом из виноградной выжимки или зернового сырья будет оказывать влияние на уровень концентрации метанола в образцах продукции без превышения норм, установленных в действующих регламентах и стандартах.

В результате наших исследований дистиллятов из столового вина молодых и выдержанных в контакте с древесиной дуба от 1 до 40 лет, выработанных в различных географических зонах в производственных условиях, установлено, что концентрация метанола в эталонных образцах продукции варьирует в

достаточно широком диапазоне: от 226,0 до 1400 мг/дм³. Следует отметить, что концентрация метанола на уровне свыше 600,0 мг/дм³ установлена только в нескольких образцах, доля которых составила от общего количества опытных образцов не более 2 %. Доля образцов с уровнем концентрации метанола менее 300,0 мг/дм³ составила около 10%. Характерным диапазоном, независимо от зоны производства и хозяйства-изготовителя, являлся интервал от 300,0 до 600,0 мг/дм³ (Таблица 42) [169].

Таблица 42 – Уровень концентраций метанола в коньячных дистиллятах молодых и выдержанных (от 1 до 40 лет), мг/дм³

Зона производства (хозяйство-изготовитель)	Min	Max	Характерный диапазон
Западная часть Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское»)	287,5	1073	300,0-550,0
Западная часть Северного Кавказа (ООО «Коньячный завод «Гемрюк»)	255,6	922,5	300,0-600,0
Каспийское побережье Кавказа (ГУП «Дербентский коньячный комбинат»)	284,3	602,2	300,0-550,0
Долина реки Кумы, Ставрополье (ЗАО «Прасковейское»)	260,0	837,8	400,0-550,0
Восточное побережье полуострова Крым (ТОД «Коньячный Дом Коктебель»)	223,5	680,0	350,0-550,0
Северо-восток Армянского нагорья («Араратский винзавод»)	291,0	1403	350,0-550,0
Юго-западное побережье Каспийского моря (Восточная часть Южного Кавказа)	292,4	1343	350,0-650,0
Департамент Шаранта	226,6	1114	300,0-600,0
Центральная часть Пиренейского полуострова	226,1	719,7	300,0-600,0

При исследовании состава российских коньяков установлено, что минимальный уровень концентрации метанола составлял около 150,0 мг/дм³, максимальный – около 750,0 мг/дм³. Характерным являлся диапазон от 250,0 до 500,0 мг/дм³ (Таблица 43).

Таблица 43 – Уровень концентраций метанола в российских коньяках (трех-пятiletние, КВ, КВВК, КС, ОС), мг/дм³

Зона производства (хозяйство-изготовитель)	Min	Max	Характерный диапазон
Западная часть Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское»)	287,8	742,3	350,0-550,0
Западная часть Северного Кавказа (ООО «Коньячный завод «Темрюк»)	150,0	510,7	300,0-500,0
Каспийское побережье Кавказа (ГУП «Дербентский коньячный комбинат»)	247,0	360,5	250,0-350,0
Долина реки Кумы, Ставрополье (ЗАО «Прасковейское»)	150,1	450,3	300,0-400,0

Согласно литературным данным содержание пектиновых веществ в винограде, являющемся сырьем при производстве коньяка, зависит от сорта и может составлять от 0,5 до 2,0 г/дм³, в мускатных сортах – до 4,0 г/дм³ [109]. В период с 2007 г. по 2014 г. нами проводились комплексные исследования по изучению химического состава виноматериалов и дистиллятов, вырабатываемых из разных сортов, традиционно используемых в Краснодарском крае. Переработку винограда осуществляли согласно правилам, принятым для столовых белых вин, без применения сульфитации. Сусло сбраживали с использованием разных штаммов дрожжей видов *Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces oviformis* и *Saccharomyces vini*, а также спонтанной микрофлоры. Сводные данные по уровню концентрации метанола представлены в Таблице 44.

Таблица 44 – Уровень концентрации метанола в молодых коньячных дистиллятах (2007-2014 г.г.)

Сорт винограда	Массовая концентрация метанола, мг/дм ³
Алиготе	298,2 - 432,1
Дунавски Лозур	190,1 - 305,0
Бианка	210,5 - 309,0
Подарок Магарача	388,6 - 476,8
Первенец Магарача	129,8 - 332,6
Мускат белый	498,2 - 616,5
Цитронный Магарача	325,3 - 483,3

Согласно полученным результатам концентрация метанола в молодых дистиллятах составляла не менее 100 мг/дм³ и не более 650 мг/дм³. В дистиллятах из сортов, традиционно используемых для производства коньяков, характерным являлся диапазон 150-500 мг/дм³, тогда как для сортов мускатного направления характерным был интервал от 300 до 650 мг/дм³. Такой диапазон концентрации метанола может быть обусловлен изначальным уровнем концентраций пектиновых веществ и активностью природных пектолитических ферментов, содержащихся в винограде. Следовательно, при использовании в качестве сырья виноградной выжимки, а также при внесении пектолитических ферментов уровень концентрации метанола в вырабатываемой продукции должен быть выше типичного для дистиллятов, выработанных согласно установленным правилам производства.

В целях установления степени влияния неразрешенных при производстве коньяка приемов на варьирование концентрации метанола нами были получены и проанализированы экспериментальные образцы дистиллятов, выработанных из столовых виноматериалов согласно установленным правилам (сорта: Алиготе, Первенец Магарача, Подарок Магарача; дрожжи видов *Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces oviformis* и *Saccharomyces vini*); из столовых виноматериалов, полученных с применением пектолитических ферментов (те же варианты по сорту и виду дрожжей); из сброженного диффузионного сока (на выжимке из белых, красных сортов, сортосмеси); из сброженной виноградной выжимки (виноград белых, красных сортов, сортосмеси). Сводные данные результатов исследований представлены в Таблице 45.

Экспериментально установлено, что применение пектолитических ферментов на стадии переработки винограда приводит к значительному повышению концентрации метанола (более чем в 5 раз) и метиловых эфиров жирных кислот в дистиллятах, что обусловлено накоплением метанола вследствие интенсификации деградации пектина под действием внесенных ферментов. При этом уровень концентрации фурфурола не изменялся. При

использовании в качестве сырья диффузионного сока также увеличивался уровень концентрации метанола и метиловых эфиров, однако увеличение не было таким существенным, как в опытных образцах, полученных из виноградного сула с применением пектолитических ферментов. Наиболее существенное повышение концентрации метанола наблюдалось в опытных образцах, полученных из виноградной выжимки: уровень концентрации метанола в образце, выработанном из выжимки красного винограда, составил 3970 мг/дм³.

Таблица 45 – Влияние вида сырья на накопление метанола, фурфурола и эфиров в опытных образцах дистиллятов

Сырье для производства дистиллята	Массовая концентрация, мг/дм ³				
	Метанол	Метил-ацетат	Метил-каприлат	Метил-капринат	Фурфурол
Столовое вино (n=9)	168,1-456,0	<0,1-5,6	0,3-0,7	<0,1-1,4	1,2-15,8
*Столовое вино (n=9)	1200-2056	8,1-26,5	0,5-2,8	0,1-24,3	1,0-12,4
Сброженный диффузионный сок (n=3)	799,0-1193	2,8-18,6	1,4-2,0	0,2-1,0	2,7-18,3
Сброженная выжимка (n=3)	2045-3970	19,6-40,1	0,6-3,1	0,4-1,1	42,3-89,1

*Столовое вино – Столовое вино, выработанное с применением пектолитических ферментов без нагрева

Следует отметить попутное увеличение концентрации метиловых эфиров, и повышение концентрации фурфурола. Увеличение концентрации фурфурола может быть обусловлено тем, что пектиновым веществам обычно сопутствуют пентозаны, содержание которых значительно выше в твердых частях виноградной ягоды, гребнях и кожице, пентозаны активно переходят в вино при настаивании на мезге и при брожении в результате гидролиза [109]. Термическое воздействие способствует увеличению концентрации фурановых альдегидов и в процессе перегонки их количество растет [109], это может происходить вследствие гидролиза пентоз кислотами или в результате нагревания по реакции Майяра [351, 365]. Соответственно при нагреве массы выжимок в процессе производства дистиллятов создаются условия для интенсификации образования

фурфурола. Концентрация фурфурола в виноградных напитках зависит от разных факторов: условий брожения [290, 370], условий дистилляции, используемого для дистилляции оборудования, условий созревания и типа используемой для выдержки древесины [449]. Существенным фактором, способствующим значительному увеличению концентрации фурфурола в дистилляте, является повышенное содержание пентозанов в сырье, выступающих в качестве источника образования фурфурола во время перегонки. Кроме того, концентрация фурфурола может увеличиваться в процессе выдержки за счет контакта с древесиной дуба и в результате добавления колера [109, 365, 491]. Поэтому в коньяках разных изготовителей концентрация фурфурола значительно варьирует. По данным французских ученых во французских коньяках (cognac) содержание фурановых соединений выше, чем в арманьяках [394].

Согласно полученным нами экспериментальным данным уровень концентрации фурфурола в дистиллятах из виноградной выжимки может достигать 80 мг/дм^3 и более, при этом в эталонных коньячных дистиллятах с разным сроком выдержки, в том числе, выработанных с использованием приемов термической обработки на стадии выдержки, уровень концентрации фурфурола в целом не превышал 40 мг/дм^3 . Экспериментально установлено, что с увеличением периода выдержки коньячного дистиллята в контакте с древесиной дуба (от 1 до 30 лет) наблюдается прирост концентрации фурфурола. Согласно полученным данным повышение за 30 лет выдержки составило около 40 %, при этом даже в 30-тилетних дистиллятах содержание фурфурола не превышало 35 мг/дм^3 (Рисунок 25). Следует отметить тот факт, что для каждого хозяйства характерен определенный диапазон варьирования концентрации фурфурола, что может быть обусловлено совокупностью технологических факторов, включающих особенности переработки винограда, дистилляции виноматериалов и выдержки коньячных дистиллятов.

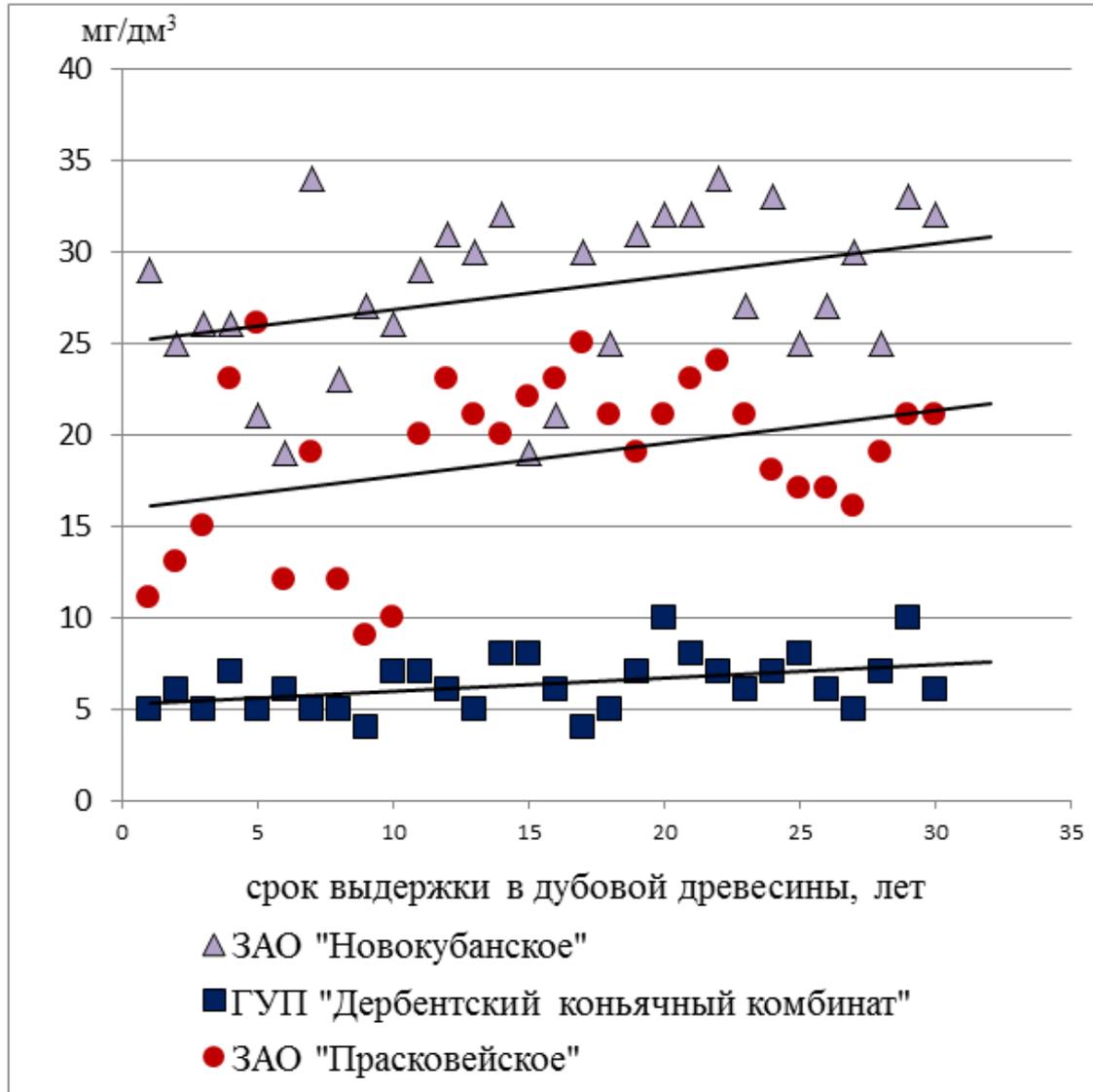


Рисунок 25 – Динамика изменения концентрации фурфурола в процессе выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба

Таким образом, в коньячных дистиллятах и российских коньяках, характеризующихся положительной органолептической характеристикой, уровень концентрации метанола варьирует в широком диапазоне: от 150,0 до 1400 мг/дм³, характерным является интервал от 250,0 до 650,0 мг/дм³.

При исследовании состава зерновых дистиллятов (сырье – ячмень, 5 образцов), полученных нами в лабораторных условиях, концентрация метанола идентифицирована на уровне от 26,6 до 69,8 мг/дм³. В 28 образцах готовой

продукции из зернового сырья – виски (виски шотландский односолодовый и купажированный; виски ирландский) метанол был идентифицирован во всех анализируемых образцах, его концентрация составила от 17,6 до 47,7 мг/дм³, что существенно ниже уровня, характерного для дистиллятов из столового вина.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в высококачественных коньячных дистиллятах типичным является уровень концентрации метанола от 100,0 до 650,0 мг/дм³, тогда как в зерновых дистиллятах концентрация метанола не превышает 100,0 мг/дм³. Применение пектолитических ферментов при переработке винограда приводит к существенному увеличению концентрации метанола и метиловых эфиров жирных кислот в дистилляте (до 1200 мг/дм³ и более); при использовании в качестве сырья диффузионного сока получаемые дистилляты также характеризуются высоким уровнем концентрации метанола (не менее 750 мг/дм³); при использовании в качестве сырья виноградной выжимки уровень концентрации метанола может достигать более 2000 мг/дм³ и свыше 40 мг/дм³ фурфурола.

4.3.3.2 Обоснование расчетного показателя 1-пропанол/метанол.

Согласно результатам статистической обработки между концентрациями метанола и 1-пропанола установлен достоверный уровень корреляции (0,72 и 0,65), что подтверждает целесообразность использования соотношения концентраций данных компонентов в качестве основы для разработки расчетного показателя качества. Известно, что 1-пропанол является одним из соединений, синтезируемых главным образом в процессе брожения. Он может быть синтезирован путем углеводного метаболизма без участия аминокислоты [214], а также из треонина через α -аминомасляную кислоту, которая образуется в процессе метаболизма белков [220, 221]. По данным В.П. Грязнова концентрация 1-пропанола повышается при брожении некачественного зернового сырья [70], а по данным, приведенным R. G. Berger, 1-пропанол в концентрациях свыше

500мг/100 мл в пересчете на безводный спирт свидетельствует о порче фруктового сула [302].

Наличие корреляции между концентрациями 1-пропанола и метанола в коньячных дистиллятах может быть обусловлено следующими причинами. Метанол как летучее соединение является типичной концевой примесью, для него характерна летучесть в локальных условиях; при низких концентрациях этанола в водно-спиртовом растворе коэффициент ректификации (К) метанола составляет менее единицы [287]. Соответственно в условиях перегонки спирта-сырца на коньячный дистиллят метанол переходит во все фракции, но преимущественно в среднюю, а также в значительном количестве в хвостовую часть погона. Следовательно, регулировать концентрацию метанола отбором фракций при перегонке затруднительно, поэтому уровень концентрации его в дистилляте будет зависеть главным образом от вида сырья и технологии его переработки. 1-Пропанол относят к промежуточным примесям, для него также как и для метанола характерна летучесть в локальных условиях. При разных концентрациях этанола в перегоняемой водно-спиртовой смеси 1-пропанол обладает различными значениями коэффициента ректификации. В условиях перегонки спирта-сырца, изначальная крепость которого варьирует в диапазоне 23-32 % и постепенно снижается, коэффициент ректификации 1-пропанола составляет около 1,2-1,5 [287], поэтому он частично переходит в головную часть погона и в значительном количестве в среднюю. Следовательно, возможность регулирования концентрации 1-пропанола в коньячном дистилляте отбором головных фракций также ограничена. Из вышеизложенного следует, что уровень концентрации 1-пропанола в дистилляте в пересчете на безводный спирт изменяется незначительно по сравнению с его концентрацией в перегоняемом виноматериале (браге), и поэтому в первую очередь зависит от качества сырья, направляемого на дистилляцию. Таким образом, несмотря на разные механизмы накопления метанола и 1-пропанола как примесей в дистиллятах, соотношение данных соединений целесообразно рассматривать как один из расчетных

критериев качества, так как значения показателя 1-пропанол/метанол в дистиллятах не будут существенно отличаться от значений данного показателя в исходных перегоняемых виноматериалах. Это подтверждается результатами наших исследований (Рисунок 26). Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что 1-пропанол в виду особенностей его поведения при перегонке может рассматриваться в качестве опорного компонента для дополнительной оценки изначального уровня метанола в дистилляте, тогда как изоамиловый и изобутиловый спирты ввиду более высоких значений коэффициентов ректификации не могут быть использованы для этой цели.

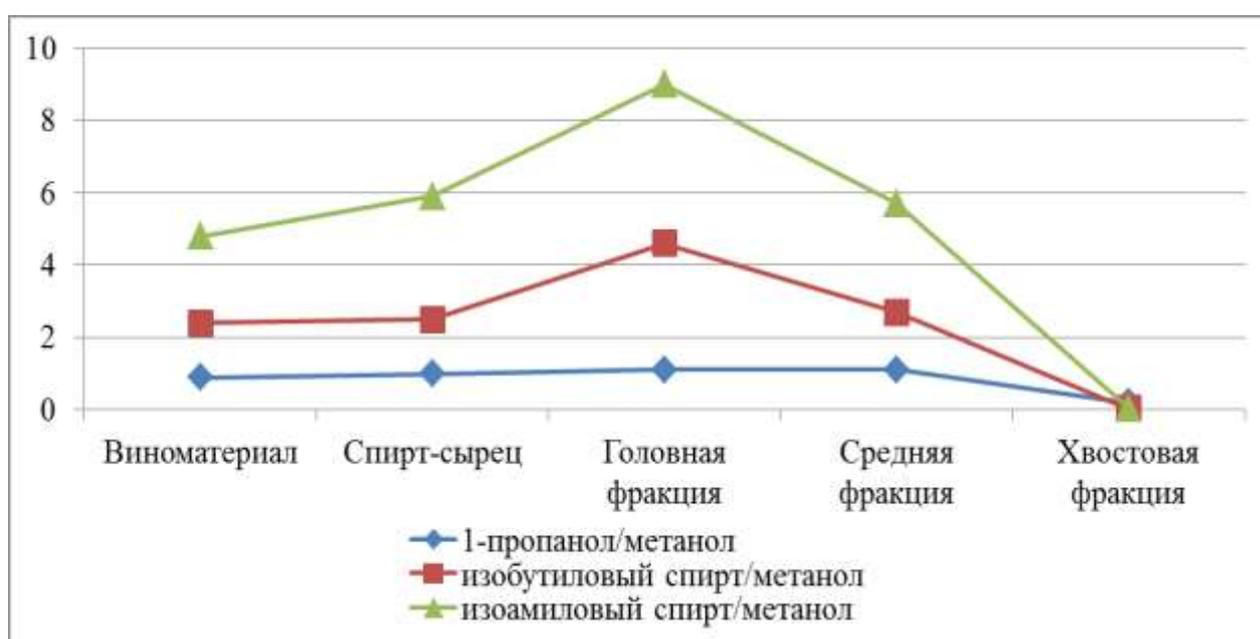


Рисунок 26 – Динамики изменения значений показателей 1-пропанол/метанол, изобутиловый спирт/метанол и изоамиловый спирт/метанол в полупродуктах по этапам технологического цикла

Согласно результатам анализа данных состава эталонных коньячных дистиллятов и российских коньяков, выработанных в хозяйствах разных географических зон, значения показателя 1-пропанол/метанол варьируют в определенных пределах. Экспериментально установлено, что в опытных образцах российских коньяков трех-пятилетних значения показателя 1-

пропанол/метанол находились в интервале от 0,3 до 2,5; в образцах коньяков категории КВ и КВКК – от 0,5 до 3,0; в образцах коньяков категорий КС и ОС – от 0,5 до 1,5. Следует отметить, что независимо от категории российского коньяка характерным для исследуемых образцов был диапазон 0,5-1,5 (более 75 % образцов экспериментальной базы).

При анализе данных по соотношению концентраций 1-пропанола и метанола в коньячных дистиллятах (молодых и выдержанных в контакте с древесиной дуба от 1 до 40 лет), выработанных в условиях разных географических зон и хозяйств-изготовителей, было установлено, что значения показателя 1-пропанол/метанол в целом варьировали в диапазоне от 0,3 до 1,5; характерным являлся диапазон от 0,5 до 1,2. Расчетные значения, полученные при обработке данных исследования продукции разных зон, представлены в Таблице 46.

Таблица 46 – Диапазоны варьирования значений показателя 1-пропанол/метанол в коньячных дистиллятах в зависимости от зоны производства и хозяйства-изготовителя

Зона производства (хозяйство-изготовитель)	Общий диапазон	Характерный диапазон
Северный Кавказ и долина реки Кумы (ЗАО «Новокубанское»; ООО «Коньячный завод «Темрюк»; ГУП «Дербентский коньячный комбинат»; ЗАО «Прасковейское»)	0,5-1,0	0,5-1,0
Восточное побережье полуострова Крым (ТОД «Коньячный Дом Коктебель»)	1,0-1,5	1,0-1,2
Северо-восток Армянского нагорья (Армения, «Араратский винзавод»)	0,3-1,5	0,5-1,0
Юго-западное побережье Каспийского моря (Восточная часть Южного Кавказа, Азербайджан)	0,3-1,0	0,5-1,0
Департамент Шаранта (Франция)	0,3-1,5	0,5-1,0
Центральная часть Пиренейского полуострова (регион Ла Манча, Испания)	0,3-1,5	0,5-1,0

При исследовании состава молодых коньячных дистиллятов, вырабатываемых из разных сортов винограда коньячного направления в условиях Краснодарского края (период наблюдений 2007-2014 г.г.), установлено, что значения показателя концентраций 1-пропанол/метанол в дистиллятах составили от 0,4 до 1,1. Полученные результаты свидетельствуют о том, что сорт не оказывает влияния на соотношение концентраций 1-пропанола и метанола. Расчетные данные по показателю 1-пропанол/метанол в дистиллятах в зависимости от используемого сорта винограда (сезон 2007-2014 г.г.) представлены в Таблице 47.

Таблица 47 - Значения показателя 1-пропанол/метанол в опытных дистиллятах

Сорт винограда	1-Пропанол/Метанол
Алиготе	0,6-0,7
Дунавски Лозур	0,5-0,7
Бианка	0,4-0,7
Подарок Магарача	0,5-0,7
Первенец Магарача	0,6-1,1
Мускат Белый	0,6 (2014 г.)
Цитронный Магарача	0,6 (2014 г.)

Учитывая тот факт, что на уровень концентрации метанола и, соответственно, на показатель 1-пропанол/метанол оказывает существенное влияние сырье и технология его переработки, нами было проанализировано данное соотношение в опытных образцах дистиллятов, выра-

ботанных из виноградной выжимки, яблок и зернового сырья.

Согласно полученным данным значения показателя 1-пропанол/метанол в дистиллятах, выработанных из виноградной выжимки (n=3), составили от 0,1 до 0,3; это в целом ниже, чем в качественных коньячных дистиллятах. Значения анализируемого показателя в дистиллятах, выработанных из столового яблочного вина (n=3) оказались еще более низкими и составили от менее 0,1 до 0,2. При анализе 28 образцов виски (виски шотландский односолодовый и купажируемый; виски ирландский) значения показателя 1-пропанол/метанол составили от 3,0 до 15,3. В опытных образцах дистиллятов, выработанных из ячменя (n=5) анализируемые значения варьировали в диапазоне от 6,1 до 10,0. Сводные данные по результатам исследования значений показателя 1-

пропанол/метанол в дистиллятах, выработанных из разного сырья, представлены в Таблице 48 [169].

Таблица 48 – Диапазоны варьирования значений 1-пропанол/метанол в опытных образцах дистиллятов в зависимости от вида сырья

Вид сырья	1-Пропанол/ Метанол
Виноград (столовый винома- териал)	0,3-3,0
Виноградная выжимка	Менее 0,3
Яблоко (столовый плодовой виноматериал)	Менее 0,3
Зерно	3,0 и более

менее; для виски и дистиллятов из зернового сырья значения показателя 1-пропанол/метанол составляют, как минимум, более 1,0.

Таким образом, по результатам проведенных исследований установлено, что в коньячных дистиллятах и российских коньяках значения показателя 1-пропанол/метанол составляют от 0,3 до 3,0; в дистиллятах, выработанных из виноградной выжимки, значения данного показателя находятся на уровне 0,3 и

4.3.4 Влияние сырья на уровень концентрации 2-бутанола

Высокий уровень концентрации 2-бутанола может свидетельствовать о низком качестве дистиллятов. В высококачественных дистиллятах из столового вина 2-бутанол, как правило, идентифицируется в незначительном количестве. Согласно данным различных исследований концентрация 2-бутанола во французских коньяках не превышает 5 мг/дм³, однако в бренди она может достигать 90 мг/дм³ [430, 487]. По мнению R.Cantagrel концентрация 2-бутанола в коньячных дистиллятах не должна превышать 6-7 мг/дм³ [307]. Согласно мнению T. De Rosa и R. Castagner повышение концентрации 2-бутанола до уровня свыше 30 г/100дм³ безводного спирта приводит к снижению качественных показателей дистиллятов [342]. В соответствии с «Инструкцией по организации органолептической оценки продукции, вырабатываемой как продукция географического указания АОС «COGNAC» (Instructions Pour L'Examen Organoleptique Externe du «COGNAC» АОС), в опытных образцах французских коньяков, представляемых на органолептические испытания,

проводят предварительные лабораторные исследования с целью определения уровня концентрации ряда критериально значимых компонентов, в том числе, 2-бутанола. На территории Таможенного Союза данный показатель не контролируется. Следует учитывать, что, несмотря на тот факт, что высокий уровень концентрации 2-бутанола в спиртных напитках обычно связывают с низким качеством используемого сырья, имеются данные о том, что 2-бутанол в значительных концентрациях идентифицируют во многих образцах дистиллятов, выработанных из высококачественного сырья [430].

Согласно результатам наших многолетних исследований концентрация 2-бутанола в коньячных дистиллятах и коньяках значительно варьирует даже в пределах одного хозяйства-изготовителя. Результаты исследования эталонных коньячных дистиллятов, полученных в условиях разных зон производства, и российских коньяков представлены в Таблицах 49 и 50. Экспериментально установлено, что концентрация 2-бутанола в опытных образцах в целом варьировала в диапазоне от 0,4 до 58,9 мг/дм³. Следует отметить, что для большинства образцов, выработанных в ЗАО «Новокубанское», характерным являлся диапазон 0,5-4,0 мг/дм³, а содержание 2-бутанола в количестве, превышающем 10 мг/дм³, установлено было только в одном образце из 236. В группе коньячных дистиллятов данного хозяйства со сроком выдержки свыше 20 лет в некоторых образцах концентрация втор-бутанола достигала 7 мг/дм³. Возможно, это связано с процессами, происходящими при выдержке. Это в определенной степени согласуется с данными А.Л. Сирбиладзе и др., согласно которым при выдержке коньячных дистиллятов в дубовых бочках концентрация 2-бутанола растет [245]. Экспериментально установлено, что в представленной выборке образцов по хозяйствам ООО «Коньячный завод «Темрюк» и АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат» характерным являлся диапазон 1,0-5,0 г/дм³, а более высокие значения были идентифицированы лишь в единичных образцах.

Таблица 49 – Уровень концентраций 2-бутанола в коньячных дистиллятах молодых и выдержанных (от 1 до 40 лет), мг/дм³

Зона производства (хозяйство-изготовитель)	Min	Max	Характерный диапазон
Западная часть Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское»)	0,4	10,2	0,5-4,0
Западная часть Северного Кавказа (ООО «Коньячный завод «Темрюк»)	0,6	10,6	1,0-5,0
Каспийское побережье Кавказа (ГУП «Дербентский коньячный комбинат»)	0,8	16,5	1,0-5,0
Долина реки Кумы, Ставрополье (ЗАО «Прасковейское»)	0,6	13,7	2,0-7,0
Восточное побережье полуострова Крым (ТОД «Коньячный Дом Коктебель»)	0,8	5,9	1,0-2,0
Северо-восток Армянского нагорья (Армения, «Арагатский винзавод»)	0,5	58,9	1,0-5,0
Юго-западное побережье Каспийского моря (Восточная часть Южного Кавказа, Азербайджан)	0,7	2,2	1,0-2,0
Департамент Шаранта (Франция)	0,5	4,5	1,0-2,0
Центральная часть Пиренейского полуострова (регион Ла Манча, Испания)	0,4	4,8	1,0-2,0

Таблица 50 - Уровень концентраций 2-бутанола в российских коньяках (трех-пятилетние, КВ, КВВК, КС, ОС), мг/дм³

Зона производства (хозяйство-изготовитель)	Min	Max	Характерный диапазон
Западная часть Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское»)	0,3	5,1	0,5-4,0
Западная часть Северного Кавказа (ООО «Коньячный завод «Темрюк»)	0,4	8,1	1,0-5,0
Каспийское побережье Кавказа (ГУП «Дербентский коньячный комбинат»)	0,5	6,2	1,0-5,0
Долина реки Кумы, Ставрополье (ЗАО «Прасковейское»)	0,6	6,6	1,0-5,0

В коньячных дистиллятах ЗАО «Прасковейское» концентрация втор-бутанола очень сильно варьировала, но для 80 % образцов характерным был диапазон 2,0-7,0 мг/дм³. Значительный разброс по уровню концентрации 2-

бутанола был установлен в коньячных дистиллятах, выработанных в Армении (Арагатский винзавод): от 0,5 до 58,9 мг/дм³, тем не менее, более чем в половине, из представленных на исследование образцов, концентрация 2-бутанола составила менее 5,0 мг/дм³. Коньячные дистилляты ТОО «Коньячный Дом Коктебель» (Крым), а также дистилляты, выработанные в Азербайджане, Франции и Испании, отличались низким уровнем концентрации втор-бутанола, содержание которого в подавляющем большинстве образцов находилось на уровне менее 2,0 мг/дм³. В опытных образцах российских коньяков прослеживались аналогичные зависимости, установленные для коньячных дистиллятов соответствующих хозяйств-изготовителей [168].

Согласно результатам статистической обработки экспериментальных данных достоверный уровень корреляции между уровнем концентрации 2-бутанола и уровнем дегустационной оценки, хозяйством-изготовителем и возрастом дистиллята (категорией коньяка) не установлен. Можно предположить, что 2-бутанол не может быть абсолютным критерием с точки зрения органолептической оценки, так как образцы с высоким содержанием втор-бутанола экспертами-дегустаторами забракованы не были.

При исследовании состава 28 образцов виски (виски шотландский односолодовый и купажируемый; виски ирландский) 2-бутанол был идентифицирован во всех анализируемых образцах, его концентрация составила от 0,2 до 1,5 мг/дм³. Концентрация 2-бутанола на уровне более 1,0 мг/дм³ была установлена только в двух образцах шотландского купажируемого виски «Джонни Уокер Рэд Лэйбл», во всех остальных образцах шотландского и ирландского виски концентрация 2-бутанола составила от 0,2 до 0,8 мг/дм³ [168].

Причины значительного варьирования втор-бутанола в коньячной продукции однозначно определить трудно. По данным Т.С. Хибахова 2-бутанол не образуется в процессе спиртового брожения виноградного сусла и яблочно-молочного брожения виноматериалов, он накапливается только в виноматериалах, подвергшихся микробиальной порче, и в целом является редко

встречающимся компонентом в винодельческой продукции [265, 266]. Значительный уровень концентрации 2-бутанола обнаружен Т.С. Хибаховым в яблочном виноматериале, а также в жидкой дрожжевой гуще с явными признаками микробиальной порчи. Автором показано, что при доступе кислорода микробиальная порча в дрожжевых осадках начинается с первых дней отделения их от виноматериала и сопровождается накоплением в них летучих кислот и 2-бутанола [265, 266]. Согласно результатам многолетних наблюдений Т.С. Хибахова в качественных коньячных дистиллятах 2-бутанол в заметных количествах не присутствует. Согласно данным Е. Nieke, 2-бутанол активно синтезируется под действием *L. Brevis* на виноградной выжимке и винных дрожжах, но не в здоровом сусле [374]. Образование 2-бутанола может осуществляться через ферментативно-опосредованную редукцию 2,3-бутандиола молочнокислыми бактериями [482, 500], или спонтанно через окислительную деградацию 2,3-бутиленгликоля [303, 363]. Кроме того, согласно данным Р. Ghiaci и др. 2-бутанол и 2-бутанон могут продуцироваться также дрожжами *Saccharomyces cerevisiae* [362]. Согласно данным Н.М. Агеевой и др. применение спонтанной микрофлоры в целом способствует увеличению концентрации 2-бутанола [9].

Результаты проведенных нами исследований коньячных виноматериалов и молодых коньячных дистиллятов (2008-2014 г.г.), выработанных из европейских сортов коньячного направления и сортов межвидового происхождения с применением разных штаммов дрожжей, свидетельствуют о том, что при выработке коньячных дистиллятов в соответствии с установленными требованиями не наблюдается экстремального роста концентрации 2-бутанола. Во всех опытных образцах уровень концентрации 2-бутанола не превышал 2,0 мг/дм³, и в большинстве образцов составлял менее 1,0 мг/дм³ как в виноматериалах, так и в дистиллятах. Это согласуется с данными о том, что в здоровом сусле и виноматериале 2-бутанол не накапливается.

Для определения степени влияния используемого сырья (виноградное направление) на изменение концентрации 2-бутанола в продуктах дистилляции нами были исследованы образцы дистиллятов, выработанные из виноградной выжимки и дрожжевых осадков, полученные в разных условиях. В качестве контроля использован молодой коньячный дистиллят из столового вина. Результаты исследований представлены в Таблице 51.

Таблица 51 - Состав летучих компонентов опытных образцов дистиллятов

Компонент, мг/дм ³	Вид используемого сырья				
	Столовое вино	Виноградная выжимка*	Виноградная выжимка**	Дрожжевые осадки*	Дрожжевые осадки**
Ацетоин	2,6	1,2	1,3	6,0	0,7
Диацетил	<1,0	3,2	21,3	4,3	18,5
Ацетальдегид	32,8	33,1	48,6	30,0	62,5
Мезо -2,3-бутиленгликоль	2,5	4,2	5,8	5,5	2,1
2,3-Бутиленгликоль (рацемат D+L)	<1,0	<1,0	16,6	1,1	<1,0
Этилацетат	98,6	101,1	184,6	135,6	298,0
Этиллактат	0,4	0,5	0,2	2,8	4,6
Этилацеталь	4,4	8,8	15,3	6,6	10,3
2-Бутанол	0,5	5,3	5,8	27,8	222,3
Пропионовая кислота	0,4	0,4	0,2	4,3	15,5
Изомасляная кислота	2,3	3,2	8,9	9,9	13,3
Масляная кислота	3,8	6,6	17,6	20,1	85,8
Уксусная кислота	15,6	18,2	22,3	31,2	86,2

* - образец получен из сырья, хранящегося менее 1 суток;

** - образец получен из сырья, хранящегося более 3 суток

При исследовании состава опытных образцов методом хромато-масс-спектрометрии было установлено, что в дистиллятах, выработанных из виноградной выжимки, уровень концентрации 2-бутанола более чем в 5 раз был выше, чем в контроле, но не превышал 6,0 мг/дм³. Наряду с увеличением концентрации 2-бутанола в образцах из виноградной выжимки было идентифицировано более высокое содержание диацетила, этилацетата, масляной и пропионовой кислот, что может быть следствием повышения ферментативной

активности в результате деятельности микрофлоры. В образцах из дрожжевых осадков было отмечен достаточно высокий уровень концентрации 2-бутанола: 27,8 мг/дм³ (в образце, полученном из сырья, хранившегося менее 1 суток) и 222,3 мг/дм³ (в образце, полученном из сырья, хранившегося более 3 суток). Рост концентрации 2-бутанола может быть обусловлено тем, что дрожжевой осадок, как среда, очень подвержен микробиальной порче, что, безусловно, способствует развитию нежелательных процессов, сопровождаемых, в том числе, активизацией биосинтеза 2-бутанола.

Существенным является тот факт, что высокий уровень концентрации втор-бутанола сопровождался повышенным содержанием диацетила, этилацетата, этиллактата, этилацеталя, пропионовой, масляной, изомасляной и уксусной кислот. Это согласуется с данными E. Nieke и D. Vollbrecht, согласно которым, в результате метаболической активности *L. Brevis* накапливаются ацетон и этилацетат [374]. По мнению F. Radler и J. Zорг образование 2-бутанола может происходить в результате восстановления 2-бутанона под действием вторичной алкогольдегидрогеназы, в свою очередь 2-бутанон может быть образован из 2,3-бутандиола под действием диол-дегидратаз [457]. Образование предшественника 2,3-бутандиола может идти по пути пируват-диацетил-ацетоин посредством не только молочнокислых бактерий [382], но и также посредством широкого диапазона винных дрожжей [465, 466]. По данным E. Nieke и D. Vollbrecht 2-бутанол образуется главным образом из *мезо*-2,3-бутандиола (меньше из D- или R-форм 2,3-бутандиола) под действием *L. Brevis*, которая при высоких значениях уровня pH оказывает значительное влияние на формирование состава летучей фракции дистиллятов; тогда как при pH (3-4,5) метаболическая активность *L. Brevis* снижается [374]. Известно, что спирты, в том числе вторичные легче окисляются до соответствующих кетонов [288], но в результате метаболической активности *L. Brevis* наблюдается восстановление 2-бутанона, полученного из 2,3-бутандиола, до 2-бутанола [482], чем можно объяснить наличие значительных концентраций втор-бутанола в опытных образцах.

Исходя из того, что использование дрожжевых осадков может способствовать накоплению 2-бутанола в получаемом дистилляте, нами были проведены исследования по установлению степени влияния дрожжевых осадков, полученных в результате брожения виноматериалов, и автолизатов дрожжей на накопление 2-бутанола в молодых коньячных дистиллятах. Для обогащения коньячных виноматериалов компонентами дрожжей были использованы дрожжевые осадки, полученные после сбраживания насухо белых и красных виноматериалов активными сухими дрожжами (АСД), и дрожжевые осадки, полученные после сбраживания виноматериалов на хересных дрожжах, а также автолизаты дрожжей.

В результате было получено 10 вариантов экспериментальных образцов виноматериалов (Таблица 52). Дистилляцию подготовленных виноматериалов осуществляли на аппаратах двойной сгонки шарантского типа с вместимостью нагревательного куба 20 дм³. Объемная доля этилового спирта в спирте-сырце составляла 30-32 %. Головную фракцию отбирали в количестве 3% от содержания безводного спирта в навалке; отбор коньячного дистиллята прекращали при объемной доле этилового спирта в дистилляте 45%. В результате исследования состава летучих компонентов установлено, что во всех опытных образцах концентрация 2-бутанола, 1-пропанола, изобутилового спирта и 1-бутанола была выше по сравнению с контрольным, однако такой прирост составил не более 15 %, во всех опытных образцах концентрация втор-бутанола не превышала 1,0 мг/дм³.

Следует отметить, что только в одном образце (Вариант № 2) было установлено повышенное содержание 2-бутанола (5,8 мг/дм³), при этом данный образец был получен без приема настаивания виноматериала на дрожжах, перегонка осуществлялась непосредственно сразу после добавления дрожжей. Это возможно связано с тем, что образование 2-бутанола может происходить спонтанно через окислительную дегградацию 2,3-бутиленгликоля [303]. Тем не менее, учитывая тот факт, что при производстве коньячных виноматериалов

сульфитация запрещена, по-видимому, целесообразнее в случае использования дрожжевых осадков направлять их на перегонку сразу, не допуская длительного хранения.

Таблица 52 – Описание экспериментальных образцов

Номер варианта	Описание экспериментального образца
1 (Контроль)	Виноматериал столовый (коньячный) из сортов винограда Бианка и Первенец Магарача без добавок
2	Виноматериал столовый (коньячный) с добавлением 2 % дрожжевого осадка, оставшегося после сбраживания белых виноматериалов на активных сухих дрожжах ИОС 9002 (институт Энологии Шампани)
3	Виноматериал столовый (коньячный) с добавлением 2 % дрожжевого осадка, оставшегося после сбраживания белых виноматериалов на активных сухих дрожжах ИОС 9002 (институт Энологии Шампани) с настаиванием в течение 2 недель
4	Виноматериал столовый (коньячный) с добавлением 2 % дрожжевого осадка, оставшегося после сбраживания красных виноматериалов на активных сухих дрожжах ИОС 9002
5	Виноматериал столовый (коньячный) с добавлением 2 % дрожжевого осадка, оставшегося после сбраживания красных виноматериалов на активных сухих дрожжах ИОС 9002 с настаиванием в течение 2 недель
6	Виноматериал столовый (коньячный) с добавлением 2 % дрожжевого осадка, оставшегося после сбраживания виноматериалов на хересных дрожжах
7	Виноматериал столовый (коньячный) с добавлением 2 % дрожжевого осадка, оставшегося после сбраживания виноматериалов на хересных дрожжах с настаиванием в течение 2 недель
8	Виноматериал столовый (коньячный) с добавлением 2 % автолизата дрожжевого осадка, оставшегося после сбраживания белых виноматериалов на активных сухих дрожжах
9	Виноматериал столовый (коньячный) с добавлением 2 % автолизата дрожжевого осадка, оставшегося после сбраживания красных виноматериалов на активных сухих дрожжах
10	Виноматериал столовый (коньячный) с добавлением 2 % автолизата дрожжевого осадка, оставшегося после сбраживания виноматериалов на хересных дрожжах

Таким образом, 2-бутанол является важным соединением состава коньячных дистиллятов, с одной стороны позволяющим оценить подлинность происхождения продукции, с другой – качество исходного сырья. Контроль содержания 2-бутанола целесообразно осуществлять в процессе производства (до и после дистилляции), а также при приемке коньячных дистиллятов и готовой продукции [168].

В результате проведенных исследований установлено, что характерным диапазоном варьирования концентрации 2-бутанола в коньячной продукции является интервал от 0,5 до 10,0 мг/дм³, в дистиллятах из зернового сырья концентрация 2-бутанола не превышала 2,0 мг/дм³. При выработке дистиллятов из виноградной выжимки экстремального повышения концентрации 2-бутанола не наблюдается (более 6,0 мг/дм³). При производстве дистиллятов из дрожжевых осадков повышается риск существенного увеличения концентрации 2-бутанола в коньячных дистиллятах, сопровождающегося увеличением концентрации диацетила, этилацетата, этиллактата, этилацетала, пропионовой, масляной, изомасляной и уксусной кислот. Однако при добавлении дрожжей и их автолизатов в виноматериал перед дистилляцией с соблюдением правил производства, экстремального повышения концентрации 2-бутанола не происходит.

4.3.5 Влияние технологических факторов на уровень концентраций средних эфиров

Согласно полученным нами экспериментальным данным концентрация этилацетата в эталонных коньячных дистиллятах варьировала в диапазоне от 102,6 до 1968 мг/дм³. В целом для большинства проанализированных образцов характерным являлся интервал 300,0-800,0 мг/дм³, концентрация этилацетата на уровне свыше 1000 мг/дм³ была идентифицирована преимущественно в дистиллятах с длительным сроком выдержки в контакте с древесиной дуба (15 лет и более). Экспериментально установлено, что образцы с содержанием этилацетата на уровне свыше 2000 мг/дм³ имели негативную органолептическую оценку. При исследовании общей динамики изменения концентрации этилацетата в процессе выдержки коньячных дистиллятов (в разрезе хозяйств-изготовителей разных зон производства) было установлено, что в период первых 15 лет выдержки в целом наблюдалось постепенное увеличение концентрации

этилацетата (Рисунок 27а). При анализе динамики изменения концентрации этилацетата на примере российских дистиллятов (со сроком выдержки до 40 лет включительно) установлено, что такая зависимость сохранялась на протяжении всего анализируемого периода выдержки.

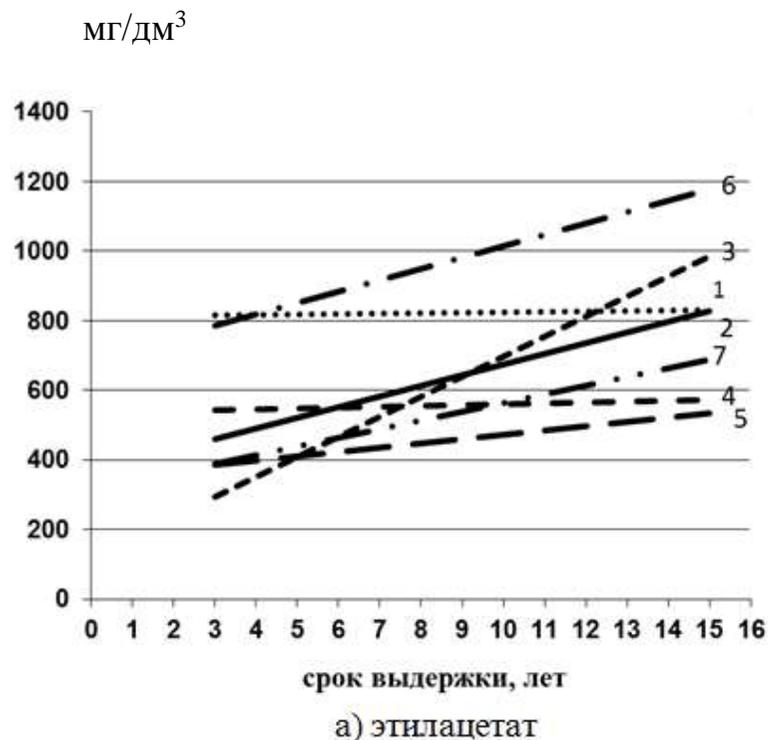
Концентрация метилацетата в исследуемых коньячных дистиллятах составила от 1,4 до 176,4 мг/дм³. В целом по продукции всех представленных хозяйств-изготовителей была установлена общая тенденция постепенного повышения концентрации метилацетата в процессе выдержки (Рисунок 27б).

Характерные диапазоны концентраций этилацетата и метилацетата в зависимости от категории российского коньяка представлены в Таблице 53.

Таблица 53 – Характерные диапазоны концентраций этилацетата и метилацетата в зависимости от категории российского коньяка

Категория российского коньяка	Этилацетат, мг/дм ³	Метилацетат, мг/дм ³
Трех-пятилетний	94,8-247,3	5,1-27,1
КВ и КВВК	17,9-266,5	14,8-30,3
КС и ОС	210,7-506,6	2,7-57,7

Согласно результатам статобработки концентрация изоамилацетата коррелирует с возрастом коньячных дистиллятов, однако достаточно низкий уровень концентраций данного компонента в эталонных образцах продукции не позволяет использовать его в качестве маркера возраста. Это обусловлено тем, что повышение уровня концентрации изоамилацетата в первую очередь связывают с качеством используемого виноматериала. Следует учитывать, что механизм образования изоамилацетата связан с активностью фермента эстеразы, синтезируемого дрожжевыми клетками, поэтому концентрация изоамилацетата зависит в первую очередь от условий брожения и расы дрожжей [266]. Кроме того, повышение концентрации до уровня свыше 1 мг/100 см³ безводного спирта негативно сказывается на органолептических свойствах коньяка [266]. Поэтому нормирование изоамилацетата целесообразно ввиду существенного влияния на органолептические свойства коньячной продукции с установлением пределов концентрации, характерных для эталонных коньячных дистиллятов и коньяков.



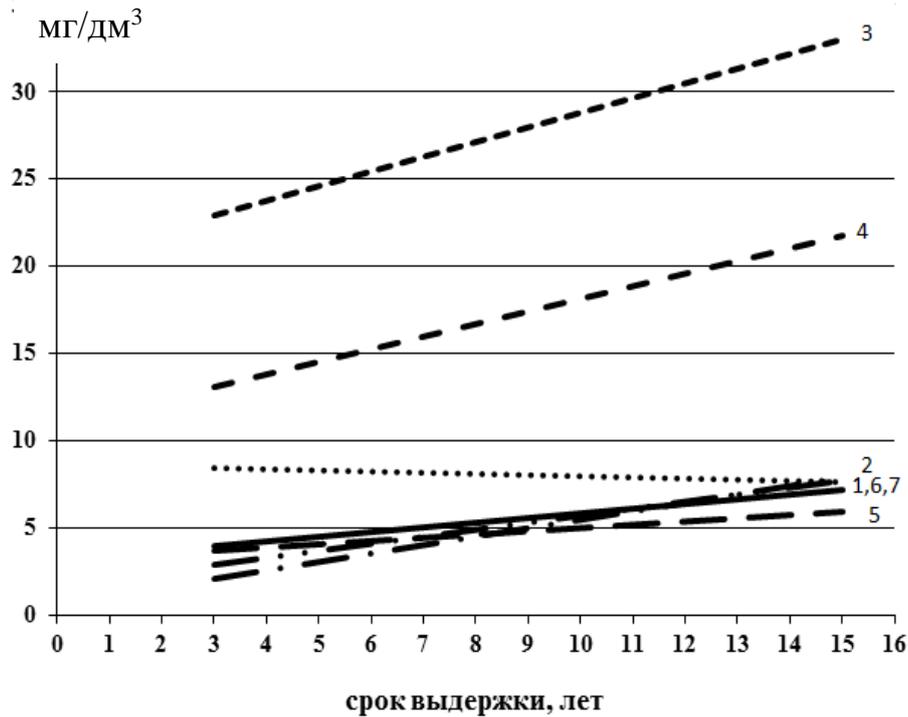
1. Западная часть Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское»)
2. Каспийское побережье Кавказа (ОАО «Дербентский коньячный комбинат»)
3. Центральная часть Пиренейского полуострова (регион Ла Манча, Испания)
4. Департамент Шаранта (Франция)
5. Юго-западное побережье Каспийского моря (Восточная часть Южного Кавказа, Азербайджан)
6. Северо-восток Армянского нагорья (Южный Кавказ, Армения, «Араратский винзавод»)
7. Восточное побережье полуострова Крым (ТОД «Коньячный Дом Коктебель»)

Рисунок 27 - Динамика изменения концентрации этилацетата (а) и метилацетата (б) в процессе выдержки коньячных дистиллятов

Экспериментально установлено, что концентрация изоамилацетата в эталонных образцах коньячных дистиллятов составила от менее 0,1 до 8,2 мг/дм³ (характерным являлся диапазон 0,5-3,0 мг/дм³), в коньяках – от менее 0,1 до 0,8 мг/дм³. При этом в образцах с отрицательной органолептической характеристикой изоамилацетат был идентифицирован на уровне более 20 мг/дм³.

По результатам статобработки концентрация этилкаприлата коррелирует (на значимом уровне) с хозяйством-изготовителем. Согласно литературным данным содержание этиловых эфиров высших кислот (каприловой и каприновой) в коньяках стран СНГ характеризуется приблизительным соотношением 2-3:1; для французских коньяков характерно соотношение 0,5-1:1 [230]. Учитывая низкий порог концентраций по аромату (5-10 мг/дм³) и по вкусу (20 мг/дм³), характерные для компонентов энантиомерного эфира, влияние данных соединений на органолептические свойства коньячной продукции очень существенно. Экспериментально установлено, что концентрация этилкаприлата в коньячных дистиллятах молодых и выдержанных, выработанных в условиях хозяйств-изготовителей разных зон производства, варьировала в диапазоне от 0,2 до 29,8 мг/дм³; концентрация этилкаприната – от менее 0,1 до 28,4 мг/дм³. Результаты анализа полученных данных позволили выявить общую тенденцию увеличения концентрации этилкаприлата с повышением срока выдержки коньячных дистиллятов. В российских коньяках разных категорий концентрация этилкаприлата идентифицирована в интервале 3,9-10,5 мг/дм³; этилкаприната – 5,8-11,2 мг/дм³. Наивысший уровень концентрации этилкаприлата установлен в дистиллятах, выработанных в регионе Ла Манча (Испания) – от 23,5 до 29,8 мг/дм³. Высоким уровнем концентрации отличались также дистилляты, выработанные в Департаменте Шаранта (Франция) – от 5,1 до 29,0 мг/дм³; в дистиллятах, представленных другими хозяйствами-изготовителями, концентрация этилкаприлата в среднем составляла не более 10,0 мг/дм³ (Рисунок 28).

Известно, что высокий уровень концентрации компонентов «энантового эфира» в коньячных дистиллятах, к которому стремятся производители в целях улучшения органолептических свойств продукции, достигается при перегонке виноматериалов с дрожжами, исходя из этого на перегонку рекомендуется направлять мутные виноматериалы, содержащие дрожжи [87, 237, 250].



1. Западная часть Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское»)
2. Каспийское побережье Кавказа (ОАО «Дербентский коньячный комбинат»)
3. Центральная часть Пиренейского полуострова (регион Ла Манча, Испания)
4. Департамент Шаранта (Франция)
5. Юго-западное побережье Каспийского моря (Азербайджан)
6. Северо-восток Армянского нагорья (Южный Кавказ, Армения, «Арагатский винзавод»)
7. Восточное побережье полуострова Крым (ТОД «Коньячный Дом Коктебель»)

Рисунок 28 - Динамика изменения концентрации этилкаприлата в процессе выдержки коньячных дистиллятов

Перегонка с дрожжами способствует значительному повышению концентрации этиловых эфиров, входящих в состав «энантовых эфиров» (до 150%), по некоторым данным концентрация этилкаприлата может достигать 63,0мг/дм³ в дистилляте (70% об). [250]. В соответствии с положениями «Общей

технологической инструкции приготовления коньяков» [239] доля дрожжей в столовых (коньячных) виноматериалах, направляемых на перегонку, может составлять до 2%. По данным Н.М. Агеевой и Р.В. Аванесьянца [8] в молодых коньячных дистиллятах, выработанных из сортов Алиготе, Первенец Магарача и Бианка по традиционной технологии, содержание этилкаприлата составило 9,0; 3,7; 6,3 мг/дм³ соответственно; этилкаприната – не более 1,2 мг/дм³; при применении авторами биотехнологического регулирования процесса брожения с помощью биомассы дрожжей наблюдалось увеличение концентрации этилкаприлата и этилкаприната, но не более 16,8 и 4,2 мг/дм³ соответственно. По данным Ю.Ф. Якубы [282] концентрация этилкаприлата и этилкаприната в средней фракции дистиллята, выработанного из столового виноматериала (сорт – Первенец Магарача разной степени зрелости) составила не более 6,0 и 51,5 мг/дм³ соответственно; в средней фракции дистиллятов, выработанных из дрожжевых осадков, концентрация этилкаприлата составляла более 19,0 мг/дм³, этилкаприната – свыше 170,0 мг/дм³ [282]. Это свидетельствует о том, что дистилляты из дрожжевых осадков содержат значительно более высокие концентрации этилкаприлата и этилкаприната по сравнению с дистиллятами, выработанными из столового вина с добавлением дрожжей в пределах допустимых норм. Использование таких дистиллятов в качестве сырья при производстве российских коньяков правилами не допускается. Однако перегонка виноматериалов, в которые вводят дрожжевую гущу, а также продукты переработки и автолиза дрожжей, является эффективным и разрешенным приемом [8]. Имеются данные, свидетельствующие о том, что максимальное количество «энантового эфира» образуется при выдержке виноматериалов на хересных дрожжах. Коньячные дистилляты, полученные в результате такой выдержки, по качеству превосходят дистилляты, полученные из виноматериалов, выдержанных на винных дрожжах [87].

Для установления степени влияния дрожжей на диапазон варьирования концентрации компонентов «энантового эфира» в коньячных дистиллятах нами были получены и исследованы опытные образцы коньячных дистиллятов,

выработанные с использованием дрожжевых осадков и их автолизатов. Для исследований был использован осветленный столовый (коньячный) виноматериал (объемная доля этилового спирта 8,8 % об; массовая концентрация титруемых кислот, 6,9 г/дм³; массовая концентрация общего диоксида серы 11,0 мг/дм³). Для обогащения коньячных виноматериалов компонентами дрожжей были использованы дрожжевые осадки, полученные после сбраживания насухо белых и красных виноматериалов активными сухими дрожжами (АСД), и дрожжевые осадки, полученные после сбраживания виноматериалов на хересных дрожжах. В результате было подготовлено 10 вариантов (В1-В10) виноматериалов вместе с контролем для последующей дистилляции (Таблица 52, стр. 229). При исследовании состава летучей фракции выработанных дистиллятов было установлено, что в результате выдержки виноматериалов на дрожжевых осадках и их автолизатах во всех опытных образцах увеличилась концентрация метилацетата, метилкаприлата и этилкаприлата. Экспериментально установлено, что уровень концентрации этилкаприлата в опытных образцах составил от 4,2 до 16,3 мг/дм³ (Рисунок 29).

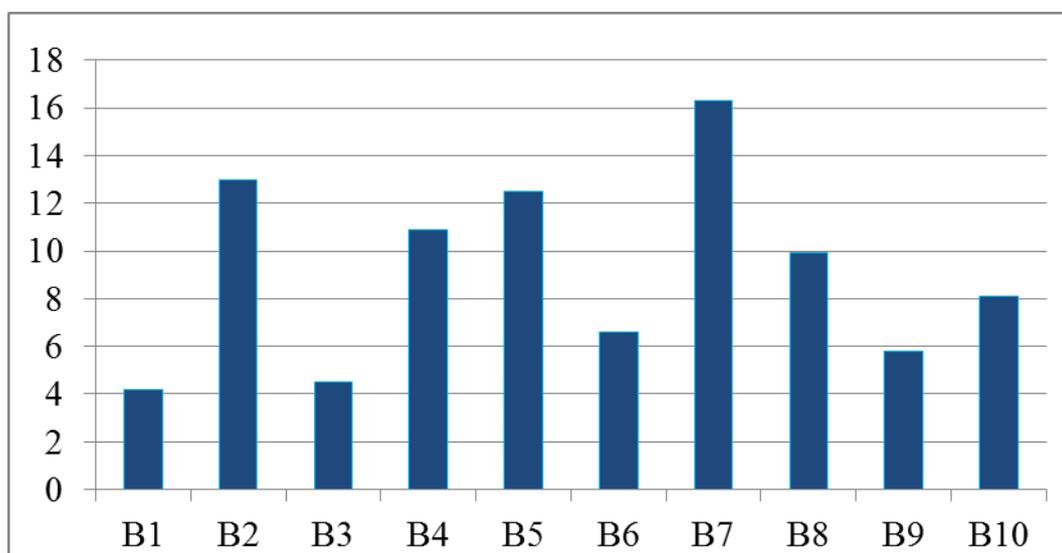


Рисунок 29 - Влияние способа подготовки виноматериалов перед дистилляцией на уровень концентрации этилкаприлата в молодых коньячных дистиллятах, мг/дм³

Наиболее высокий уровень концентрации этилкаприлата был идентифицирован в образцах под Вариантами 2,4,5,7. Полученные результаты свидетельствуют о том, что добавление в перегоняемый виноматериал

дрожжевых осадков способствует большему обогащению коньячных дистиллятов компонентами «энантового эфира», чем использование автолизатов дрожжей. Установлено, что при настаивании виноматериала на дрожжах в течение двух недель перед перегонкой уровень концентрации этилкаприлата был выше, чем в вариантах, предусматривающих перегонку виноматериалов сразу после добавления дрожжевых осадков. Следует отметить, что наивысший уровень концентрации этилкаприлата был идентифицирован в образце, полученном с использованием дрожжевого осадка, оставшегося после сбраживания виноматериалов на хересных дрожжах с настаиванием в течение 2 недель. Таким образом, добавление дрожжевых осадков в пределах допустимых норм (2%) способствовало увеличению концентрации компонентов «энантового эфира», в частности, этилкаприлата, при этом концентрация этилкаприлата в опытных образцах не превышала 17 мг/дм³.

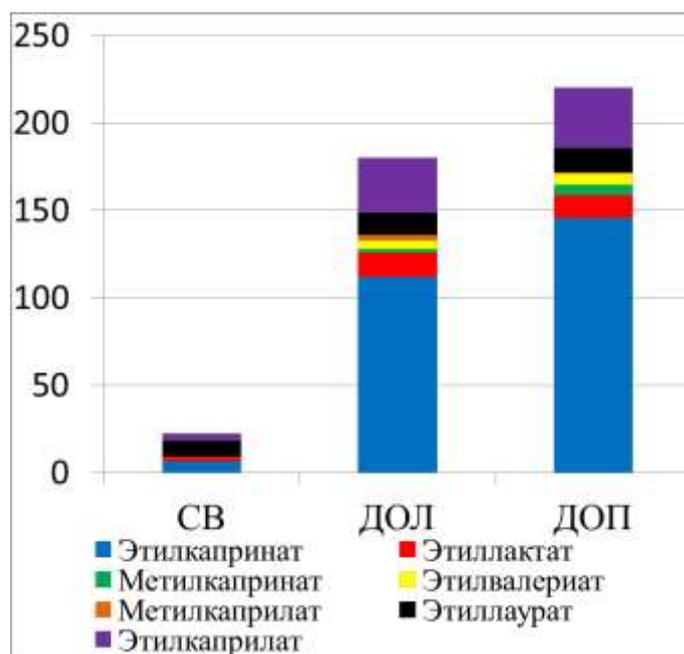


Рисунок 30 - Влияние вида сырья на состав средних эфиров в дистиллятах, выработанных из разного сырья, мг/дм³

При анализе данных по средним эфирам в образцах дистиллятов, выработанных из жидких дрожжевых осадков, установлено, что уровень концентрации средних эфиров в них был более чем в 10 раз выше уровня, установленного в образцах, выработанных из столового вина (Рисунок 30, СВ – дистилляты из столового виноматериала, n=5; ДОЛ – дистилляты из дрожжевых осадков, перегонка в лабораторных условиях,

n=14; ДОП–дистилляты из дрожжевых осадков, перегонка в производственных условиях, n=2). Необходимо отметить, что такой прирост эфиров обеспечивался главным образом за счет увеличения концентраций этилкаприлата и этилкаприната. Концентрация этилкаприлата в опытных образцах, полученных в

лабораторных условиях, составила от 16,2 до 54,0 мг/дм³; этилкаприната – от 68,0 до 148,2 мг/дм³. В образце, полученном из дрожжевых осадков в производственных условиях, концентрация этилкаприлата составила 56,1 мг/дм³, этилкаприната – 146,8 мг/дм³. Полученные данные подтверждают целесообразность направления на дистилляцию виноматериалов с добавлением дрожжей, при этом существенное увеличение доли дрожжевых осадков позволяет значительно повысить концентрацию этилкаприлата и этилкаприната. Использование такого приема не приводит к ухудшению органолептических свойств коньячной продукции, более того, добросовестные производители тем самым стремятся улучшить качество дистиллятов в целом, но в таких случаях используемые технологические приемы должны быть отражены в технологической инструкции. Результаты проведенных исследований показывают, что наличие высоких концентраций этилкаприлата и этилкаприната в коньячном дистилляте или коньяке может быть признаком использования существенной доли дрожжевых осадков при производстве. Поэтому, если в опытном образце содержание этилкаприлата превышает 40 мг/дм³, требуется более подробное исследование состава с учетом покомпонентного анализа жирных кислот.

Таким образом, по результатам проведенных исследований установлено, что в коньячных дистиллятах, характеризующихся высоким уровнем качества, концентрация этилацетата не превышает 2000 мг/дм³, метилацетата – 200,0 мг/дм³. Для российских коньяков типичным является диапазон концентраций этилацетата на уровне не более 500,0 мг/дм³, метилацетата – не более 50,0 мг/дм³; для коньячных дистиллятов – 300,0-800,0 мг/дм³ и 10,0-80,0 мг/дм³ соответственно. В качественных коньячных дистиллятах и коньяках концентрация изоамилацетата не превышает 10,0 мг/дм³. Экспериментально установлено, что концентрация этилкаприлата в коньячных дистиллятах молодых и выдержанных, выработанных в условиях хозяйств-изготовителей разных зон производства, составляет от 0,2 до 29,8 мг/дм³; концентрация этилкаприната – от менее 0,1 до 28,4 мг/дм³. Показано, что добавление

дрожжевых осадков в перегоняемый виноматериал в пределах допустимых норм способствует увеличению концентрации компонентов «энантового эфира»; концентрация этилкаприлата в коньячном дистилляте на уровне, превышающем 40 мг/дм^3 , может являться следствием использования значительной доли дрожжевых осадков.

4.3.6 Влияние технологических факторов на уровень концентраций альдегидов, ацеталей и кислот

4.1.6.1 Ацетальдегид. Согласно требованиям действующих стандартов в коньячных дистиллятах и коньяках нормируется массовая концентрация альдегидов в пересчете на уксусный альдегид, которая не должна превышать $50,0 \text{ мг/100 см}^3$ безводного спирта. По литературным данным [426] порогом низкого качества крепких спиртных (виски, бренди) является концентрация ацетальдегида на уровне 200 мг/дм^3 и более. Согласно результатам статобработки, полученных нами в ходе обработки экспериментальных данных, концентрация ацетальдегида оказывает существенное влияние на органолептические свойства продукции (в пределах нормируемых значений) и увеличивается с повышением категории продукции. В опытных образцах качественных коньячных дистиллятов разных зон производства концентрация ацетальдегида варьировала в широком диапазоне: от $39,2$ до $513,3 \text{ мг/дм}^3$. В российских коньяках концентрация ацетальдегида идентифицирована в интервале $41,8$ - $219,4 \text{ мг/дм}^3$. Согласно данным R. Madrega и др. ацетальдегид накапливается на первоначальном этапе выдержки дистиллятов, при этом уровень его концентрации при выдержке на французском дубе значительно выше, чем при выдержке на американском дубе, что связывают с разницей размеров пор древесины, влияющей на концентрацию кислорода [406]. По нашим данным, в период первых 15 лет выдержки наиболее низкий уровень концентрации ацетальдегида характерен для дистиллятов, выработанных в Центральной части Пиренейского полуострова (регион Ла Манча, Испания): не

более 160,0 мг/дм³; самый высокий – для дистиллятов, выработанных на Северо-востоке Армянского нагорья (Южный Кавказ, Армения): до 320,0 мг/дм³. В опытных образцах дистиллятов из Департамента Шаранта (Франция) концентрация ацетальдегида составила от 180,0 до 270,0 мг/дм³; в дистиллятах, произведенных на Юго-западном побережье Каспийского моря (Восточная часть Южного Кавказа, Азербайджан), ацетальдегид идентифицирован на уровне 170,0-320,0 мг/дм³. С целью выявления общей динамики изменения массовой концентрации ацетальдегида в коньячных дистиллятах (в зависимости от срока выдержки в контакте с древесиной дуба) нами была проведена дифференциация образцов, выработанных на территории Северного Кавказа и в долине реки Кумы (самая представительная выборка). Образцы были сгруппированы с учетом возраста с шагом в пять лет. В ходе анализа полученных данных установлено, что с увеличением срока выдержки коньячных дистиллятов наблюдалась тенденция повышения уровня концентрации ацетальдегида (Рисунок 31). Наиболее высокий уровень массовой концентрации был установлен в дистиллятах от 31 до 35 лет выдержки (461,6 мг/дм³), наименьший – в дистиллятах со сроком выдержки менее 5 лет (39,2 мг/дм³).

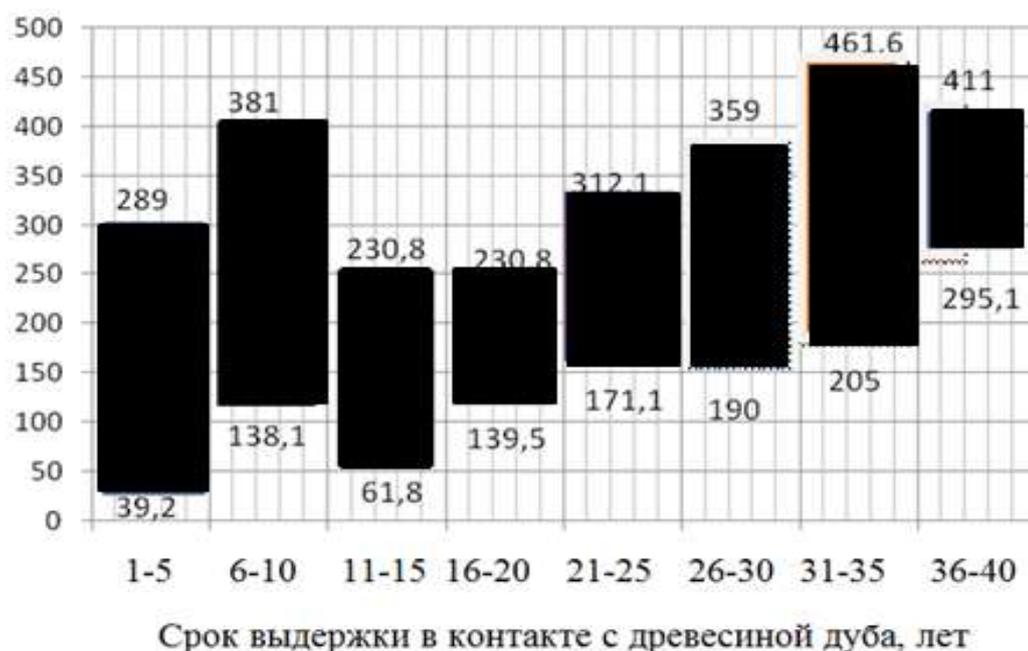


Рисунок 31 – Динамика изменения массовой концентрации ацетальдегида в зависимости от срока выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба, мг/дм³

В эталонных образцах российских коньяков установлена аналогичная зависимость: с повышением категории массовая концентрация ацетальдегида увеличивалась. В коньяках, выработанных из дистиллятов со сроком выдержки не более пяти лет, содержание ацетальдегида составило 41,8-122,8 мг/дм³; в коньяках категории «КВ» и «КВВК» массовая концентрация ацетальдегида варьировала в диапазоне от 79,5 мг/дм³ до 202,1 мг/дм³; в коньяках категорий «КС» и «ОС» ацетальдегид идентифицирован на уровне от 143,5 до 219,4 мг/дм³. Согласно полученным экспериментальным данным концентрация ацетальдегида наиболее интенсивно увеличивается в период первых 10 лет выдержки, затем наблюдается некоторый тренд на снижение концентрации и последующий рост на всем протяжении выдержки дистиллятов в контакте с древесиной дуба. Характерные диапазоны варьирования ацетальдегида в эталонной коньячной продукции идентифицированы в пределах нормируемых значений.

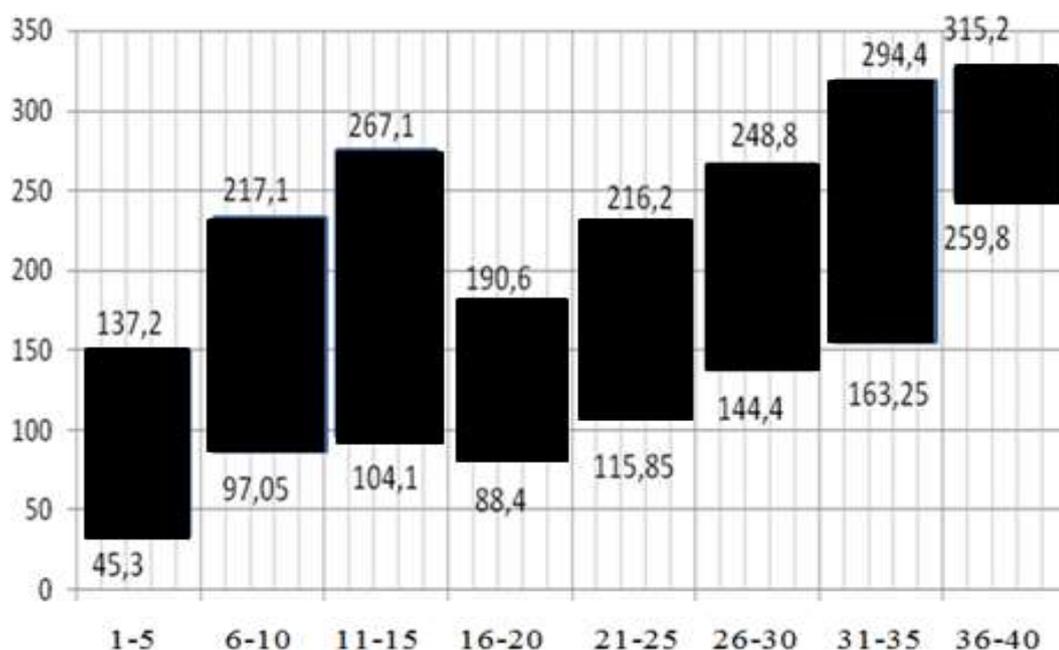
4.3.6.2 Ацетали. При взаимодействии альдегидов со спиртами образуются ацетали, которые оказывают положительное влияние на букет; при этом основную долю составляет этилацеталь [109]. Рядом авторов показано, что содержание ацетала зависит от спиртуозности; при крепости коньячного дистиллята 50% об. связывается примерно 21 % ацетальдегида [109, 250, 440]. По данным С. Mazerolles и др. [416] концентрация ацеталей в свежеперегнанном коньячном дистилляте может достигать 420 мг/дм³. Согласно результатам наших исследований концентрация этилацетала в исследованных коньячных дистиллятах составила 8,1-261,5 мг/дм³. По данным статобработки корреляция между уровнем концентрации ацеталей и анализируемыми признаками (хозяйство-изготовитель, категория (срок выдержки), дегустационная оценка) составляет менее 0,6 (статистически не значимый уровень). Самые высокие концентрации были идентифицированы в дистиллятах, выработанных на территории Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское») – свыше 300,0 мг/дм³, при этом установлено, что в большинстве образцов ЗАО «Новокубанское» концентрация этилацетала превышала 60,0 мг/дм³. Самый низкий уровень этилацетала был установлен в коньячных дистиллятах, выработанных на

Восточном побережье полуострова Крым (ТОД «Коньячный Дом Коктебель») – не более 38,3 мг/дм³. В продукции, произведенной в других зонах (хозяйствах), концентрация этилацетата варьировала в сопоставимых диапазонах и в среднем составляла от 30,0 до 80,0 мг/дм³.

Концентрация метилацетата в опытных образцах составила от менее 0,1 до 17,0 мг/дм³.

4.3.6.3 Жирные кислоты, диацетил, ацетон. При окислении ацетальдегида образуется уксусная кислота, уровень концентрации которой зависит от многих факторов. Образование летучих кислот происходит в процессе спиртового брожения, при яблочно-молочном брожении и при хранении виноматериалов [266]. Следует учитывать, что уксусная кислота активно вовлекается в последующие превращения вторичных продуктов брожения [220]. При исследовании состава коньячных дистиллятов и российских коньяков разных зон производства и хозяйств-изготовителей в эталонных образцах коньячной продукции были идентифицированы уксусная, пропионовая, изомасляная, масляная, изовалериановая, валериановая, каприловая кислоты. Согласно результатам статобработки экспериментальных данных уксусная кислота, является одним из основных компонентов с четко выраженной тенденцией увеличения концентрации с повышением возраста коньячного дистиллята. Кроме того, выявлена корреляция концентрации уксусной кислоты с хозяйством-изготовителем коньяка, категорией и уровнем его дегустационной оценки. При анализе экспериментальных данных по уксусной кислоте в коньячных дистиллятах (со сроком выдержки не более 15 лет) самые низкие концентрации были идентифицированы в образцах, выработанных в ЗАО «Новокубанское» (Западная часть Северного Кавказа) – не более 160,0 мг/дм³; самые высокие – в дистиллятах Араратского винзавода (Южный Кавказ, Армения) – концентрация уксусной кислоты в образцах данного хозяйства (со сроком выдержки не более 15 лет) составляла свыше 400,0 мг/дм³. В целом установлена общая тенденция повышения концентрации уксусной кислоты с

увеличением периода выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба (независимо от зоны производства и хозяйства-изготовителя). Это обусловлено постоянным накоплением уксусной кислоты при выдержке в результате окисления этанола и частичного его испарения. Экспериментально установлено, что при выдержке коньячных дистиллятов свыше 15 лет накопление уксусной кислоты происходит более интенсивно, такая динамика была характерна для всех исследуемых коньячных дистиллятов российского производства. В целом независимо от хозяйства-изготовителя наблюдался постоянный рост концентраций уксусной кислоты, как по верхней границе, так и по нижней границе. Исключение составила продукция со сроком выдержки от 16 до 20 лет: на данном отрезке наблюдалось некоторое снижение массовой концентрации уксусной кислоты (Рисунок 32). При анализе данных по российским коньякам выявлены аналогичные тенденции.



Срок выдержки в контакте с древесиной дуба, лет

Рисунок 32 – Динамика изменения массовой концентрации уксусной кислоты в коньячных дистиллятах в зависимости от срока выдержки в контакте с древесиной дуба, мг/дм³

Таким образом, концентрация уксусной кислоты является одним из важных критериев при комплексном контроле качества коньячной продукции. Экспериментально установлено, что концентрация уксусной кислоты в коньячных дистиллятах растет на всем протяжении выдержки, при этом следует отметить, что в эталонных образцах коньячных дистиллятов уровень концентрации уксусной кислоты был как минимум в 2 раза ниже уровня, установленного в действующих нормативных документах.

При исследовании состава коньячных дистиллятов и российских коньяков, характеризующихся высоким уровнем органолептической оценки, были идентифицированы помимо уксусной кислоты пропионовая, масляная, изомасляная, валериановая, изовалериановая и каприловая кислоты. Согласно результатам статистической обработки выдержка не является фактором, оказывающим влияние на накопление данных компонентов в коньячных дистиллятах и коньяках; кроме того, в установленных диапазонах концентраций изменения в содержании анализируемых кислот не оказывают существенного влияния на органолептические свойства продукции.

Таким образом, установленные уровни концентраций по анализируемым соединениям являются типичными для качественной продукции любой категории (срока выдержки) независимо от места выработки и технологических нюансов. Данный факт является очень существенным ввиду того, что указанные кислоты относят к соединениям, обладающим высоким уровнем информативности о качестве продуктов брожения в целом.

По данным Т.С. Хибахова высокие концентрации масляной и пропионовой кислот в отдельных случаях выявляются в коньячных дистиллятах, получаемых перегонкой недоброкачественного вина [250, 266]. Следует учитывать, что количество жирных кислот в коньячном дистилляте зависит от режимов перегонки, так как концентрация летучих кислот достигает максимума в конце отбора хвостовой фракции [108, 137]. Но, несмотря на возможность частичного регулирования концентрации жирных кислот при перегонке, в коньячных дистиллятах, выработанных из больных виноматериалов,

концентрация отдельных соединений будет превышать уровни, характерные для дистиллятов, вырабатываемых из здоровых виноматериалов.

Согласно результатам наших исследований при производстве дистиллятов из дрожжевых осадков наблюдалось существенное увеличение уровня концентрации 2-бутанола, которое сопровождалось повышением концентрации ряда соединений, в том числе, пропионовой и масляной кислот, а также диацетила, что может быть следствием повышения ферментативной активности в результате деятельности микрофлоры. Концентрация пропионовой кислоты в опытных образцах с повышенным уровнем 2-бутанола составила 15,5 мг/дм³, масляной кислоты – 85,8 мг/дм³ диацетила – 18,5 мг/дм³.

Следует учитывать, что диацетил, так же как пропионовая и масляная кислоты, является компонентом нативного происхождения, он формируется в период брожения вследствие окисления ацетоина – продукта деградации лимонной кислоты [410]. Согласно данным Р.А. Кадымовой [99] молочнокислые бактерии вида *L. Plantarum*, *L. Brevis*, *L. Buchneri* образуют высокие концентрации ацетоина и диацетила, особенно *L. Plantarum* [99], что позволяет рассматривать указанные компоненты в комплексе при оценке качества коньячной продукции. Следует иметь в виду, что некоторые масляные ароматизаторы изготавливают с использованием диацетила, поэтому концентрацию диацетила в коньяке на уровне выше 4 мг/дм³ ряд специалистов рассматривает как отрицательный фактор [307].

Сводные данные по уровню концентраций пропионовой и масляной кислот, диацетила и ацетоина по результатам комплексных исследований эталонных образцов коньячной продукции, приведены в Таблице 54. Экспериментально установлено, что концентрация пропионовой кислоты в качественных коньячных дистиллятах и российских коньяках варьирует в широком диапазоне (от менее 0,1 до 12,1 мг/дм³). Диапазоном, характерным для более 90% проанализированных образцов с положительной органолептической оценкой независимо от режимов перегонки (шарантские аппараты и аппараты ПУ-500), являлся интервал 0,2-6,0 мг/дм³.

Таблица 54 – Уровни концентраций пропионовой, масляной кислот, диацетила и ацетоина в эталонных коньячных дистиллятах молодых и выдержанных (от 1 до 40 лет) и российских коньяках

Показатель состава, мг/дм ³	Российский коньяк			Коньячный дистиллят		
	Min	Max	Характерный диапазон	Min	Max	Характерный диапазон
Пропионовая кислота	< 0,1	1,0	0,2-0,6	< 0,1	12,1	0,5-6,0
Масляная кислота	0,9	12,1	1,0-8,0	0,4	26,4	1,0-10,0
Диацетил	< 0,1	4,3	<0,1-3,0	< 0,1	8,2	<0,1-3,0
Ацетоин	< 0,1	6,5	1,0-5,0	1,3	12,1	3,0-10,0

По масляной кислоте характерным является диапазон от 1,0 до 10,0 мг/дм³ включительно, при этом максимальные значения в некоторых единичных образцах достигали 20,0 мг/дм³ и более. Диацетил в коньяках идентифицирован на уровне от менее 0,1 до 4,3 мг/дм³; в коньячных дистиллятах – от менее 0,1 до 8,2 мг/дм³; характерным для более 90% проанализированных образцов с положительной органолептической оценкой являлся интервал от менее 0,1 до 3,0 мг/дм³. Концентрация ацетоина в эталонной коньячной продукции идентифицирована в диапазоне от 1,0 до 10,0 мг/дм³.

4.3.6.4 Соотношения концентраций Уксусная кислота : Ацетальдегид : Этилацетат. Результаты статистической обработки полученного нами массива экспериментальных данных подтвержден тот факт, что для коньячных дистиллятов и коньяков высокого качества, выработанных из здоровых виноматериалов в соответствии с установленными правилами производства, характерно наличие корреляции между концентрациями ацетальдегида, этилацетата и уксусной кислоты.

Известно, что этилацетат и ацетальдегид являются головными примесями, уровень их концентрации в определенной степени регулируется величиной отбора головной фракции; уксусная кислота – хвостовая примесь, уровень ее

концентрации также зависит (до определенной степени) от точки перехода на отбор хвостовой фракции. Наличие корреляций между концентрациями указанных соединений может быть обусловлено совокупностью ряда факторов, включающих исходное качество сырья (перегоняемого виноматериала) и особенности отбора фракций [239].

Согласно полученным экспериментальным данным значения соотношения концентраций уксусная кислота/ацетальдегид в эталонных образцах коньячной продукции установлены на уровне от 0,3 до 3,5.

Экспериментально установленные диапазоны варьирования значений показателей уксусная кислота/ацетальдегид и этилацетат/ацетальдегид в эталонных коньячных дистиллятах и коньяках указаны в Таблице 55.

При исследовании состава образцов коньячной продукции, поступающей на текущие испытания в научный центр «Виноделие» ФГБНУ СКЗНИИСиВ, были выявлены образцы коньячных дистиллятов, в которых значения показателя уксусная кислота/ацетальдегид составляли более 3,5. При этом следует отметить, что забракованными по органолептическим показателям были образцы, в которых показатель уксусная кислота/ацетальдегид был установлен на уровне более 5,0.

При анализе данных по показателю этилацетат/ацетальдегид было установлено, в эталонных образцах коньячной продукции данный показатель в целом составлял от 1,0 до 10,0; с увеличением срока выдержки коньячных дистиллятов наблюдалась тенденция повышения значений показателя этилацетат/ацетальдегид. В коньячных дистиллятах со сроком выдержки более 25 лет, выработанных в ЗАО «Новокубанское», расчетные значения по показателю этилацетат/ацетальдегид составили 8,0-10,0.

Таблица 55 – Экспериментально установленные диапазоны варьирования значений показателей уксусная кислота/ацетальдегид и этилацетат/ацетальдегид в эталонных коньячных дистиллятах и коньяках

Зона производства (хозяйство-изготовитель)	Уксусная кислота/ ацетальдегид		Этилацетат/ ацетальдегид	
	Общий диапазон	Характерный диапазон	Общий диапазон	Характерный диапазон
Западная часть Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское»)	0,5-2,0	0,5-2,0	1,5-10,0	3,0-5,0
Каспийское побережье Кавказа (АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат»)	0,5-3,5	0,5-2,0	3,0-8,0	3,5-5,0
Западная часть Северного Кавказа (ООО «Коньячный завод «Темрюк»)	0,3-2,0	0,5-1,5	2,0-8,0	2,0-4,0
Долина реки Кумы, зона возделывания винограда «Кумская», Ставрополье (ЗАО «Прасковейское»)	0,4-3,0	0,5-1,0	1,5-5,0	2,0-4,0
Восточное побережье полуострова Крым (ТОД «Коньячный Дом Коктебель») – <i>только по дистиллятам</i>	0,5-2,5	0,5-1,0	1,5-5,0	2,0-4,0
Северо-восток Армянского нагорья, Южный Кавказ, Армения («Арагатский винзавод») – <i>только по дистиллятам</i>	0,4-3,0	0,4-3,0	1,5-10,0	2,0-7,0
Юго-западное побережье Каспийского моря, Восточная часть Южного Кавказа, Азербайджан – <i>только по дистиллятам</i>	0,3-2,0	0,3-2,0	1,5-3,0	1,5-3,0
Регион Ла Манча, Испания – <i>только по дистиллятам</i>	1,0-3,0	1,0-3,0	3,5-6,5	3,5-6,5
Департамент Шаранта, Франция – <i>только по дистиллятам</i>	0,5-2,5	0,5-1,5	1,0-6,0	2,0-4,0
Типичный диапазон	0,3-3,5		1,0-10,0	

Согласно результатам органолептической оценки коньячные дистилляты со значениями показателя этилацетат/ацетальдегид на уровне более 15,0 отличались отрицательными характеристиками с превалированием в аромате эфираальдегидных тонов.

Таким образом, экспериментально установлено, что концентрация уксусной кислоты в коньячных дистиллятах растет на всем протяжении выдержки, верхний предел концентрации уксусной кислоты в качественных коньячных дистиллятах как минимум в 2 раза ниже уровня, установленного в действующих нормативных документах. В качественной коньячной продукции концентрация пропионовой кислоты не превышала 15,0 мг/дм³, масляной – 30,0 мг/дм³, диацетила – 10,0 мг/дм³, ацетоина – 15,0 мг/дм³.

Для коньячных дистиллятов и коньяков, отличающихся высоким уровнем органолептической оценки, выработанных из здоровых виноматериалов с соблюдением установленных технологических требований, при содержании ацетальдегида, уксусной кислоты и этилацетата в пределах нормируемых стандартами значений, характерным является следующее соотношение концентраций соединений: уксусная кислота (0,3-5,0) : ацетальдегид (1) : этилацетат (1,0-15,0).

4.3.7 Технологическая оценка возможности перехода 1,2-пропандиола в коньячный дистиллят

В настоящее время 1,2-пропандиол рассматривают с одной стороны как носитель аромата и составную часть некоторых вкусо-ароматических добавок, использование которых запрещено при производстве вин и коньяков; с другой – как естественный компонент вина, допустимый уровень содержания которого в дистиллятах из столового вина не нормируется. По некоторым данным концентрация 1,2-пропандиола в винах может достигать существенных значений (до 200 мг/дм³) [375]. Следует учитывать, что в соответствии с нормами,

установленными Международной Организацией Винограда и Вина (OIV), в тихих винах допускается до 150 мг/дм^3 1,2-пропандиола [429]. Такой высокий максимальный уровень концентрации 1,2-пропандиола в винах связывают, прежде всего, с возможностью диффузии 1,2-пропандиола (как хладагента) из холодильного оборудования в уплотнители, но при этом не исключается возможность биосинтеза данного соединения в процессе брожения. Таким образом, в столовом виноматериале, направляемом на дистилляцию, содержание 1,2-пропандиола на уровне до 150 мг/дм^3 не противоречит нормам, установленным МОВВ, а концентрация 1,2-пропандиола в дистилляте, полученном из столового виноматериала с исходным содержанием анализируемого компонента на уровне 150 мг/дм^3 , теоретически может рассматриваться как максимально допустимая.

Согласно результатам наших исследований в эталонных образцах коньячных дистиллятов и коньяков, выработанных в условиях разных географических зон стран СНГ и ЕС ($n > 1000$), концентрация 1,2-пропандиола находилась на уровне менее $0,1 \text{ мг/дм}^3$ (с учетом чувствительности ГХ-МС методики). Однако был выявлен ряд образцов с концентрацией 1,2-пропандиола на уровне от $0,8$ до $2,3 \text{ мг/дм}^3$. Такой низкий уровень концентрации 1,2-пропандиола может быть обусловлен сложностью его перехода в дистиллят при перегонке виноматериалов, так как 1,2-пропандиол является труднолетучим веществом (плотность 1036 кг/м^3 , температура кипения $187,4 \text{ }^\circ\text{C}$ при $101,3 \text{ кПа}$, давление пара при нормальных условиях $0,08 \text{ мм рт. ст.}$) [269, 336]. Тем не менее, Е.Л. Красных представлена схема перехода 1,2-диола, в том числе 1,2-пропандиола, в системе жидкость-газ и данные по энтальпии его испарения [118]. Это позволяет предположить, что при определенных условиях некоторое количество 1,2-пропандиола может переходить в дистиллят. Следовательно, наличие в коньячных дистиллятах 1,2-пропандиола на уровне более $0,1 \text{ мг/дм}^3$ может быть обусловлено как внесением данного соединения в составе вкусоароматических добавок, так и переходом в дистиллят из вина.

Известно, что коэффициент ректификации ($K'n$) конкретной примеси рассчитывается как отношение коэффициента испарения данной примеси (K_n), содержащейся в перегоняемой жидкости, к коэффициенту испарения этилового спирта (K_a) [137, 250]. Однако в реальных перегоняемых средах, содержащих этиловый спирт и воду в разных соотношениях, а также другие примеси, коэффициенты ректификации отдельных компонентов значительно зависят от целого ряда факторов: доли этилового спирта в перегоняемом растворе, растворимости примесей в этиловом спирте и водно-спиртовых растворах разной концентрации, взаимной растворимости различных примесей [137, 250]. Исходя из этого при исследовании перехода летучих веществ в дистиллят, как правило, ориентируются на данные, полученные эмпирически.

Для установления возможного максимального уровня концентрации 1,2-пропандиола в коньячных дистиллятах нами были приготовлены водно-спиртовые растворы с объемной долей этилового спирта 9,0 и 15,0 %. В полученные растворы вносили 1,2-пропандиол из расчета 50, 100, 150 мг/дм³ соответственно.

Помимо водно-спиртовых растворов нами в качестве исходного образца был рассмотрен столовый виноматериал с объемной долей этилового спирта 10,2%, выработанный в условиях микровиноделия ФГБНУ СКЗНИИСиВ из суслу (купаж), полученного путем переработки смеси сортов винограда Алиготе и Рислинг Рейнский с отделением мезги (брожение суслу осуществляли согласно установленным правилам с применением современных штаммов дрожжей вида *Saccharomyces cerevisiae*). В виноматериал также был внесен 1,2-пропандиол из расчета 50, 100, 150 мг/дм³ соответственно. Полученные опытные образцы водно-спиртовых растворов и виноматериалов были подвергнуты дистилляции на аппарате двойной сгонки шарантского типа с вместимостью нагревательного куба 20 дм³; объемная доля этилового спирта в спирте-сырце составляла 30-32%. Головную фракцию отбирали в количестве не менее 1% от содержания безводного спирта в навалке; отбор коньячного дистиллята прекращали при

объемной доле этилового спирта в дистилляте 45%. В полученных опытных образцах дистиллятов определяли массовую концентрацию 1,2-пропандиола методом ГХ-ПИД и ГХ-МС. Результаты исследований представлены в Таблице 56.

Таблица 56 – Результаты определения массовой концентрации 1,2-пропандиола в опытных образцах

Концентрация 1,2-пропандиола в исходном образце, мг/дм ³		Массовая концентрация 1,2-пропандиола в полученных дистиллятах, мг/дм ³			
		Дистиллят первой перегонки	Дистилляты второй перегонки		
			Головная фракция (5 % от объема дистиллята первой перегонки)	Средняя фракция (15 % от объема дистиллята первой перегонки)	Хвостовая фракция (40 % от объема дистиллята первой перегонки)
Водно-спиртовой раствор, 9 % об.	50	3,08±0,50	1,81±0,30	1,50±0,27	2,25±0,40
	100	3,73±0,55	0,91±0,14	2,10±0,37	1,88±0,30
	150	4,22±0,55	1,38±0,22	2,2±0,40	2,35±0,40
Водно-спиртовой раствор, 15 % об.	50	1,89±0,30	1,59±0,26	0,83±0,15	0,85±0,15
	100	1,88±0,28	2,46±0,40	0,80±0,15	0,96±0,15
	150	2,33±0,40	2,55±0,45	1,08±0,15	1,34±0,22
Столовый виноматериал, 10,2 % об.	50	2,84±0,50	1,66±0,30	1,84±0,33	2,35±0,40
	100	3,35±0,60	1,70±0,30	2,4±0,40	1,75±0,30
	150	3,84±0,60	1,76±0,30	2,8±0,50	2,73±0,50

Согласно полученным экспериментальным данным при наличии 1,2-пропандиола в исходном перегоняемом материале в концентрациях 50, 100 и 150 мг/дм³ наблюдается его частичный переход в дистиллят (спирт-сырец) при первой перегонке, а также в головную, среднюю и хвостовую части погона при второй перегонке. Экспериментально установлено, что с увеличением

концентрации 1,2-пропандиола в исходном перегоняемом материале его доля в дистилляте повышалась, однако зависимости между уровнем концентрации 1,2-пропандиола в исходном перегоняемом материале и в дистилляте выявлены не были. Тем не менее, согласно полученным результатам исследования 1,2-пропандиол был идентифицирован во всех фракциях погона на уровне не ниже 0,5 мг/дм³. Это позволяет предполагать, что при наличии в перегоняемом образце 1,2-пропандиола в концентрациях 50 мг/дм³ и более (что является вполне реальным уровнем концентрации 1,2-пропандиола в столовых виноматериалах) данное соединение может быть идентифицировано в соответствующем дистилляте. Экспериментально установлено, что при наличии в перегоняемом образце 1,2-пропандиола на уровне 150 мг/дм³ его максимальная концентрация была идентифицирована в спирте-сырце, полученном в результате первой перегонки 9%-водно-спиртового раствора, и составила 4,45 мг/дм³. Максимальный уровень 1,2-пропандиола в средней части погона (используемой в качестве коньячного дистиллята) составил 2,94 мг/дм³.

Таким образом, наличие в коньячных дистиллятах 1,2-пропандиола на уровне более 0,1 и менее 5,0 мг/дм³ может быть обусловлено как внесением данного соединения в составе вкусо-ароматических добавок при фальсификации, так и переходом в дистиллят при перегонке столового виноматериала и спирта-сырца.

4.3.8 Исследование динамики изменения концентрации фенольных альдегидов и кислот в коньячных дистиллятах в процессе длительной выдержки

Фенольные альдегиды и кислоты, являясь продуктами деполимеризации лигнина, постепенно накапливаются в коньячных дистиллятах по мере продолжительности их выдержки в контакте с древесиной дуба. Данные по уровню концентраций отдельных компонентов, приводимые разными авторами с

использованием различных материалов для исследования и методик анализа, в ряде случаев отличаются существенно. В целях выявления закономерностей в накоплении фенольных альдегидов в коньячной продукции нами были проведены комплексные исследования состава коньячных дистиллятов (1-40 лет выдержки), выработанных в разных географических зонах СНГ и ЕС, и российских коньяков (3-5 лет, КВ, КВВК, КС и ОС), произведенных в условиях ведущих хозяйств-изготовителей РФ. Все исследования проводились при одинаковых условиях измерения. Согласно полученным экспериментальным данным концентрация кониферилового и синапового альдегидов в эталонных образцах коньячной продукции не превышала $10,0 \text{ мг/дм}^3$. В некоторых образцах концентрация ванилинового альдегида составляла более $18,0 \text{ мг/дм}^3$; сиреневого альдегида достигала $30,0 \text{ мг/дм}^3$ и более; ванилиновой и сиреневой кислот – $25,0 \text{ мг/дм}^3$ и более; галловой кислоты – $30,0 \text{ мг/дм}^3$ и более. Дубильные вещества в опытных образцах были идентифицированы на уровне $0,2-2,7 \text{ г/дм}^3$; экстракт – $0,3-6,7 \text{ г/дм}^3$. Уровень pH в исследованных выдержанных коньячных дистиллятах установлен в диапазоне 2,9-5,0. По данным статобработки все указанные компоненты состава являются существенными источниками информации о качестве коньячной продукции.

По мнению большинства ученых, анализ состава производных лигнина позволяет не только получать существенную информацию о качестве бренди и коньяка, но также осуществлять ранжирование и дифференциацию образцов по различным признакам [368, 380, 399, 424, 451, 503]. Проведенные экспериментальные исследования состава российских коньяков подтверждают тот факт, что с повышением категории напитка прослеживается общая тенденция увеличения концентрации фенольных альдегидов и фенольных кислот. Сводные данные по составу фенольных альдегидов и кислот в российских коньяках различных категорий представлены в Таблице 57. Следует учитывать, что отнесение коньяка и коньячного дистиллята к определенной категории (по возрасту) и торговой марке возможно только при наличии

расширенных баз данных по составу продукции конкретных изготовителей. Многочисленные исследования в этой области свидетельствуют о заметных различиях между разными категориями коньяков по уровню концентраций ароматических альдегидов, тогда как внутри категорий разница не так велика и требует осторожности при установлении возраста [109, 229, 250].

Таблица 57 – Сводные данные по составу фенольных альдегидов и кислот в российских коньяках

Категория коньяка	Массовая концентрация, мг/дм ³					
	Синаповый альдегид	Кониферил-овый альдегид	Сиреневый альдегид	Ванилин	Сиреневая кислота	Ванилиновая кислота
Трех-пяти-летние	<0,1-0,6	< 0,1-0,3	0,3-3,4	0,1-1,4	0,9-2,2	0,6-2,1
КВ	0,2-0,5	0,2-0,5	1,2-3,3	0,6-1,4	1,7-2,2	1,6-2,3
КВВК	0,3-0,5	0,2-0,7	0,7-3,5	0,3-2,1	0,6-2,9	0,5-2,8
КС	0,3-0,8	0,2-0,6	1,0-5,6	0,5-2,3	1,3-3,4	1,2-3,8
ОС	0,1-0,4	0,2-0,4	1,8-5,4	0,9-2,3	0,6-2,6	0,7-3,0

Согласно результатам проведенных нами исследований концентрация синапового альдегида в российских коньяках в целом не зависит от категории и составляет не более 0,8 мг/дм³. Кониферил-овый альдегид был идентифицирован в концентрациях на уровне не более 0,7 мг/дм³, его содержание по данным статобработки не коррелирует с категорией напитка на существенном уровне. По сиреневому альдегиду наблюдалось заметное увеличение концентрации с повышением категории российского коньяка: в 3-5-летних коньяках его концентрация составила 0,3-3,4 мг/дм³; в российских коньяках КВ – 1,2-3,3 мг/дм³; КВВК – 0,7-3,5 мг/дм³; КС – 1,0-5,6 мг/дм³; ОС – 1,8-5,4 мг/дм³. Установлено, что при наличии тенденции увеличения массовой концентрации ванилина с повышением категории напитка, данная зависимость являлась четко

выраженной только по верхней границе диапазона характерных значений, по нижней границе наблюдался существенный разброс абсолютных значений. Максимум концентраций в российских коньяках по сиреневой и ванилиновой кислотам установлен в продукции категории КС.

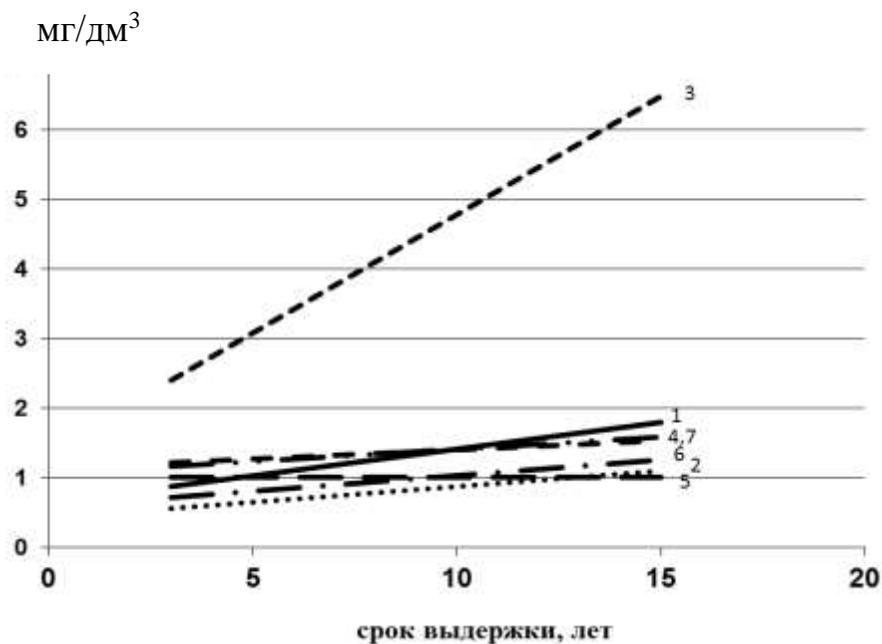
При анализе экспериментальных данных необходимо учитывать тот факт, что российский коньяк в отличие от коньячного дистиллята, представляет собой купаж, состоящий из нескольких коньячных дистиллятов различного возраста (иногда разных хозяйств), а так же умягченной воды, спиртованных или душистых вод, сахарного сиропа и колера. До вступления в силу ГОСТ Р 51618 версии 2009 года категория российского коньяка определялась средним возрастом коньячных дистиллятов, входящих в купаж напитка; в настоящее время категория определяется возрастом самого молодого коньячного дистиллята, входящего в купаж (по аналогии с французской системой). Поэтому в целях изучения динамики изменения концентрации фенольных альдегидов и кислот в процессе длительной выдержки, безусловно, наиболее информативными являются данные, получаемые при исследовании коньячных дистиллятов [189].

С целью установления динамики изменения концентрации фенольных альдегидов и кислот в коньячных дистиллятах нами были исследованы выдержанные коньячные дистилляты (от 1 до 40 лет выдержки включительно), выработанные в производственных условиях в разных географических зонах стран СНГ и ЕС из собственного сырья.

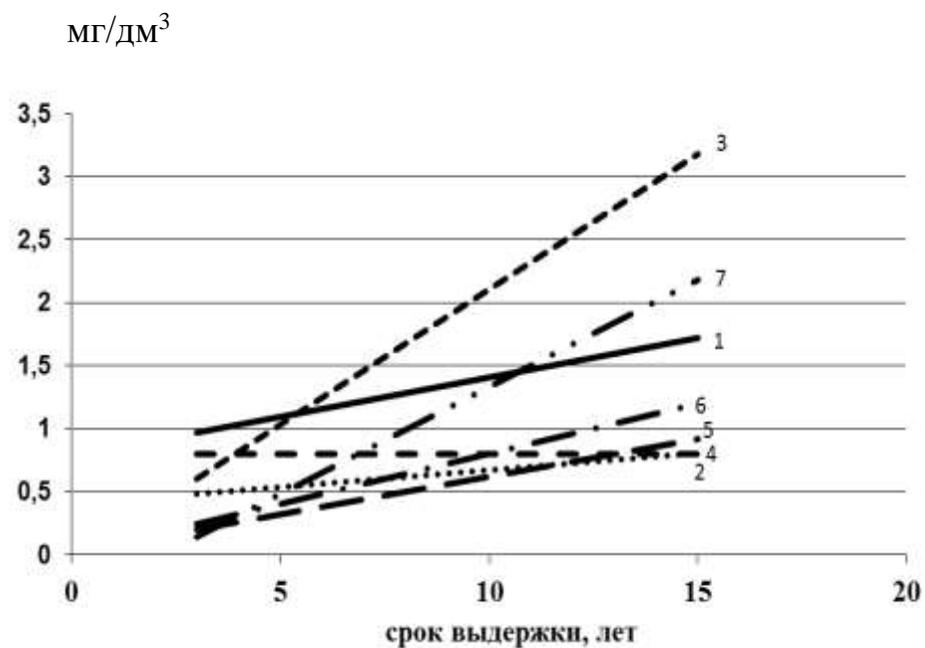
4.3.8.1 *Синаповый альдегид*. Синаповый альдегид был идентифицирован в однолетних коньячных дистиллятах на уровне не менее $0,1 \text{ мг/дм}^3$, с увеличением срока выдержки в контакте с древесиной дуба наблюдалась тенденция повышения концентрации. Общий диапазон варьирования концентраций синапового альдегида составил $0,1\text{-}4,6 \text{ мг/дм}^3$, наиболее высокие абсолютные значения концентрации были идентифицированы в дистиллятах, выработанных в Центральной части Пиренейского полуострова ($4,5\text{-}4,6 \text{ мг/дм}^3$).

В дистиллятах, производимых на территории Северного и Южного Кавказа, в департаменте Шаранта и на Восточном побережье полуострова Крым, концентрация синапового альдегида варьировала в сопоставимых пределах с общей тенденцией повышения содержания с увеличением возраста дистиллятов в период первых 15 лет выдержки (Рисунок 33 а). При группировании данных в зависимости от сроков выдержки установлено, что в российских дистиллятах возрастом от 1 до 5 лет включительно концентрация синапового альдегида варьировала в диапазоне от 0,1 до 1,2 мг/дм³, в образцах возрастом 6-10 лет установленный диапазон концентраций составил 0,2-0,8 мг/дм³. Согласно полученным экспериментальным данным в результате последующей выдержки дистиллятов в контакте с древесиной дуба наблюдалось повышение концентрации, и в дистиллятах возрастом 11-20 лет концентрация синапового альдегида достигала 3,3 мг/дм³, при этом необходимо отметить, что в данной группе дистиллятов для большинства образцов характерным был уровень более 1,0 мг/дм³. При анализе дистиллятов со сроком выдержки свыше 20 лет зафиксировано сужение интервала концентраций, в дистиллятах возрастом 21-30 лет концентрация варьировала в диапазоне 0,8-2,6 мг/дм³, а в дистиллятах возрастом 31-40 лет интервал составил от 0,8 до 1,4 мг/дм³ (Рисунок 34а). При группировании данных в зависимости от хозяйства-изготовителя наглядно демонстрируется тот факт, что синаповый альдегид в российских коньячных дистиллятах разных хозяйств присутствует в сопоставимых концентрациях (Рисунок 34а) [173].

4.3.8.2 Конифериловый альдегид. Общий диапазон варьирования массовой концентрации кониферилового альдегида в опытных образцах составил от 0,1 до 7,4 мг/дм³. В дистиллятах всех анализируемых зон производства установлена тенденция повышения концентрации кониферилового альдегида с увеличением срока выдержки (Рисунок 33б). Экспериментально установлено, что в группе дистиллятов со сроком выдержки не более 15 лет, образцы, выработанные в



а) синаповый альдегид



б) конифериловый альдегид

1. Западная часть Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское»)
2. Каспийское побережье Кавказа (ОАО «Дербентский коньячный комбинат»)
3. Центральная часть Пиренейского полуострова (регион Ла Манча, Испания)
4. Департамент Шаранта (Франция)
5. Юго-западное побережье Каспийского моря (Восточная часть Южного Кавказа, Азербайджан)
6. Северо-восток Армянского нагорья (Южный Кавказ, Армения, «Аралатский винзавод»)
7. Восточное побережье полуострова Крым (ТОД «Коньячный Дом Коктебель»)

Рисунок 33 – Динамика изменения массовой концентрации фенольных альдегидов (синапового и кониферилового) в процессе выдержки коньячных дистиллятов

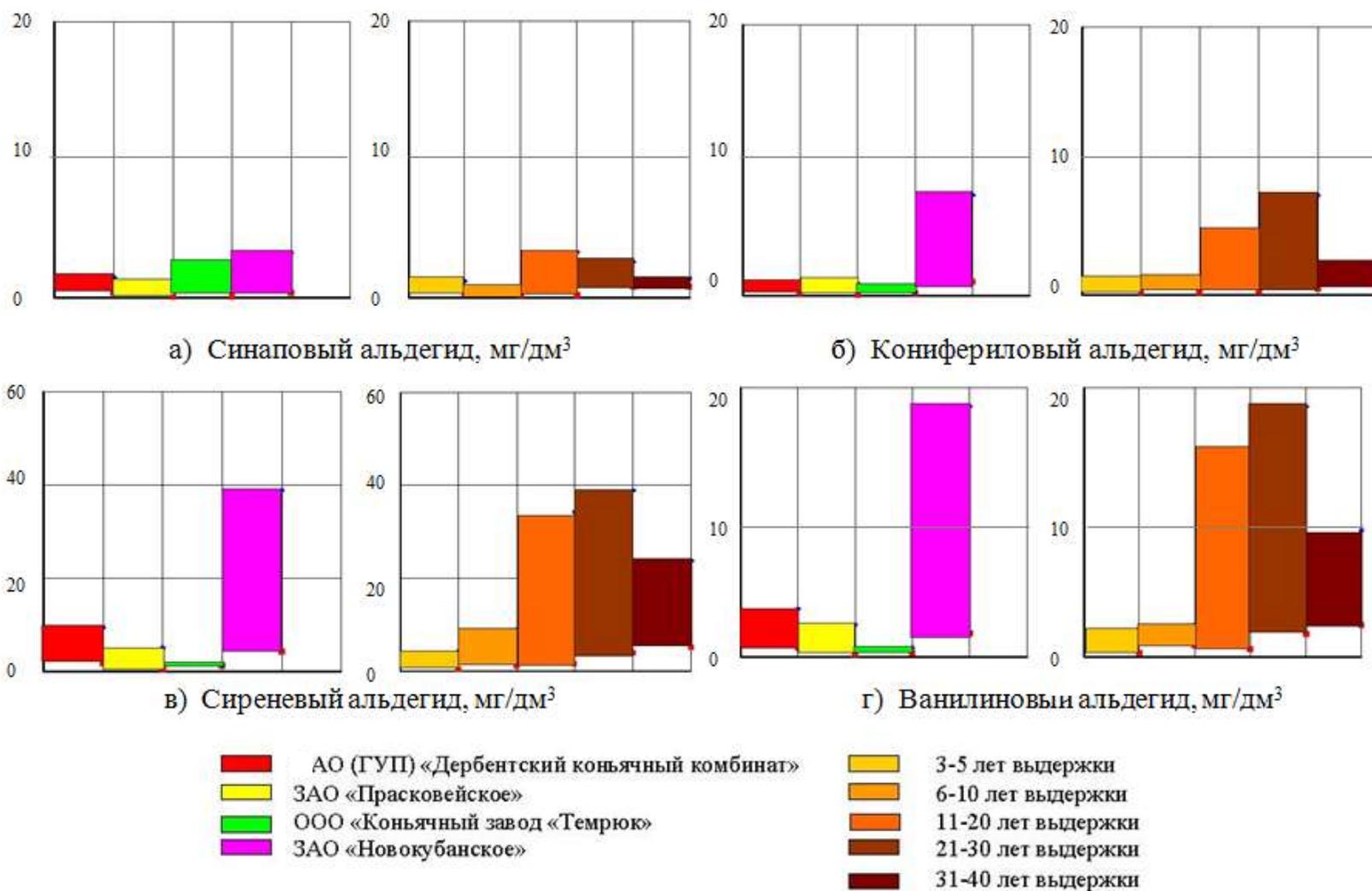


Рисунок 34 - Диапазоны концентраций фенольных альдегидов в выдержанных коньячных дистиллятах, мг/дм³

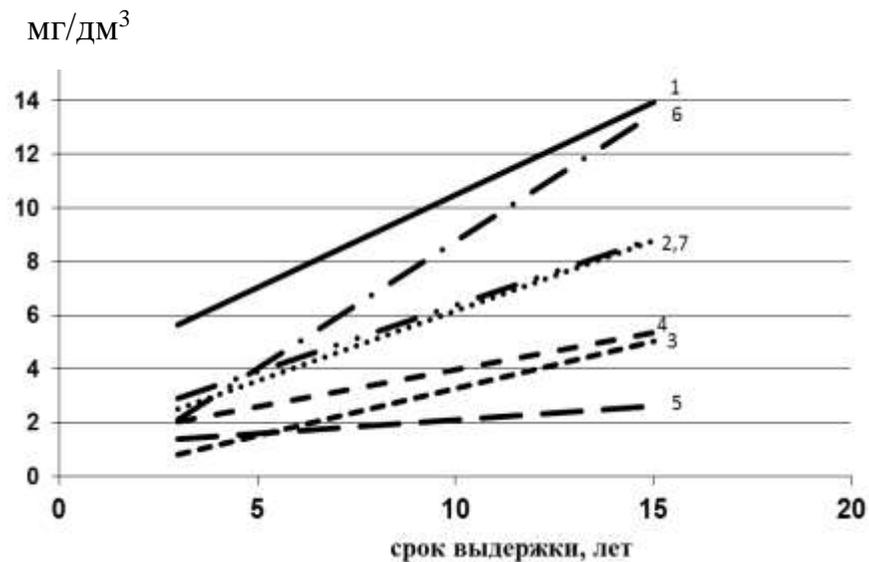
Центральной части Пиренейского полуострова, отличались наиболее высоким уровнем концентраций кониферилового альдегида (1,6-1,9 мг/дм³). Довольно высокий уровень концентраций также установлен в дистиллятах, произведенных в Западной части Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское») – от 1,1 до 2,1 мг/дм³. В дистиллятах производства АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат» (Каспийское побережье Кавказа), Араратского винзавода (Северо-восток Армянского нагорья), ТОД «КД Коктебель» (Восточное побережье полуострова Крым) и коньячных дистиллятах из департамента Шаранта концентрация кониферилового альдегида составила от 0,2 до 2,1 мг/дм³.

При исследовании динамики изменения концентрации кониферилового альдегида (в зависимости от сроков выдержки коньячного дистиллята в контакте с древесиной дуба) на примере российских дистиллятов установлена тенденция постепенного накопления в процессе выдержки до 25 лет. В дистиллятах возрастом 11-20 лет характерным являлся интервал от 0,3 до 4,9 мг/дм³, при последующей выдержке наблюдалось существенное повышение верхней границы диапазона концентраций, и в дистиллятах возрастом 21-30 лет характерным являлся интервал 0,5-7,4 мг/дм³ (Рисунок 34б).

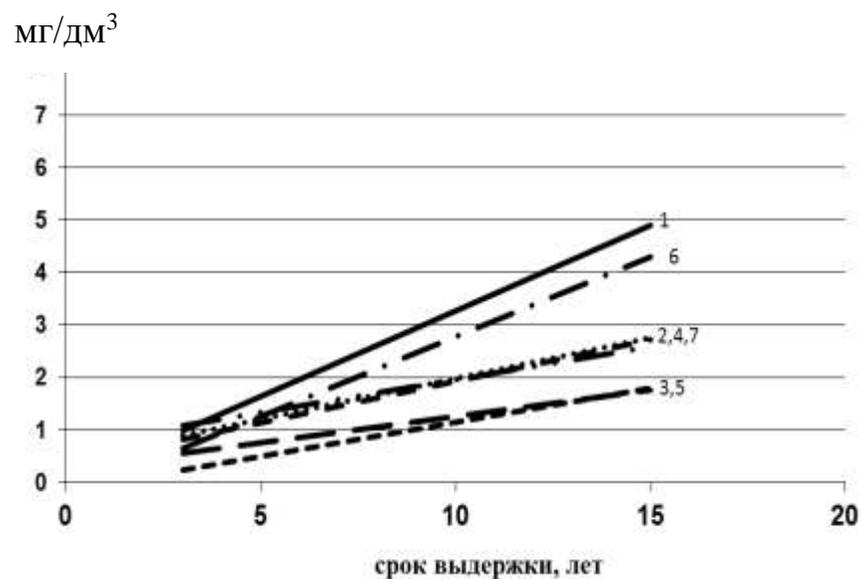
Экспериментально установлено, что максимум концентраций кониферилового альдегида в коньячных дистиллятах наблюдался на 22-25 годах выдержки. В дистиллятах, выдержанных более 25 лет, зафиксировано сужение интервала концентраций, в образцах со сроком выдержки 31-40 лет массовая концентрация кониферилового альдегида составила 0,9-1,9 мг/дм³. В результате дифференциации данных по хозяйствам-изготовителям установлено, что уровень концентраций кониферилового альдегида в продукции ЗАО «Новокубанское» значительно превышает уровни концентраций данного соединения в дистиллятах других ведущих хозяйств-изготовителей РФ (АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат», ООО «Коньячный завод «Темрюк» и «ЗАО Прасковейское»). Экспериментально установлено, что для коньячных дистиллятов ЗАО «Новокубанское» характерным являлся уровень 1,0-7,4 мг/дм³,

для дистиллятов других анализируемых хозяйств-изготовителей уровень концентрации кониферилового альдегида не превышал 0,9 мг/дм³ [173].

4.3.8.3 Сиреневый альдегид. Одним из основных соединений, чаще всего используемых в качестве маркеров при идентификации подлинности и возраста коньячной продукции, является сиреневый альдегид. Согласно результатам наших исследований максимальное значение концентрации сиреневого альдегида в выдержанных коньячных дистиллятах составило 38,9 мг/дм³, при этом концентрация данного компонента на уровне свыше 10,0 мг/дм³ была установлена только в дистиллятах со сроком выдержки в контакте с древесиной дуба более 10 лет, выработанных на ЗАО «Новокубанское» (Западная часть Северного Кавказа), Араратском винзаводе (Северо-восток Армянского нагорья) и в ТОД «КД Коктебель» (Восточное побережье полуострова Крым). Данный факт, скорее всего, обусловлен как условиями выдержки, так и видом используемой древесины дуба, местом ее произрастания и способами предварительной подготовки и периодом использования дубовых бочек. Высокий уровень концентрации фенольных альдегидов можно считать отличительной особенностью дистиллятов, вырабатываемых в ЗАО «Новокубанское». Имеются данные зарубежных исследований, свидетельствующие о высоком уровне концентрации фенольных альдегидов в некоторых бренди и виски. Например, по данным L.-K. Ng и др. [428] в 30-летнем виски концентрация сиреневого альдегида превышала 15,5 мг/дм³. При анализе динамики изменения концентрации сиреневого альдегида в коньячных дистиллятах в период первых 15 лет выдержки установлено, что для продукции всех хозяйств-изготовителей характерным является постепенное повышение концентрации с увеличением возраста выдерживаемых коньячных дистиллятов. Наиболее высокий уровень концентраций сиреневого альдегида идентифицирован в дистиллятах ЗАО «Новокубанское», в продукции возрастом до 15 лет он достигал 15,2 мг/дм³ (Рисунок 35а). В дистиллятах со сроком выдержки менее 15 лет, выработанных на Араратском винзаводе, характерным



а) сиреневый альдегид



б) ванилиновый альдегид

1. Западная часть Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское»)
2. Каспийское побережье Кавказа (ОАО «Дербентский коньячный комбинат»)
3. Центральная часть Пиренейского полуострова (регион Ла Манча, Испания)
4. Департамент Шаранта (Франция)
5. Юго-западное побережье Каспийского моря (Восточная часть Южного Кавказа, Азербайджан)
6. Северо-восток Армянского нагорья (Южный Кавказ, Армения, «Араратский винзавод»)
7. Восточное побережье полуострова Крым (ТОД «Коньячный Дом Коктебель»)

Рисунок 35 – Динамика изменения массовой концентрации фенольных альдегидов (сиреневого и ванилинового) в процессе выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба

являлся диапазон 3,2-10,2 мг/дм³; в дистиллятах, выработанных в ТОД «КД Коктебель», концентрация сиреневого альдегида составила от 1,0 до 5,5 мг/дм³. В дистиллятах АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат», выдержанных в дубовой таре не более 15 лет, концентрация сиреневого альдегида находилась на уровне 2,2-7,3 мг/дм³. Относительно невысоким уровнем концентраций сиреневого альдегида отличались представленные на исследование образцы азербайджанского, испанского и французского производства, в которых диапазон варьирования концентраций сиреневого альдегида в продукции возрастом до 15 лет выдержки включительно составил 1,4-2,2; 2,4-3,2; 2,9-5,9 мг/дм³ соответственно.

При анализе динамики изменения концентрации сиреневого альдегида (по российским коньячным дистиллятам) установлено, что сиреневый альдегид образуется на первом году выдержки и постепенно накапливается. Максимальный уровень концентраций был установлен в дистиллятах со сроком выдержки 20-25 лет, в целом диапазон варьирования в данной группе дистиллятов составил 7,1-38,9 мг/дм³. Экспериментально установлено, что в дистиллятах, выдержанных в контакте с древесиной дуба свыше 25 лет, наблюдалась тенденция к снижению, и в дистиллятах возрастом 31-40 лет концентрация сиреневого альдегида варьировала в диапазоне 5,1-23,7 мг/дм³ (Рисунок 34в). При анализе концентраций сиреневого альдегида в разрезе предприятий-изготовителей установлено, что продукция ЗАО «Новокубанское» существенно отличается по уровню данного соединения от дистиллятов других предприятий. Для дистиллятов ЗАО «Новокубанское» характерным являлся уровень концентрации сиреневого альдегида в диапазоне от 4,3 до 38,9 мг/дм³, тогда как для дистиллятов других анализируемых хозяйств характерными были значительно более низкие концентрации сиреневого альдегида (Рисунок 34в) [173].

4.3.8.4 Ванилиновый альдегид. Очень важным соединением с точки зрения установления подлинности продукции является ванилин, так как подавляющее

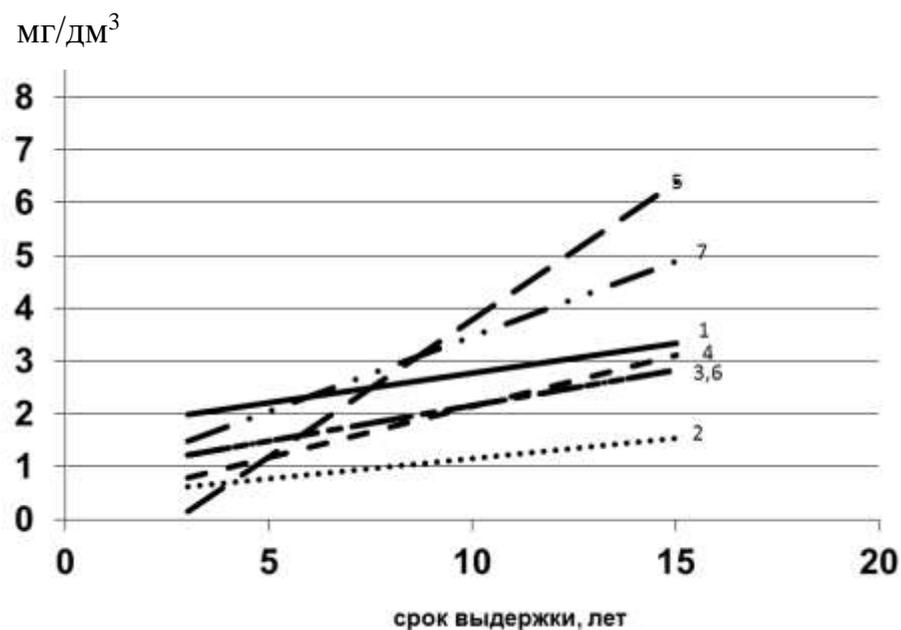
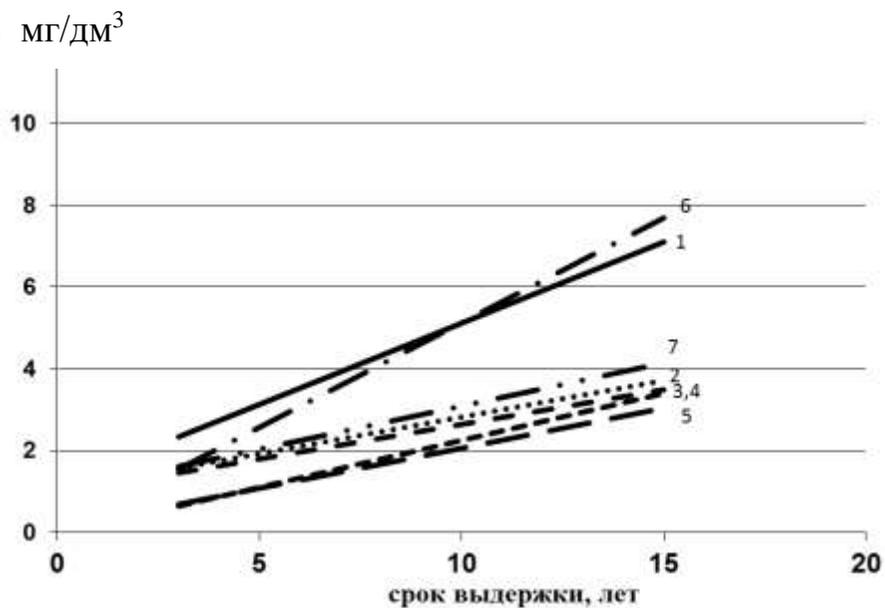
большинство недобросовестных изготовителей с целью придания продукции так называемых «тонов выдержки» теми или иными способами повышают концентрацию данного компонента. Соответственно высокий уровень концентрации ванилина в коньячной продукции может являться причиной сомнений в ее качестве. Согласно данным, полученным в ходе проведенных нами исследований, массовая концентрация ванилина в подлинных коньячных дистиллятах со сроком выдержки в дубовой таре до 40 лет включительно не превышала 18,6 мг/дм³. Следует отметить, что на уровне более 10 мг/дм³ ванилин был идентифицирован только в российских дистиллятах, выработанных в ЗАО «Новокубанское», в целом отличающихся очень высоким уровнем концентрации фенольных альдегидов и кислот. В продукции всех других зон производства и хозяйств-изготовителей концентрация ванилина не превышала 7,9 мг/дм³, в том числе, в образцах со сроком выдержки в контакте с древесиной дуба до 30 лет включительно.

При исследовании динамики изменения концентрации ванилина в период первых 15 лет выдержки было установлено, что массовая концентрация данного соединения варьировала в примерно одинаковых пределах независимо от хозяйства-изготовителя: от 0,3 до 4,0 мг/дм³, исключение составил дистиллят 15-летней выдержки производства ЗАО «Новокубанское», в котором ванилин идентифицирован на уровне 6,7 мг/дм³. Следует отметить, что для продукции всех исследуемых хозяйств-изготовителей разных регионов характерным являлось постепенное увеличение концентрации ванилина с повышением периода выдержки коньячного дистиллята в контакте с древесиной дуба (Рисунок 35б). При исследовании динамики изменения концентрации ванилина в процессе выдержки (по российским коньячным дистиллятам) было установлено, что самый высокий уровень концентраций ванилина идентифицирован в дистиллятах со сроком выдержки 21-30 лет – 1,7-18,6 мг/дм³, «предел» или «максимум» концентраций был установлен в образцах со сроком выдержки от 22 до 27 лет (Рисунок 34г).

Согласно полученным экспериментальным данным, в коньячных дистиллятах, выдерживаемых в дубовой таре более 25-27 лет, наблюдалось постепенное снижение уровня концентраций ванилина, и в дистиллятах возрастом 31-40 лет массовая концентрация ванилина по нашим данным составила от 2,4 до 9,4 мг/дм³. Установленный период «максимума концентраций» варьировал в пределах разных хозяйств-изготовителей. В дистиллятах ЗАО «Новокубанское» «максимум» концентраций наблюдался в период выдержки от 21 до 25 лет; в дистиллятах АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат» – от 15 до 25 лет; в дистиллятах ЗАО «Прасковейское» – от 17 до 22 лет. При анализе экспериментальных данных в разрезе хозяйств-изготовителей выявлены зависимости, аналогичные полученным по сиреневому альдегиду: максимальный уровень (1,8-18,6 мг/дм³) являлся характерным для дистиллятов ЗАО «Новокубанское»; в дистиллятах АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат», ЗАО «Прасковейское» и ООО «Коньячный завод «Темрюк» концентрация ванилина не превышала 3,6 мг/дм³.

4.3.8.5 Сиреневая кислота. При исследовании динамики изменения концентраций сиреновой кислоты при выдержке в течение первых 15 лет выявлена общая тенденция повышения концентрации с увеличением периода выдержки дистиллята в контакте с древесиной дуба, характерная для продукции всех анализируемых зон и хозяйств-изготовителей (Рисунок 36а).

Достаточно высокий уровень концентраций сиреновой кислоты (в образцах не старше 15 лет) установлен в дистиллятах, выработанных в ЗАО «Новокубанское» (до 6,0 мг/дм³ и более), в ТОД «КД Коктебель» (0,7-2,8 мг/дм³), на Араратском винзаводе (2,3-5,8 мг/дм³). Примерно одинаковый уровень концентраций сиреновой кислоты идентифицирован в дистиллятах АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат» и в дистиллятах из департамента Шаранта – от 1,0 до 3,4 мг/дм³. В дистиллятах, выработанных в Испании и Азербайджане, концентрация сиреновой кислоты составила 0,8-2,4 и 1,5-2,3 мг/дм³ соответственно.



а) сиреневая кислота

б) ванилиновая кислота

1. Западная часть Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское»)
2. Каспийское побережье Кавказа (ОАО «Дербентский коньячный комбинат»)
3. Центральная часть Пиренейского полуострова (регион Ла Манча, Испания)
4. Департамент Шаранта (Франция)
5. Юго-западное побережье Каспийского моря (Восточная часть Южного Кавказа, Азербайджан)
6. Северо-восток Армянского нагорья (Южный Кавказ, Армения, «Арагатский винзавод)
7. Восточное побережье полуострова Крым (ТОД «Коньячный Дом Коктебель»)

Рисунок 36 – Динамика изменения массовой концентрации фенольных кислот (сиреневой и ванилиновой) в процессе выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба

При исследовании динамики изменения концентрации сиреновой кислоты (по российским дистиллятам) установлено, что в период первых 10-ти лет выдержки интенсивного накопления сиреновой кислоты не наблюдается. В дистиллятах 3-5-летней выдержки ее концентрация варьировала в диапазоне 0,4-5,2 мг/дм³, а в дистиллятах возрастом 6-10 лет – составила от 0,9 до 4,0 мг/дм³. В дистиллятах с выдержкой с 11 до 20 лет установлен значительный рост концентраций сиреновой кислоты, в некоторых отдельных образцах (ЗАО «Новокубанское») ее концентрация достигала уровня более 20,0 мг/дм³. Наиболее высокие концентрации сиреновой кислоты были идентифицированы в некоторых дистиллятах возрастом 21-30 лет – от 3,5 до 29,7 мг/дм³. В дистиллятах со сроком выдержки свыше 30 лет наблюдалась тенденция к снижению общего уровня сиреновой кислоты. В дистиллятах, выдержанных в дубовой таре 31-40 лет, ее концентрация составила 3,2-12,8 мг/дм³ (Рисунок 36а). Следует отметить, что уровень концентраций сиреновой кислоты в дистиллятах ЗАО «Новокубанское» был самым высоким по сравнению с образцами других анализируемых хозяйств-изготовителей [173].

4.3.8.6 Ванилиновая кислота. При исследовании динамики изменения концентрации ванилиновой кислоты выявлены аналогичные зависимости и тенденции, ранее установленные по сиреновой кислоте (Рисунок 36б). Общий диапазон варьирования концентраций ванилиновой кислоты в опытных образцах составил от 0,2 до 29,3 мг/дм³; концентрации на уровне свыше 10 мг/дм³ установлены только в дистиллятах ЗАО «Новокубанское» со сроком выдержки в контакте с древесиной дуба более 15 лет. В дистиллятах других анализируемых хозяйств концентрация ванилиновой кислоты не превышала 10 мг/дм³, а характерным являлся диапазон 2,0-5,0 мг/дм³. В дистиллятах со сроком выдержки не более 15 лет концентрация ванилиновой кислоты идентифицирована в интервале от 0,4 до 7,8 мг/дм³.

Относительно высоким уровнем концентраций ванилиновой кислоты отличались дистилляты ЗАО «Новокубанское», ТОД «КД Коктебель» и дистилляты, выработанные в Азербайджане: 1,5-7,8; 1,1-3,6 и 1,3-5,5 мг/дм³ соответственно. В дистиллятах из регионов Ла Манча и Шаранта, а также в продукции, выработанной

на Каспийском побережье Кавказа (АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат») диапазоны варьирования концентраций ванилиновой кислоты составили 1,2-2,4; 1,1-3,5 и 0,3-2,2 мг/дм³ соответственно.

При исследовании эталонных дистиллятов (российские образцы) установлено, что с увеличением периода контакта коньячного дистиллята с древесиной дуба наблюдается постепенное повышение концентрации ванилиновой кислоты независимо от хозяйства-изготовителя продукции (Рисунок 36б). Дистилляты возрастом 11-20 лет отличались существенным уровнем концентрации ванилиновой кислоты: 0,7-29,3 мг/дм³. Однако в количестве 29,3 мг/дм³ ванилиновая кислота была идентифицирована в единичном образце коньячного дистиллята 17-летней выдержки, выработанного в ЗАО «Новокубанское». Без учета данного образца общий диапазон концентраций ванилиновой кислоты в дистиллятах 11-20 лет выдержки составил от 0,7 до 12,2 мг/дм³. В группе дистиллятов возрастом 21-30 лет выдержки общий уровень концентраций составил 2,2-24,5 мг/дм³, однако более чем в 40% образцов данной группы концентрация ванилиновой кислоты превышала 15 мг/дм³. При анализе экспериментальных данных в целях определения характерных уровней концентраций ванилиновой кислоты в разрезе хозяйств-изготовителей установлено, что наиболее высокими концентрациями ванилиновой кислоты отличалась продукция ЗАО «Новокубанское» (1,5-29,3 мг/дм³).

Результаты исследований позволили подтвердить наличие так называемого «предела» или «максимума» накопления, который по фенольным кислотам, согласно полученным данным, приходится на период выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба от 25 до 30 лет (Рисунок 37). Наличие так называемого «максимума» концентраций не может быть веским основанием для определения данного периода от 25 до 30 лет как «максимум» или «предел» созревания, так как, несмотря на наблюдающееся последующее понижение концентраций фенольных альдегидов и кислот, результаты дегустационного анализа не подтверждают ухудшение органолептических характеристик образцов продукции со сроком выдержки более 30 лет.

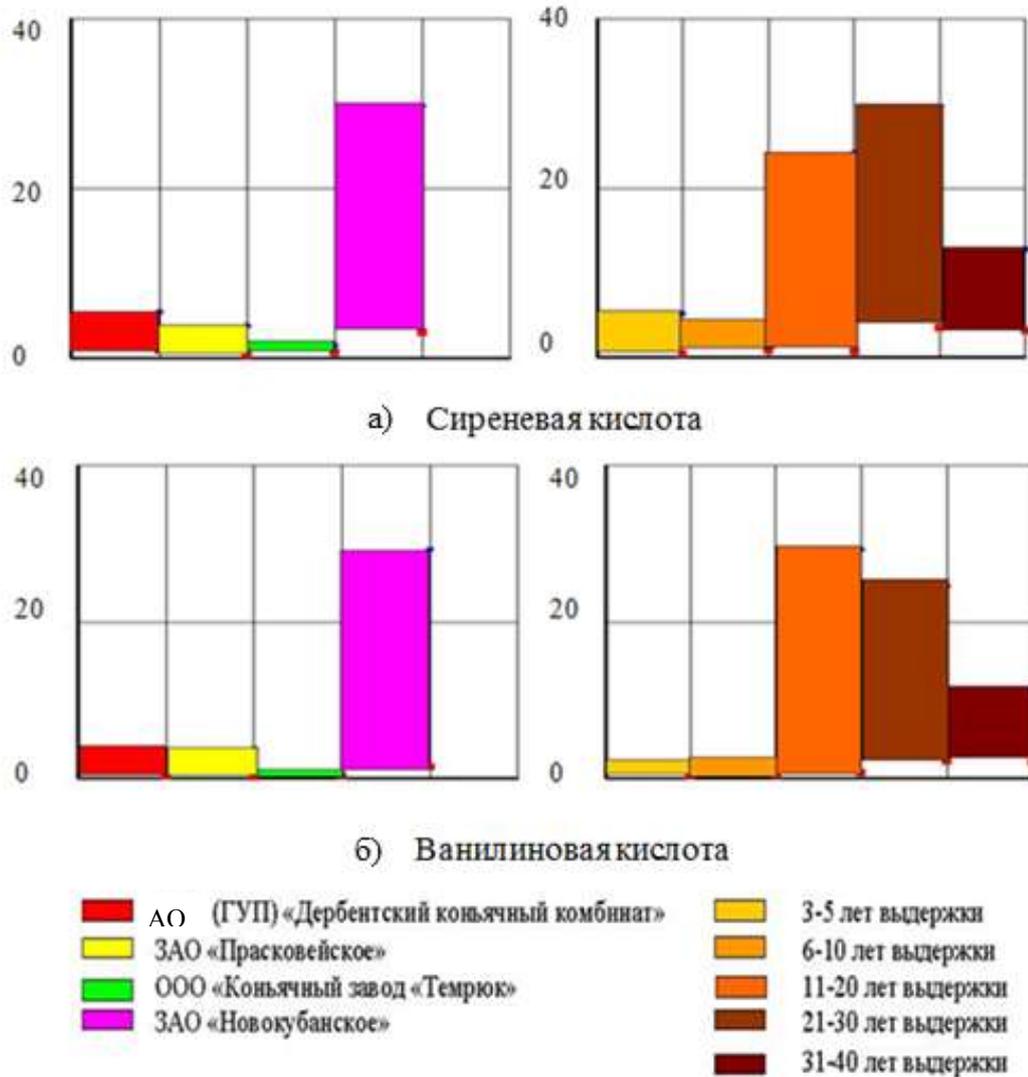


Рисунок 37 - Диапазоны концентраций фенольных кислот в выдержанных коньячных дистиллятах, мг/дм³

Более того, дистилляты со сроком выдержки в контакте с древесиной дуба свыше 30 лет получили от экспертов-дегустаторов самые высокие балльные оценки. Из этого следует, что период накопления максимальных концентраций фенольных альдегидов и кислот можно в определенной степени считать неким определенным периодом созревания, который может рассматриваться не как «предел созревания», а как «пик созревания» коньячного дистиллята. После прохождения данного периода процессы экстрагирования и окислительно-восстановительные процессы замедляются, очевидного развития вкуса и букета не происходит, однако в

комплексе вкус и букет становятся более насыщенными, богатыми и отличаются сложной многоуровневой структурой.

Таким образом, по результатам проведенных исследований установлены характерные диапазоны варьирования фенольных альдегидов (синапового, кониферилового, сиреневого и ванилинового) и фенольных кислот (ванилиновой и сиреневой) в выдержанных коньячных дистиллятах. Установлено, что зависимость между концентрацией синапового альдегида и сроком выдержки дистиллятов отсутствует; по ванилину, конифериловому и сиреневому альдегидам, а также по ванилиновой и сиреневой кислотам установлена четко выраженная динамика, отражающая постоянный рост концентраций указанных соединений в процессе выдержки коньячных дистиллятов с «максимумом» накопления фенольных альдегидов в период выдержки от 22 до 27 лет и с «максимумом» накопления фенольных кислот в период от 25 до 30 лет выдержки.

4.3.9 Оценка и анализ соотношений концентраций фенольных альдегидов и кислот

Результатами статистической обработки экспериментальных данных подтвержден высокий уровень корреляции между данными по значениям концентрации отдельных фенольных альдегидов и кислот (от 0,71 до 0,96) в выдержанных коньячных дистиллятах и российских коньяках. Наличие корреляций в первую очередь это может быть обусловлено особенностями механизма процесса деполимеризации экстрагируемых компонентов древесины дуба. Согласно принятой в настоящее время теории при гидролизе и этанолизе лигнинного комплекса, наблюдаемых при выдержке коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба, происходит последовательное высвобождение и накопление в дистилляте производных лигнина (в том числе, фенольных альдегидов и кислот). Использование различного рода вкусо-ароматических добавок позволяет повысить уровень концентрации отдельных компонентов, однако может привести к нарушению

соотношений концентраций соединений, характерных для продукции, выработанной в соответствии с установленными правилами.

4.3.9.1 Сиреневый альдегид/ванилин. Наиболее распространенным маркером, используемым для оценки качества коньячной продукции, является соотношение концентраций сиреневый альдегид/ванилин [29]. По данным С.А. Савчука, отношение сиреневый альдегид/ванилин в качественных бренди (коньяках) должно составлять 2-5 [230]. J.L. Puech и С. Jouret установили, что значения отношения концентраций сиреневого альдегида к ванилину в напитках, выдерживаемых на дубовой древесине, находится в достаточно узком диапазоне: от 1,4 до 2,6 [453]. По данным Т. Delgado и С. Gómez-Cordovés, нижний предел данного отношения составляет 1, по верхнему пределу данные не представлены [339].

Согласно полученным нами результатам исследований состава фенольных альдегидов и кислот в эталонных выдержанных коньячных дистиллятах (от 1 до 40 лет) и российских коньяках (3-5 лет, КВ, КВВК, КС, ОС) диапазон значений показателя сиреневый альдегид/ванилин в целом составил от 1,6 до 4,5 (Рисунок 38а).

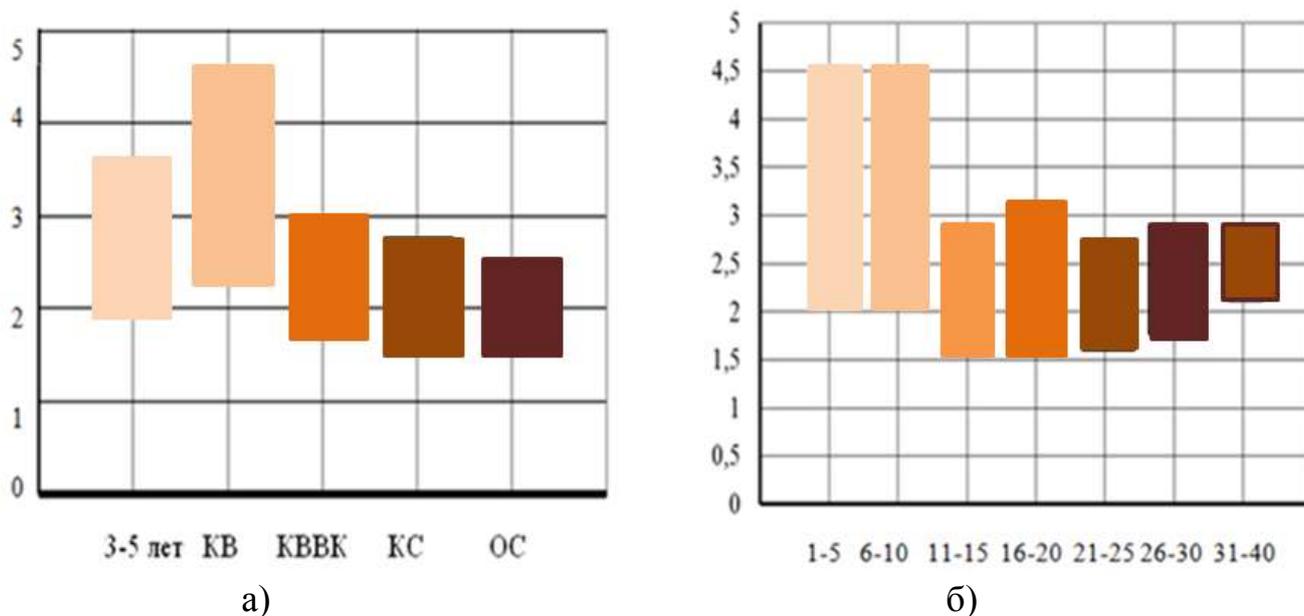


Рисунок 38 – Диапазоны варьирования значений показателя сиреневый альдегид/ванилин в российских коньяках (а) и в выдержанных коньячных дистиллятах (б), выработанных в условиях разных хозяйств-изготовителей РФ

Следует отметить, что значения анализируемого показателя на уровне менее 2,0 были установлены в ряде образцов российских коньяков (категории КВВК и выше) и в некоторых коньячных дистиллятах со сроком выдержки более 10 лет, доля образцов составила менее 10% от общего количества объектов исследования экспериментальной базы.

По результатам проведенных исследований зависимости между значениями показателя сиреневый альдегид/ванилин и наименованием хозяйства-изготовителя не выявлены. При анализе динамики изменения значений показателя сиреневый альдегид/ванилин в зависимости от срока выдержки коньячных дистиллятов установлено, что наиболее широкий разброс значений был характерен для дистиллятов, выдержанных в контакте с древесиной дуба от 1 до 10 лет. С повышением возраста дистиллятов верхний предел интервала снижался, и для дистиллятов со сроком выдержки свыше 10 лет характерным являлся диапазон в интервале от 2,0 до 3,0 (Рисунок 38б). Сводные данные по показателю сиреневый альдегид/ванилин представлены в Таблице 58.

Таблица 58 – Диапазоны варьирования значений показателя сиреневый альдегид/ванилин в эталонных выдержанных коньячных дистиллятах

Зона производства (хозяйство-изготовитель)	Сиреневый альдегид/ ванилин
Западная часть Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское», 1-40 лет)	2,1-4,5
Каспийское побережье Кавказа (ГУП «Дербентский коньячный комбинат», 1-30 лет)	2,4-3,6
Восточное побережье полуострова Крым (ТОД «Коньячный Дом Коктебель», 1-28 лет)	1,7-3,8
Северо-восток Армянского нагорья («Арагатский винзавод», 1-30 лет)	2,2-3,6
Юго-западное побережье Каспийского моря (Восточная часть Южного Кавказа, 5-12 лет)	1,6-2,2
Департамент Шаранта (3-15 лет)	1,9-2,9
Центральная часть Пиренейского полуострова, Ла Манча (5-12 лет)	3,0-3,2

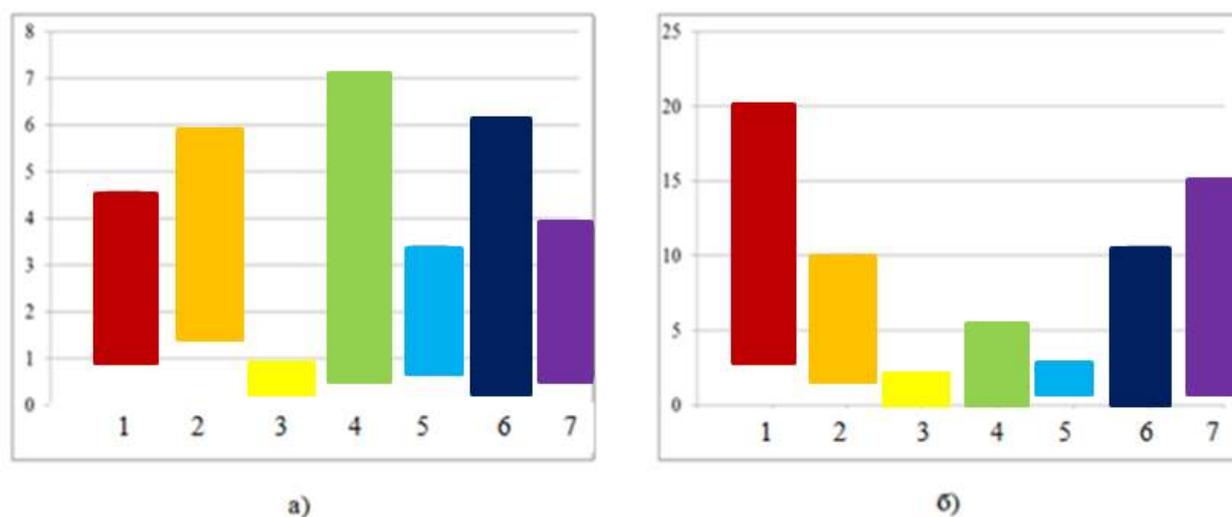
Таким образом, на основании данных экспериментальных исследований установлено, что в качественной коньячной продукции концентрация сиреневого

альдегида превышает концентрацию ванилинового альдегида не менее чем в 1,6 раза вне зависимости от срока выдержки (категории) образцов. Полученные результаты могут быть обусловлены в первую очередь тем, что для выдержки коньячных дистиллятов используют древесину дуба, относящуюся к древесине лиственных пород. Согласно данным, полученным учеными, занимающимися вопросами исследования лигнина, спектры лигнинов лиственных пород древесины отличаются от спектров лигнинов хвойных пород наличием сдвига максимума при 280 нм в коротковолновую область, что обусловлено высоким содержанием синрингильных групп [129]. Лигнины лиственных пород состоят из смеси лигнинов гваяцилпропанового и синрингилпропанового типа, в результате окисления которых получается неравнодольная смесь ванилина и сиреневого альдегида [129], чем можно объяснить преобладание концентрации сиреневого альдегида над концентрацией ванилина в спиртовых экстрактах древесины лиственных пород. При окислении лигнина хвойных пород главным продуктом является дигидрокониферилловый спирт, это связано с тем, что лигнины хвойных пород древесины состоят из мономеров гваяцилпропанового типа [129], следовательно, основным продуктом окисления является ванилин. Соотношение концентраций Ванилин : Сиреневый альдегид при окислении зависит от породы древесины и варьируется в пределах от 1:3 до 1:5 [69]. Из этого следует, что в экстрактах, получаемых с использованием древесины лиственных пород, концентрация сиреневого альдегида всегда должна превышать уровень концентрации ванилина. Соответственно, в коньячной продукции, для производства которой используют коньячные дистилляты, выдержанные в контакте с древесиной дуба, значения показателя сиреневый альдегид/ванилин не должны существенно отклоняться от интервала 3-5. Такая зависимость может быть использована при оценке качества коньячной продукции для выявления одного из самых распространенных способов фальсификации коньяка, основанного на внесении ароматизирующих добавок, включающих ванилин.

Для выявления более сложных форм фальсификации коньячной продукции целесообразно учитывать особенности механизма деполимеризации лигнина,

согласно которому происходит последовательное накопление промежуточных компонентов по цепочкам сиригилового и гваяцилового рядов, что подтверждается наличием корреляции между концентрациями мономерных форм фенольных соединений. В этой связи нами были проведены исследования, направленные на выявление зависимостей между концентрациями соединений в парах отдельно по цепочке компонентов гваяцилового ряда (с одной метокси-группой в бензольном кольце) и сиригилового ряда (с двумя метокси-группами в бензольном кольце). Ванилин и сиреневый альдегид рассматривались в качестве опорных.

4.3.9.2 *Ванилин/кониферилловый альдегид*. При анализе значений показателя ванилин/кониферилловый альдегид в опытных образцах установлено, что общий диапазон варьирования значений данного показателя в выдержанных коньячных дистиллятах в целом составил от 0,4 до 7,0 (Рисунок 39а).



1. Западная часть Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское»)
2. Каспийское побережье Кавказа (ОАО «Дербентский коньячный комбинат»)
3. Центральная часть Пиренейского полуострова (регион Ла Манча, Испания)
4. Департамент Шаранта (Франция)
5. Юго-западное побережье Каспийского моря (Восточная часть Южного Кавказа, Азербайджан)
6. Северо-восток Армянского нагорья (Южный Кавказ, Армения, «Арагатский винзавод»)
7. Восточное побережье полуострова Крым (ТОД «Коньячный Дом Коктебель»)

Рисунок 39 - Диапазоны варьирования значений показателя ванилин/кониферилловый альдегид (а), сиреневый альдегид/синаповый альдегид (б)

Наиболее широкий интервал значений был установлен в образцах продукции АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат» и ЗАО «Новокубанское»: 1,5-5,8 и 1,0-4,5 соответственно. Согласно полученным данным в 95 % продукции ЗАО «Новокубанское» значения анализируемого показателя составляли более 2,0; в старых дистиллятах (со сроком выдержки свыше 25 лет) значения данного показателя находились в диапазоне 3,0-4,5. Аналогичные зависимости были установлены в дистиллятах АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат», ЗАО «Прасковейское» и ООО «Коньячный завод «Темрюк». Следует отметить, что для большинства коньячных дистиллятов, выработанных в РФ, Армении и Азербайджане, характерными являлись значения показателя ванилин/кониферилловый альдегид на уровне ≥ 1 . В ряде дистиллятов, выработанных во Франции и Испании, концентрация кониферилового альдегида превышала концентрацию ванилина, что может быть обусловлено как особенностями используемой древесины дуба, так и способами ее предварительной обработки и условиями выдержки дистиллятов.

4.3.9.3 Сиреневый альдегид/синаповый альдегид. Значения показателя сиреневый альдегид/синаповый альдегид согласно полученным экспериментальным данным варьировали в очень широких пределах: от 0,5 до 20,0. Наиболее широкий диапазон был характерен для дистиллятов ЗАО «Новокубанское», ТОД «Коньячный Дом Коктебель», АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат» и «Араратский винзавод» (Рисунок 39б). В дистиллятах, выдержанных в условиях других хозяйств, верхняя граница диапазона составляла не более 5,0. Следует отметить наличие определенных зависимостей между диапазоном значений по анализируемым показателям и хозяйством-изготовителем, а также возрастом коньячных дистиллятов, что может быть обусловлено как особенностями используемой древесины дуба, так и способами ее предварительной обработки и условиями выдержки дистиллятов.

4.3.9.4 Бензойные альдегиды/коричные альдегиды. Учитывая одинаковый характер динамики изменения значений соотношений ванилин/кониферилловый альдегид и сиреневый альдегид/синаповый альдегид, подход, основанный на

суммарном определении соотношения альдегидов бензойного (ванилин и сиреневый альдегид) и коричневого (синаповый и кониферилловый альдегиды) ряда, может быть использован для оценки длительности контакта коньячного дистиллята с древесиной дуба. Согласно полученным данным значения показателя бензойные альдегиды/коричневые альдегиды в выдержанных коньячных дистиллятах в целом варьировали в диапазоне от 0,7 до 12,8. С увеличением срока выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба повышался как нижний, так и верхний предел диапазона значений (Рисунок 40).

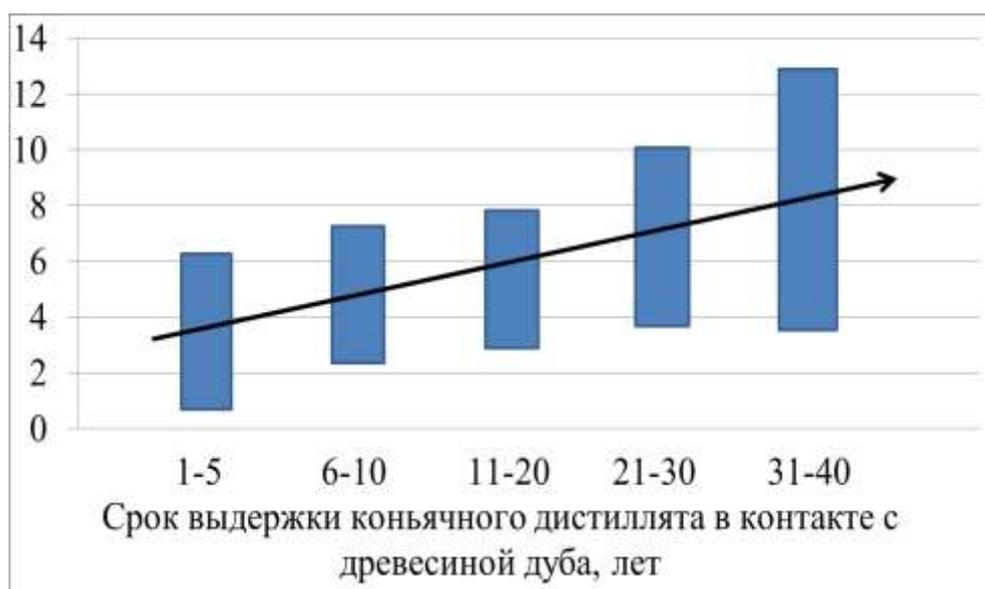
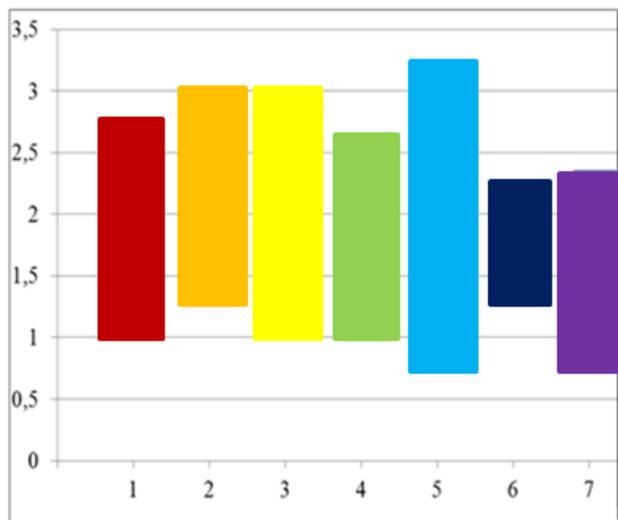


Рисунок 40 – Диапазоны варьирования значений показателя бензойные альдегиды/коричневые альдегиды в зависимости от срока выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба

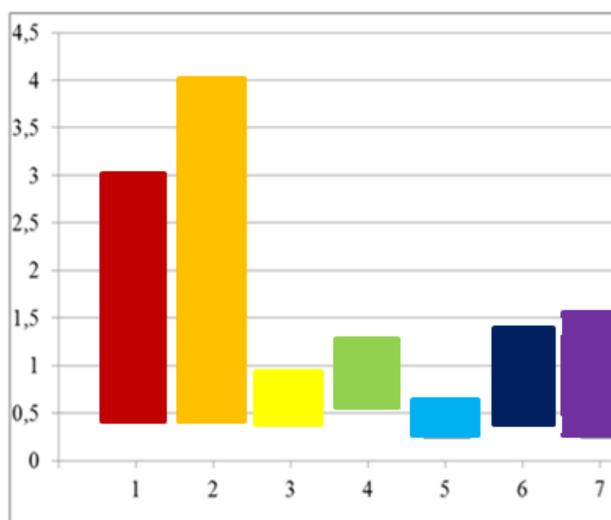
Экспериментально установлено, что значения показателя бензойные альдегиды/коричневые альдегиды в дистиллятах возрастом от 1 до 5 лет находились в интервале 0,7-6,2; а в дистиллятах со сроком выдержки 31-37 лет – 3,7-12,8. Таким образом, в процессе длительной выдержки (как минимум до 40 лет) общей является тенденция (независимо от хозяйства-изготовителя) постоянного изменения значений анализируемого показателя в сторону увеличения доли бензойных альдегидов. Это может быть обусловлено, в первую очередь, большей устойчивостью к окислению бензойных альдегидов по сравнению с коричневыми, в том числе, в условиях изменяющейся антиоксидантной емкости выдерживаемого коньячного дистиллята.

Следует отметить, что только в группе дистиллятов возрастом не более трех лет были выявлены образцы со значениями анализируемого показателя на уровне менее 1,0. По данным ряда исследователей [300, 313] в молодых бренди может наблюдаться превалирование коричневых альдегидов, что обусловлено легкостью их экстракции, в особенности синапового альдегида; но с увеличением времени старения доля бензойных альдегидов растет вследствие окисления коричневых альдегидов. По данным S. Canas и др. [318] концентрация бензойных альдегидов относительно равномерно увеличивается по мере старения дистиллятов (как минимум, в течение первых четырех лет), в то время как коричневые альдегиды имеют тенденцию к стабилизации уровня, начиная со второго года выдержки, что объясняется легкостью экстракции коричневых альдегидов (в особенности синапового альдегида) и последующим окислением. Тенденция постоянного повышения доли бензойных альдегидов на протяжении всего анализируемого периода выдержки по нашим данным была характерной для продукции каждого из рассматриваемых хозяйств-изготовителей.

4.3.9.5 Бензойные альдегиды/фенольные кислоты. Исходя из того, что ванилин и сиреневый альдегид в общей схеме деполимеризации лигнина являются предшественниками ванилиновой и сиреневой кислот соответственно, естественно предположить, что соотношение концентраций в парах бензойный альдегид – соответствующая кислота также могут являться источниками дополнительной информации о качестве выдержанного коньячного дистиллята или коньяка. По данным наших исследований значения показателя сиреневый альдегид/сиреневая кислота в выдержанных коньячных дистиллятах находились в интервале от 0,8 до 3,2. В целом для подлинных коньячных дистиллятов представленных хозяйств-изготовителей РФ, характерным являлся диапазон значений показателя сиреневый альдегид/сиреневая кислота на уровне от 1,0 до 2,5. Диапазоны варьирования значений показателя сиреневый альдегид/сиреневая кислота, установленные в образцах продукции, выработанной за пределами РФ, в целом были сопоставимы с установленными диапазонами, характерными для ведущих хозяйств РФ (Рисунок41а).



а)



б)

1. Западная часть Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское»)
2. Каспийское побережье Кавказа (ОАО «Дербентский коньячный комбинат»)
3. Центральная часть Пиренейского полуострова (регион Ла Манча, Испания)
4. Департамент Шаранта (Франция)
5. Юго-западное побережье Каспийского моря (Восточная часть Южного Кавказа, Азербайджан)
6. Северо-восток Армянского нагорья (Южный Кавказ, Армения, «Араратский винзавод»)
7. Восточное побережье полуострова Крым (ТОД «Коньячный Дом Коктебель»)

Рисунок 41 - Диапазоны варьирования значений показателей сиреневый альдегид/сиреневая кислота (а), ванилин/ванилиновая кислота (б) в выдержанных коньячных дистиллятах

При исследовании соотношения ванилин/ванилиновая кислота установлено, что общий диапазон варьирования данного показателя в эталонных коньячных дистиллятах составил 0,3-4,0 (Рисунок 41б). Доля образцов со значением анализируемого показателя в интервале от 0,5 до 2,0 составила более 80%. Экспериментально установлено, что наиболее широкий диапазон варьирования был характерен для дистиллятов АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат» и ЗАО «Новокубанское». Необходимо отметить, что более чем в 50% образцов российских коньячных дистиллятов значения данного показателя установлены на уровне ниже 1,0. Это может свидетельствовать о том, что, возможно, ванилин менее устойчив к окислению, чем сиреневый альдегид, поэтому показатель ванилин\ванилиновая кислота имеет некоторую тенденцию

сдвига в сторону преобладания ванилиновой кислоты, а показатель сиреневый альдегид/сиреневая кислота – в сторону преобладания концентрации сиреневого альдегида. При исследовании показателя ванилин/ванилиновая кислота в эталонных коньячных дистиллятах зарубежного производства установлено, что в продукции всех представленных хозяйств и регионов, за исключением дистиллятов, выработанных в провинции Ла Манча (Испания), присутствовали образцы как со значениями более 1, так и со значением менее 1. Какие-либо зависимости между значениями анализируемого показателя и возрастом коньячных дистиллятов не выявлены.

Анализ общей динамики позволяет сделать вывод о том, что в процессе длительной выдержки без применения каких-либо приемов, экстремально активизирующих процессы экстракции и окисления компонентов лигнина, очевидные тенденции в изменении соотношения фенольных альдегидов и кислот не наблюдаются (Рисунок 42). Согласно полученным данным в эталонных выдержанных коньячных дистиллятах значения показателя бензойные альдегиды/фенольные кислоты составляли не менее 0,7 и не превышали 3,0.

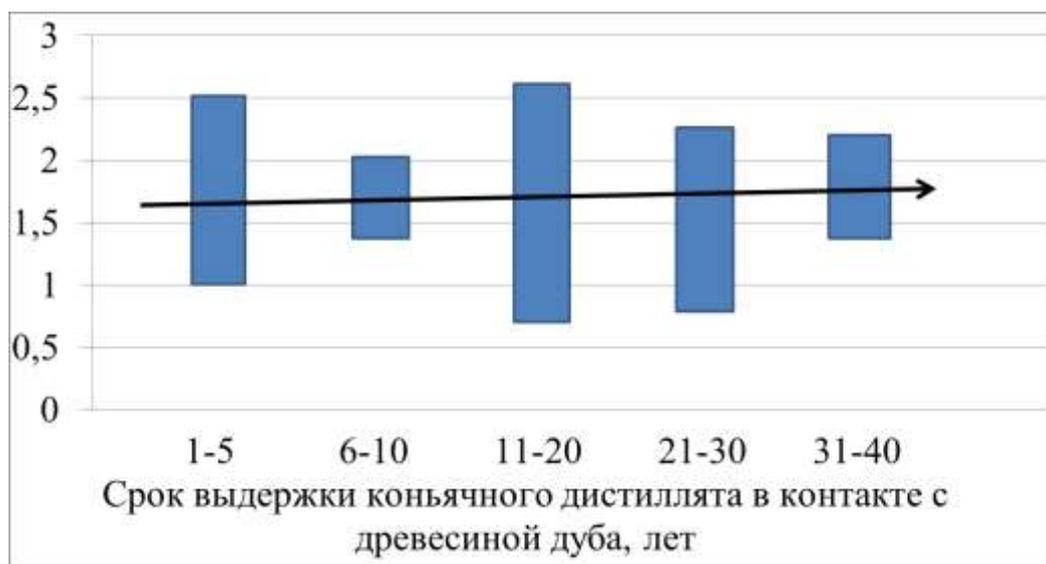


Рисунок 42 – Изменение диапазонов варьирования значений показателя бензойные альдегиды/фенольные кислоты в зависимости от срока выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба

4.3.9.6 Влияние предварительных обработок древесины дуба на соотношение фенольных компонентов. Исходя из того, что классическая выдержка коньячных дистиллятов в дубовых бочках представляет собой дорогостоящий процесс, в том числе за счет ежегодных потерь по спирту (до 5 %), ученые в области коньячного производства много внимания уделяют вопросам совершенствования процесса выдержки с целью сокращения издержек без снижения качества. Такие разработки в первую очередь базируются на применении резервуарного способа выдержки, позволяющего достичь снижения потерь от испарения спирта и расхода древесины дуба [7]. Используемая дубовая клепка при этом подвергается специальной предварительной обработке, при которой происходят ее структурные изменения [250], следствием чего является интенсификация процессов экстрагирования и дальнейшего вовлечения в реакции ценных компонентов древесины дуба [115, 116, 279]. Наиболее эффективной и используемой на практике является термическая обработка дубовой древесины [82, 312, 337]. Она позволяет существенно улучшать качественные показатели получаемой продукции [32, 78, 79, 144, 146, 148, 162, 326, 346]. Популярными также являются химические способы обработки дубовой древесины [6, 155, 157, 249], а также способы, предусматривающие сочетание термических и химических методов [30, 79, 88, 212, 280]. Одним из перспективных методов активации дубовой древесины является биохимический [117]. Вопросам изучения биodeградации лигнина и применения биохимической активации дубовой древесины в последние годы уделяют существенное внимание [140, 385, 387, 388].

Исходя из того, что предварительная обработка дубовой древесины способствует увеличению концентрации компонентов деполимеризации лигнина, нами были проведены исследования, направленные на определение степени влияния основных наиболее эффективных способов предварительной обработки дубовой древесины на соотношение концентраций фенольных альдегидов и кислот в целях определения степени отклонения данных от результатов, получаемых при выдержке в классических условиях. Исследования

проводили на дубовой клепке из древесины кавказского и французского дуба. Термическую обработку древесины осуществляли путем нагревания дубовых кусочков при температуре 140°C в течение 45 часов [79]; химическую обработку проводили 0,3%-ми растворами соляной кислоты (HCl) и гидроокиси натрия (NaOH) [250, 251]; биохимическую активацию осуществляли посредством применения суспензией ферментного препарата [213]. Обработанную кислотным, щелочным, термическим и биохимическим способами клепку выдерживали в контакте с молодым коньячным дистиллятом с объемной долей этилового спирта 60% об. из расчета удельной поверхности 150 см²/дм³ в герметично закрытой таре объемом 3 дм³ в течение 1 месяца [213]. В качестве контроля рассматривали производственный образец коньячного дистиллята, выдержанный три года.

Согласно полученным экспериментальным данным при предварительной обработке дубовой клепки рассматриваемыми способами в целом наблюдается интенсификация процессов деполимеризации лигнина, уровень концентрации фенольных альдегидов кислот в выдерживаемых коньячных дистиллятах увеличивается и варьирует в зависимости от способа предварительной активации.

Экспериментально установлено, что использование кислотного и щелочного способов не приводит к значительному переходу мономерных форм фенольных компонентов в дистиллят; при этом в образцах на основе кавказского дуба концентрация фенольных альдегидов и кислот идентифицирована на более высоком уровне по сравнению с образцами, полученными на основе французского дуба.

Термическая обработка древесины по нашим данным способствовала более существенному увеличению концентрации фенольных альдегидов и кислот в выдерживаемых дистиллятах по сравнению образцами на базе кислотного и щелочного способов.

Самый высокий уровень концентраций мономерных форм фенольных соединений был идентифицирован в опытных образцах, выдержанных на биохимически активированной древесине дуба.

Согласно экспериментальным данным общая суммарная концентрация ароматических альдегидов и фенольных кислот в образце, полученном на основе кавказского дуба, была значительно выше, чем в образце, полученном на основе французского дуба. Такая закономерность была установлена по всем способам обработки за исключением термического способа. Такой результат может быть обусловлен анатомическими особенностями дубовой древесины. Известно, что в процессе обработки древесины дуба происходит растворение части компонентов клеточных стенок, в результате увеличивается объем полостей клеток, и, соответственно, повышается пористость [276]. Это в свою очередь позволяет активизировать извлечение лигнина, дубильных веществ и более простых соединений дистиллятом в процессе контакта с древесиной дуба.

Одним из показателей, с помощью которых можно оценить степень изменения пористости древесины, является значение адсорбционной емкости [160]. Нами совместно с Резниченко К.В.[213] установлено, что при обработке древесины кислотным, щелочным, термическим или биохимическим способами сорбция уксусной кислоты на поверхности древесины существенно увеличивается по сравнению с необработанной древесиной (Рисунок 39). Согласно полученным экспериментальным данным адсорбция уксусной кислоты на поверхности необработанного кавказского дуба составила $1,8 \text{ ммоль/дм}^3$, тогда как на поверхности французского дуба эта величина составила $0,5 \text{ ммоль/дм}^3$, что может быть связано с особенностями анатомического строения дубов [213]. На поверхности образцов из кавказского дуба значения анализируемого показателя увеличились более чем в 2 раза по сравнению с данными на необработанной древесине; в результате обработки поверхности французского дуба адсорбция увеличилась более чем в 3 раза.

При термической обработке величина адсорбции на поверхности древесины была близка по значениям к вариантам с щелочной обработкой

(Рисунок 43); при обработке кавказского дуба эта величина составила 8,0 ммоль/дм³, французского – 2,0 ммоль/дм³.

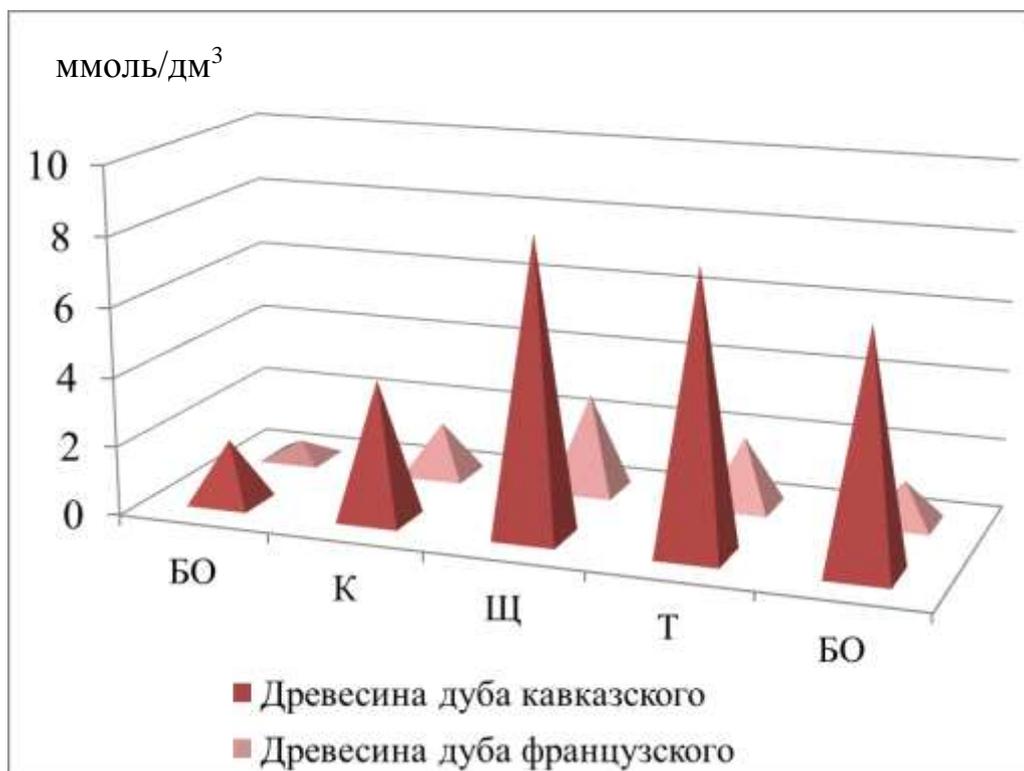


Рисунок 43 – Величина адсорбции уксусной кислоты на поверхности древесины в зависимости от способа обработки (БО – без обработки; К – кислотная; Щ – щелочная; Т – термическая; Б – биохимическая)

Экспериментально установлено, что при щелочной обработке наблюдается еще более существенное повышение сорбционной емкости древесины, которая по сравнению с кислотной увеличилась еще в 2 раза.

В результате биохимической обработки древесины дуба величина адсорбции уксусной кислоты составила 6,7 ммоль/дм³ на поверхности кавказского дуба и 1,2 ммоль/дм³ – на поверхности французского дуба.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что предварительная обработка древесины дуба приводит к значительному увеличению ее сорбционной емкости независимо от изначального уровня пористости древесины. Согласно полученным результатам наиболее мягким способом предварительной обработки древесины, изменяющим ее пористость, можно

считать кислотный способ обработки. Существенные изменения структуры древесины дуба (в выбранных условиях) наблюдаются при щелочной обработке. Термический и биохимический способы обработки оказывают ощутимое влияние на изменение адсорбционной емкости поверхности древесины в сторону ее увеличения, что в свою очередь активизирует процессы деполимеризации лигнина и повышает степень извлекаемости простых фенольных соединений дистиллятом в процессе контакта с обработанной древесиной.

При изучении динамики изменения величины адсорбции на поверхности биохимически активированной древесины в зависимости от продолжительности обработки установлено, что с увеличением периода воздействия на древесину ферментным препаратом происходит увеличение адсорбционной способности древесины (Рисунок 44). При этом следует отметить, что на древесине кавказского дуба активный рост адсорбционной способности наблюдался на протяжении первых 20 дней обработки, тогда как на древесине французского дуба существенное увеличение сорбционной емкости происходило только в первые 10 дней обработки [213].

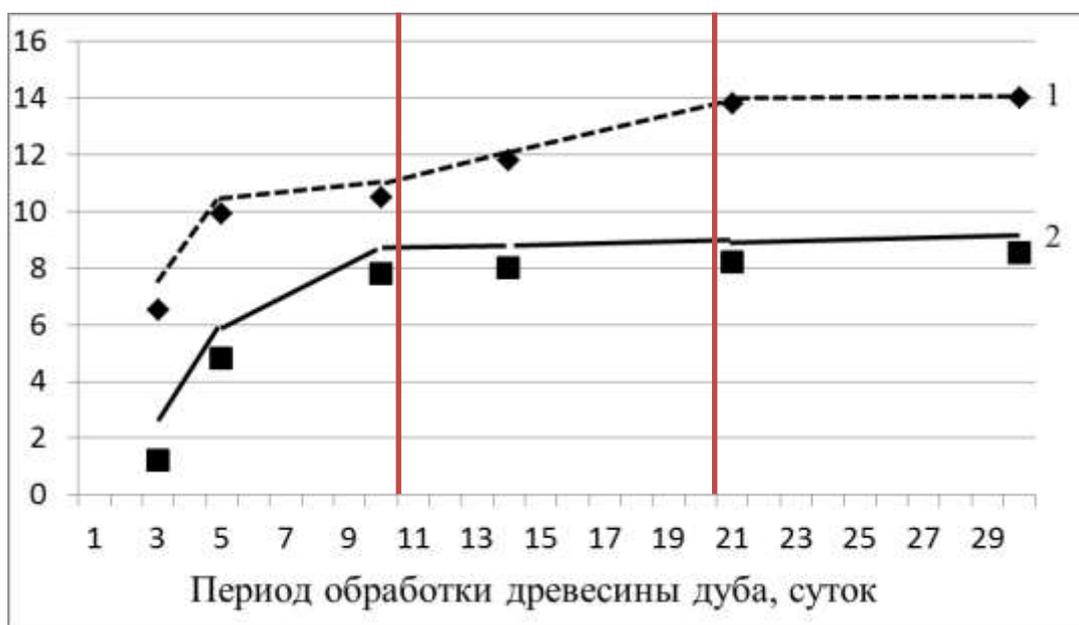


Рисунок 44 – Динамика изменения адсорбции уксусной кислоты на поверхности древесины дуба кавказского (1) и французского (2) при биохимической активации, ммоль/дм³

Экспериментально установлено, что при применении щелочного, кислотного и биохимического способов предварительной обработки дубовой древесины концентрация бензойных альдегидов в получаемых дистиллятах всегда превышала уровень концентрации коричневых альдегидов. Наивысший уровень концентрации фенольных альдегидов был установлен в опытных образцах, полученных на основе биохимической и термической обработок (Рисунок 45).

Установлено, что использование термического способа предварительной обработки дубовой древесины способствует наиболее существенному извлечению коричневых альдегидов. По нашим данным в образцах дистиллятов, выдерживаемых на термически активированной древесине, уровень концентрации бензойных альдегидов был ниже уровня концентрации коричневых альдегидов. При этом следует отметить, что для трехлетнего дистиллята, выдержанного согласно классической технологии, соотношение бензойные альдегиды/коричневые альдегиды составило более 2,0. В образцах, выдерживаемых в течение одного месяца на обработанной клепке, значения данного показателя находились на уровне менее 2,0 и более 1,0; в вариантах с термической обработкой клепки значения данного показателя составили менее 1,0. Полученные результаты свидетельствуют о том, что именно термическая обработка способствует наибольшему извлечению коричневых альдегидов из верхних слоев древесины, тогда как при щелочной, кислотной и биохимической обработках процессы деполимеризации лигнина и экстракции фенольных альдегидов протекают сравнительно мягче. Вероятно, такой эффект обусловлен особенностями термического воздействия на древесину дуба, при котором извлечение альдегидов коричневого ряда происходит интенсивнее, чем альдегидов бензойного ряда. По мнению S. Canas и др. накопление альдегидов коричневого ряда тесно связано с превалированием процессов синтеза над процессами деградации, что обусловлено именно особенностями термолиза [319].

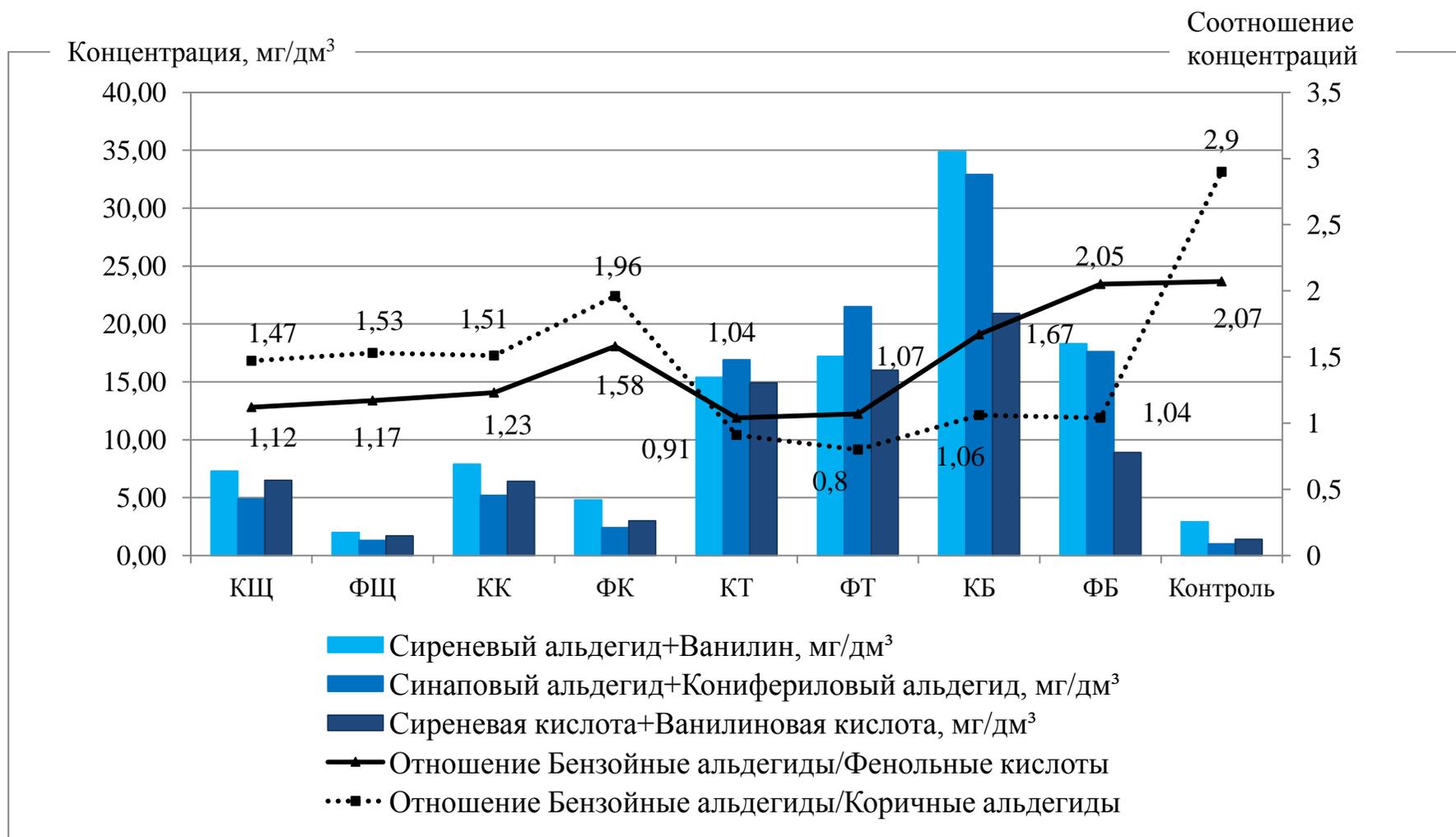


Рисунок 45 – Влияние способа обработки дубовой древесины на уровень массовой концентрации и соотношение фенольных альдегидов и кислот

(Первая буква: К-кавказский дуб, Ф – французский дуб; Вторая буква: Щ – щелочная обработка, К – кислотная обработка, Т – термообработка, Б – биохимическая обработка; Контроль – трехлетний коньячный дистиллят)

При последующей выдержке опытных образцов (независимо от способа обработки) наблюдалось повышение значений показателя бензойные альдегиды/коричные альдегиды; в образцах, выдержанных свыше одного года, значения анализируемого показателя (в том числе, в образцах с термической обработкой) составляли более 1,0; в образцах, выдержанных в контакте с древесиной три года и более, значения по данному показателю установлены на уровне не менее 2,0.

Таким образом, по результатам анализа полученных данных установлено, что при применении термического, кислотного, щелочного и биохимического способов активации дубовой древесины (в рамках проводимых исследований) существенных отклонений значений предлагаемых расчетных показателей от диапазонов, характерных для эталонных коньячных дистиллятов, не наблюдается. Следовательно, ни один из рассматриваемых способов предварительной обработки дубовой древесины не приводит к экстремальному окислению компонентов древесины дуба. Таким образом, в коньячных дистиллятах, предназначенных для производства российского коньяка (выдержанных в контакте с древесиной дуба не менее трех лет), значения показателя бензойные альдегиды/коричные альдегиды должны составлять, как минимум, более 1,0.

При исследовании влияния способа обработки древесины на значения показателя бензойные альдегиды/фенольные кислоты установлено, что уровень концентрации фенольных кислот (сиреневой и ванилиновой) независимо от способа предварительной обработки во всех опытных образцах был несколько ниже суммарного уровня соответствующих бензойных альдегидов (Рисунок 41). Однако следует отметить, что в вариантах с термической обработкой значения показателя бензойные альдегиды/фенольные кислоты были близки к единице. Это может являться свидетельством того, что термическая обработка способствует не только более интенсивному высвобождению коричных альдегидов, но также активизирует процессы окисления бензойных альдегидов

до соответствующих кислот. Экспериментально установлено, что при использовании предварительной биохимической обработки дубовой древесины в опытных образцах дистиллятов суммарный уровень концентрации бензойных альдегидов превышал суммарный уровень концентрации соответствующих фенольных кислот в 1,76 и 2,05 раза в вариантах с кавказским и французским дубом соответственно. Такое соотношение между концентрациями бензойных альдегидов и соответствующих кислот является характерным для коньячных дистиллятов, выдерживаемых по классической схеме. Отсюда следует, что биохимическая активация дубовой древесины, используемой для выдержки коньячных дистиллятов, наиболее близка по принципу воздействия на дубовую клетку к естественным процессам созревания.

Полученные результаты были положены в основу разработки комбинированного способа обработки дубовой древесины, используемой для выдержки коньячных дистиллятов, включающего биохимическую активацию посредством применения ферментных препаратов. Исследования, проведенные нами совместно с К.В. Резниченко [213], показали эффективность применения ферментных препаратов, обладающих целлюлолитической, β -полигалактуроназной и β -гликозидазной активностью с суммарной активностью 6000-6200 ед/см³ с дозировкой препарата из расчета 0,75-1,0 г на 1 кг дубовой клетки, с последующей сушкой ферментированной дубовой клетки при температуре 125-150 °С в течение 18-24 часа [213]. Предложенный способ был апробирован в условиях ОАО АПФ «Фанагория» (Акты производственных испытаний и внедрения представлены в Приложениях Т и У) и ООО «Коньячный завод «Темрюк» (Акты производственных испытаний и внедрения представлены в Приложениях Ф и Х).

В результате наших исследований в данном направлении, проведенных совместно с Л.С. Кирпичевой [187], установлено, что биохимическую активацию дубовой древесины возможно осуществлять без использования ферментных препаратов посредством создания определенных условий выдержки дубовой

клепки, позволяющих активировать развитие и размножение плесневых грибов штаммов *Penicillium*, *Altemaria*, *Trihoderma* и *Aspergillus*, изначально присутствующих в незначительных количествах на дубовой древесине и являющихся агентами ее биодеструкции. В результате созревание древесины интенсифицируется за счет активности синтезируемых ферментов, увеличивается пористость древесины, что способствует лучшей проницаемости жидкости. Высокомолекулярные соединения дубовой древесины в данных условиях подвергаются биокатализу, следствием чего является активация процессов гидролитического расщепления компонентов танидно-лигнинного комплекса, экстрагируемый из дубовой клепки лигнин легче деполимеризуется с последующей трансформацией до простых соединений [187]. Экспериментально установлено, что такой подход позволяет добиться существенного повышения уровня концентрации ароматических альдегидов и кислот по сравнению с выдержкой коньячных дистиллятов на древесине, обработанной термическим и кислотнo-щелочным способами [213].

Таким образом, в ходе проведенных исследований подтверждено, что в качественных выдержанных коньячных дистиллятах концентрация сиреневого альдегида должна превышать уровень концентрации ванилина. Уточнен диапазон варьирования значений показателя сиреневый альдегид/ванилин в выдержанных коньячных дистиллятах и коньяках, реальные значения показателя сиреневый альдегид/ванилин в эталонных образцах коньячной продукции составляют 1,6-4,5. Показано, что в процессе длительной выдержки (до 40 лет включительно) коньячных дистиллятов наблюдается характерная тенденция изменения значений показателя бензойные альдегиды/коричные альдегиды в сторону увеличения доли бензойных альдегидов с общим диапазоном варьирования от 0,7 до 12,8. Экспериментально установлено, что в высококачественных коньячных дистиллятах, выдержанных в контакте с древесиной дуба три года и более, показатель бензойные альдегиды/коричные альдегиды составляет не менее 2,0. Показано, что в результате кратковременной

выдержки (один месяц) коньячных дистиллятов на активированной клепке значения показателя бензойные альдегиды/коричные альдегиды могут находиться на уровне менее 2,0; при кратковременной выдержке дистиллятов на термически активированной древесине значения показателя бензойные альдегиды/коричные альдегиды могут составлять менее 1,0. Установлено, что значения показателя бензойные альдегиды/фенольные кислоты в выдержанных в соответствии с установленными требованиями коньячных дистиллятах варьируют в интервале от 1,0 до 3,0.

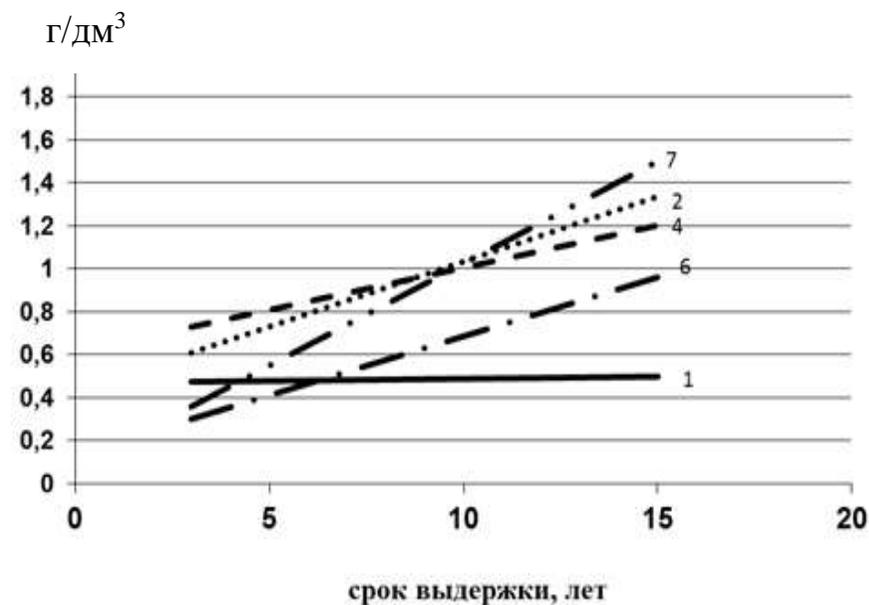
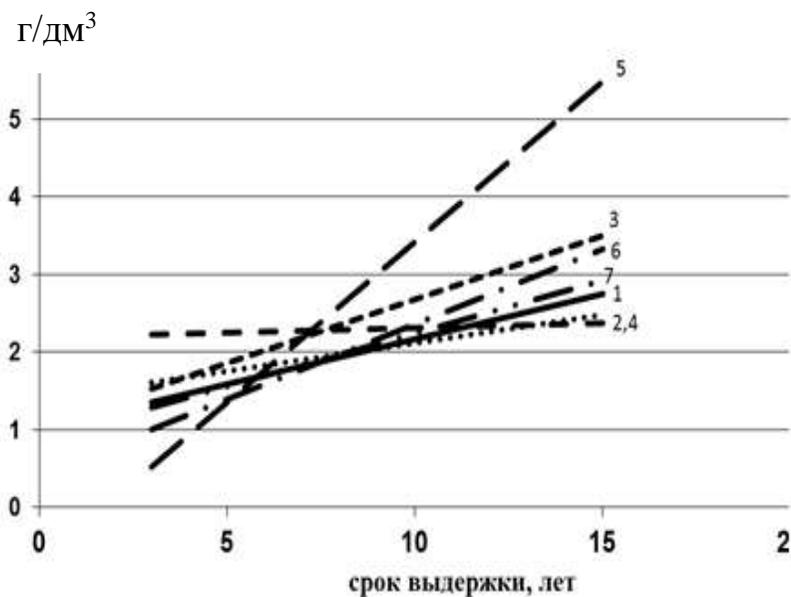
4.3.10 Исследование динамики изменения концентраций и соотношений концентраций экстракта, суммы дубильных веществ и галловой кислоты

По результатам статобработки полученного комплекса экспериментальных данных установлены корреляции между концентрациями общего экстракта (в коньячных дистиллятах), дубильных веществ и галловой кислоты (в коньячных дистиллятах и коньяках). Кроме того, указанные компоненты состава в разной степени коррелируют со сроком выдержки коньячных дистиллятов (категорией коньяков). Сахара не были включены в статобработку ввиду значительной доли образцов с уровнем концентрации сахара ниже предела обнаружения.

4.3.10.1 Общий экстракт. Согласно результатам комплексных исследований состава эталонных коньячных дистиллятов (от 1 до 40 лет), выработанных в разных географических зонах СНГ и ЕС, концентрация общего экстракта в качественных выдержанных коньячных дистиллятах в целом составила от 0,3 до 6,7 г/дм³. В качественных коньячных дистиллятах, выдержанных в контакте с древесиной дуба не менее трех лет, нижний предел по общему экстракту составил 0,8 г/дм³. По результатам анализа динамики изменения общего экстракта в процессе выдержки коньячных дистиллятов установлена тенденция постоянного роста в течение всего периода выдержки дистиллятов, характерная для продукции всех анализируемых зон и хозяйств-

изготовителей (Рисунок 46а). Однако следует отметить, что даже в пределах одного хозяйства концентрация общего экстракта в опытных образцах варьировала очень существенно с широким разбросом единичных значений. Так, например, в дистиллятах ЗАО «Новокубанское» (возрастом не менее трех лет) концентрация общего экстракта в целом находилась в диапазоне от 1,6 до 6,0 г/дм³, при этом четко выраженная тенденция роста концентрации наблюдалась только в период первых 15 лет выдержки. При исследовании дистиллятов АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат» установлен существенный разброс значений концентрации общего экстракта с тенденцией увеличения по мере повышения возраста коньячных дистиллятов, в старых коньячных дистиллятах уровень концентрации общего экстракта не превышал 2,3 г/дм³. При анализе состава дистиллятов от 3 до 36 лет выдержки, выработанных в ЗАО «Прасковейское», выявлена четкая динамика последовательного увеличения концентрации экстракта от 1,2 до 2,6 г/дм³ в процессе выдержки. При анализе состава коньячных дистиллятов, выработанных за пределами РФ, установлены аналогичные зависимости. Широкий разброс значений концентрации общего экстракта не позволяет рассматривать данный компонент состава как критериальный показатель для оценки длительности выдержки коньячного дистиллята в контакте с древесиной дуба.

4.3.10.2 Сахара. При анализе динамики изменения концентрации сахаров установлена тенденция повышения их концентрации с увеличением срока выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба (Рисунок 46б). Следует отметить очень широкий разброс значений по уровню концентрации (как и в случае с общим экстрактом), характерный для продукции всех исследуемых зон и хозяйств-изготовителей. Согласно литературным данным концентрация сахаров в выдержанном коньячном дистилляте (16 лет) может достигать 2,18 г/дм³ [87]. И.М. Скурихиным при исследовании армянских и грузинских коньячных дистиллятов [109] установлено, что концентрация редуцирующих сахаров все время растет по мере выдержки



а) Общий экстракт

б) Сахара

1. Западная часть Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское»)
2. Каспийское побережье Кавказа (ОАО «Дербентский коньячный комбинат»)
3. Центральная часть Пиренейского полуострова (регион Ла Манча, Испания)
4. Департамент Шаранта (Франция)
5. Юго-западное побережье Каспийского моря (Восточная часть Южного Кавказа, Азербайджан)
6. Северо-восток Армянского нагорья (Южный Кавказ, Армения, «Арагатский винзавод»)
7. Восточное побережье полуострова Крым (ТОД «Коньячный Дом Коктебель»)

Рисунок 46 - Динамики изменения концентрации общего экстракта (г/дм³) и сахаров (г/дм³) в процессе выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба

(данные представлены по образцам от 1 до 21 лет выдержки включительно) и в 21-летнем дистилляте составила $1,92 \text{ г/дм}^3$. Такой рост редуцирующих сахаров при выдержке коньячных дистиллятов обусловлен активацией процессов кислотного гидролиза гемицеллюлоз за счет увеличивающейся кислотности [109, 137, 250, 251]. Следует учитывать, что на гидролиз полисахаридов в коньячном дистилляте влияют качество древесины дуба, температура экстракции и уровень рН [87]. Согласно полученным нами данным максимальное значение концентрации сахаров в дистиллятах ЗАО «Новокубанское» ($3,4 \text{ г/дм}^3$) было установлено в образце 29-летней выдержки, при этом в дистиллятах со сроком выдержки от 30 до 40 лет включительно концентрация сахаров имела тенденцию к снижению, и дистилляте 40-летней выдержки было идентифицировано $1,3 \text{ г/дм}^3$ сахаров. Аналогичная особенность была выявлена в дистиллятах ЗАО «Прасковейское»: максимальное значение на уровне $3,8 \text{ г/дм}^3$ было установлено в дистилляте со сроком выдержки 22 года, тогда как в опытных образцах дистиллятов со сроком выдержки более 30 лет концентрация сахаров не превышала $2,0 \text{ г/дм}^3$. Возможно, такая зависимость обусловлена дальнейшим вовлечением сахаров в химические превращения. Например, известно, что при длительной выдержке концентрация ксилозы снижается [87, 254] или исчезает [109], это связано с тем, что ксилоза легко дегидратируется до фурфурола, который далее может распадаться до муравьиной кислоты и гуминовых веществ, а также конденсироваться с дубильными веществами и лигнином [109]. Таким образом, для сахаров в коньячных дистиллятах характерна тенденция увеличения концентрации по мере старения коньячных дистиллятов; следует отметить, что в коньячных дистиллятах некоторых хозяйств-изготовителей возрастом от 20 до 30 лет установлен некоторый «пик» накопления сахаров, после которого наблюдалось снижение концентрации.

4.3.10.3 Уровень рН. Определяющим фактором, оказывающим влияние на гидролиз гемицеллюлоз, является уровень рН. По мере старения коньячных

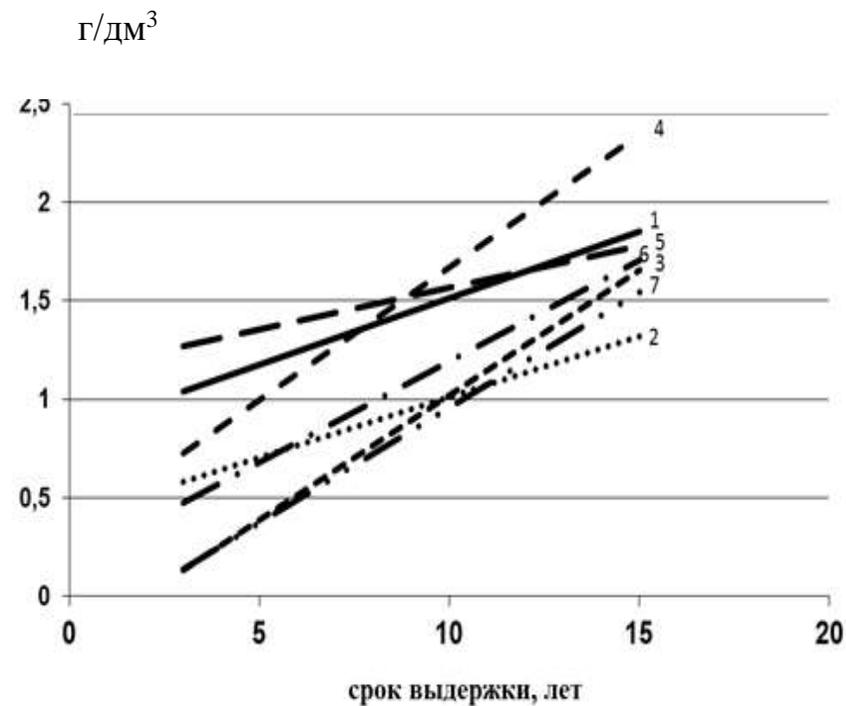
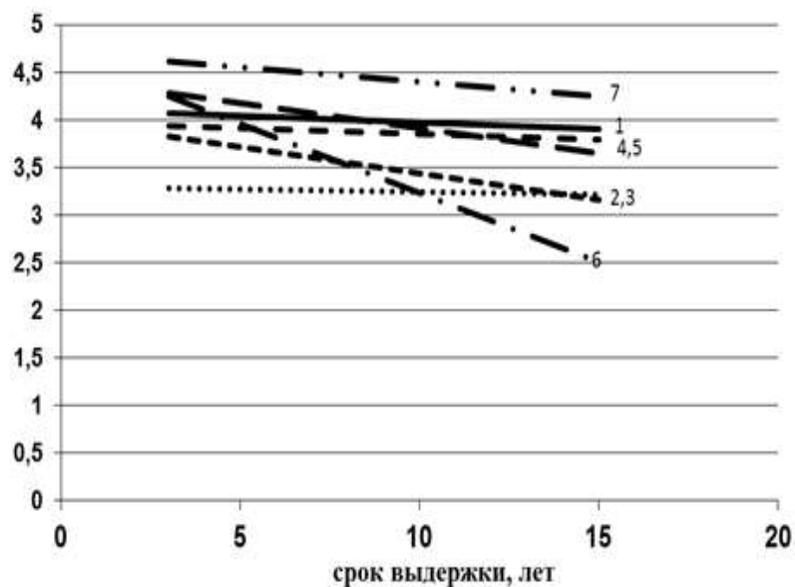
дистиллятов в контакте с древесиной дуба, уровень рН снижается за счет легко извлекаемых танидов, характеризующихся кислыми свойствами. Согласно полученным нами экспериментальным данным уровень рН в опытных образцах коньячных дистиллятов составил 2,9-5,0; для продукции всех анализируемых хозяйств была характерна динамика постепенного снижения значений по мере увеличения периода выдержки (Рисунок 47а).

В коньячных дистиллятах ЗАО «Новокубанское» величина рН изменялась в диапазоне от 4,3 до 3,4. Наиболее существенное снижение значений рН наблюдалось в дистиллятах после 15 лет выдержки и снижалось до уровня 3,4-3,5 в 30-40-летних образцах. Коньячные дистилляты АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат» характеризовались более низкими значениями рН – от 2,9 до 3,5; наиболее существенные изменения уровня рН в образцах данного хозяйства наблюдались на первоначальном этапе выдержки. Значения рН в дистиллятах ЗАО «Прасковейское» на протяжении процесса выдержки изменялись скачкообразно и варьировали в диапазоне от 5,0 до 3,5; в течение первых 15 лет выдержки наблюдалась тенденция постепенного снижения уровня рН, в период от 15 до 25 лет отмечен максимальный разброс значений рН.

При исследовании выдержанных коньячных дистиллятов, выработанных и выдержанных за пределами РФ, установлены аналогичные зависимости.

По результатам исследований установлено, что наиболее высокий уровень значений рН был характерен для дистиллятов, выработанных и выдержанных в условиях в ЗАО «Прасковейское» (Долина реки Кумы, Ставропольский край), ТОД «КД Коктебель» (Восточное побережье полуострова Крым). Минимальные значения рН установлены в дистиллятах, произведенных в условиях Араратского винзавода (Северо-восток Армянского нагорья) и АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат» (Каспийское побережье Кавказа).

4.3.10.4 Дубильные вещества. Снижение уровня рН в первую очередь обусловлено увеличением концентрации дубильных веществ. Дубильные вещества (таниды), являясь составной частью экстракта коньяка, наиболее



а) Уровень pH

б) Дубильные вещества

1. Западная часть Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское»)
2. Каспийское побережье Кавказа (ОАО «Дербентский коньячный комбинат»)
3. Центральная часть Пиренейского полуострова (регион Ла Манча, Испания)
4. Департамент Шаранта (Франция)
5. Юго-западное побережье Каспийского моря (Восточная часть Южного Кавказа, Азербайджан)
6. Северо-восток Армянского нагорья (Южный Кавказ, Армения, «Арагатский винзавод»)
7. Восточное побережье полуострова Крым (ТОД «Коньячный Дом Коктебель»)

Рисунок 47 - Динамики изменения уровня pH (ед.) и концентрации дубильных веществ (г/дм³) в процессе выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба

легко извлекаются из древесины дуба при выдержке и активно участвуют в окислительных процессах [250]. Известно, что при выдержке доля дубильных веществ в сухом остатке меняется: на первоначальном этапе наблюдается тенденция увеличения, а затем отмечают некоторое снижение [109, 137, 250, 251].

Согласно полученным нами экспериментальным данным концентрация дубильных веществ в эталонных образцах выдержанных коньячных дистиллятов варьировала в диапазоне от 0,2 до 2,7 г/дм³. В дистиллятах, выдержанных не менее трех лет, нижний предел по данному показателю находился на уровне 0,3г/дм³. Для продукции всех представленных хозяйств была характерна тенденция роста концентрации дубильных веществ с увеличением срока выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба в период первых 15 лет выдержки (Рисунок 47б). В дистиллятах, выработанных в ЗАО «Новокубанское», концентрация дубильных веществ варьировала в диапазоне от 0,5 до 2,7 мг/дм³, максимальное значение концентрации установлено в дистилляте 36-летней выдержки, затем наблюдалось постепенное снижение уровня. В дистиллятах АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат» выявлен очевидный рост концентрации дубильных веществ в течение первых 15 лет выдержки, после которого зафиксировано постепенное снижение. Общий уровень концентрации дубильных веществ в опытных дистиллятах АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат» в целом составил 0,3-1,4 г/дм³.

При анализе данных по дистиллятам, выработанным в ЗАО «Прасковейское», установлена тенденция равномерного повышения концентрация дубильных веществ от 0,4 до 1,5 г/дм³ с увеличением срока выдержки вплоть до 20 лет, в последующий период выдержки наблюдалось снижение уровня концентрации танидов. Такие особенности могут быть обусловлены разновидностями используемой древесиной дуба, способами ее обработки и условиями выдержки дистиллятов. При исследовании дубильных веществ в коньячных дистиллятах, выработанных и выдержанных за пределами РФ, установлены аналогичные тенденции с максимальными значениями по

данному показателю в дистиллятах 10-15-летней выдержки. Несмотря на наличие общей тенденции повышения концентрации дубильных веществ с увеличением срока выдержки коньячных дистиллятов, уровень концентрации дубильных веществ не может рассматриваться как отдельный показатель, характеризующий возраст дистиллятов по причине широкого диапазона разброса значений, как в пределах одного хозяйства-изготовителя, так и в целом.

4.3.10.5 Дубильные вещества/общий экстракт. Установленный по результатам статобработки существенный уровень корреляции между концентрациями общего экстракта и дубильных веществ подтверждает тот факт, что дубильные вещества составляют значительную часть сухого остатка, закономерно увеличиваясь в первые годы выдержки, и снижаясь в последующий период вследствие частичного выпадения в осадок окисленных форм [109, 137]. Наличие установленной зависимости положено в основу разработки дополнительного расчетного показателя контроля качества коньячных дистиллятов.

Согласно полученным нами результатам исследований значения показателя дубильные вещества/общий экстракт в опытных образцах в целом находились в диапазоне от 0,2 до 0,9. При сравнительном анализе данных, полученных по образцам (с одинаковым сроком выдержки в контакте с древесиной дуба) разных зон и изготовителей установлено, что значения показателя дубильные вещества/общий экстракт в дистиллятах, выработанных и выдержанных в разных хозяйствах, варьируют в сопоставимых диапазонах. Существенная разница в значениях по анализируемому показателю наблюдалась только в объединенной группе дистиллятов со сроком выдержки от 1 до 5 лет. В дистиллятах ЗАО «Новокубанское» (от 1 до 5 лет) значения показателя дубильные вещества/общий экстракт варьировали в диапазоне 0,5-0,7; в азербайджанских дистиллятах – 0,7-0,9; а в дистиллятах департамента Шаранта – 0,4-0,6. Такие данные могут быть обусловлены особенностями состава используемой древесины дуба и способами его предварительной обработки.

Следует отметить, что для дистиллятов со сроком выдержки не менее трех лет значения показателя дубильные вещества/общий экстракт независимо от зоны производства и хозяйства-изготовителя находились на уровне не более 0,7. В дистиллятах со сроком выдержки свыше пяти лет значения показателя дубильные вещества/общий экстракт варьировали в более широких интервалах по сравнению с образцами 1-5-летней выдержки, однако диапазоны, характерные для дистиллятов одной возрастной категории, но разных изготовителей и зон производства, были практически одинаковыми. Сводные данные по анализируемому показателю представлены в Таблице 59.

Таблица 59 – Сводные данные по соотношению дубильных веществ и общего экстракта в выдержанных коньячных дистиллятах

Изготовитель, зона производства	Дубильные вещества/ общий экстракт
ЗАО «Новокубанское» (Западная часть Северного Кавказа, 1-40 лет)	0,2 – 0,7
ГУП «Дербентский коньячный комбинат» (Каспийское побережье Кавказа, 1-30 лет)	0,2 – 0,6
ЗАО «Прасковейское» (Долина реки Кумы, Ставропольский край, 1-36 лет)	0,3 – 0,6
ООО «Коньячный завод «Гемрюк» (Западная часть Северного Кавказа, 1-6 лет)	0,6 – 0,7
ТОД Коньячный дом «Коктебель» (Восточное побережье полуострова Крым, 1-28 лет)	0,3 – 0,8
Араратский винзавод (Северо-восток Армянского нагорья, 1-30 лет)	0,3 – 0,6
Восточная часть Южного Кавказа, 5-12 лет	0,4 – 0,9
Регион Ла Манча, 5-12 лет	0,2 – 0,4
Департамент Шаранта (Коньяк), 3-15 лет	0,2 – 0,6
Типичный диапазон	0,2 – 0,9

Анализ соотношения дубильные вещества/общий экстракт в зависимости от сроков выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба позволил выявить общую тенденцию снижения доли дубильных веществ в составе общего экстракта по мере увеличения периода выдержки коньячных

дистиллятов (Рисунок 48). Следует отметить, что установленная зависимость носила достаточно сглаженный характер, что в целом позволяет использовать данный расчетный показатель для определения качества (подлинности) продукции, но с ограничением – для установления возраста коньячных дистиллятов.

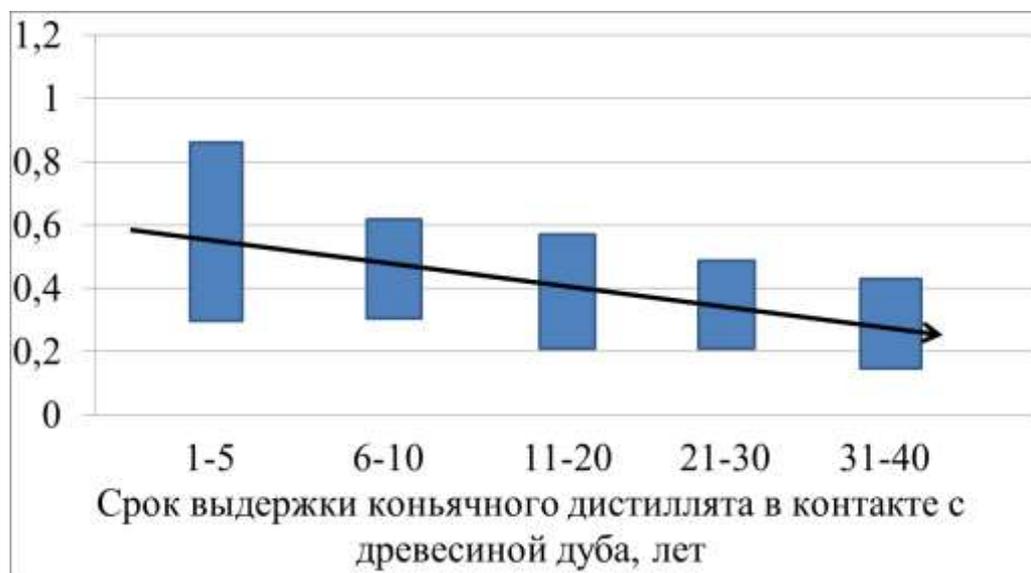


Рисунок 48 – Диапазоны варьирования значений показателя дубильные вещества/общий экстракт в зависимости от срока выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба

Учитывая тот факт, что очень важной составляющей общего экстракта являются сахара, целесообразно включать массовую концентрацию сахаров (только в коньячных дистиллятах) в состав контролируемых показателей качества. Однако следует иметь в виду, что метод Бертрана, являясь одним из самых точных и чувствительных стандартизованных методов определения сахаров, не позволяет определять сахара, при содержании их в испытуемом образце на уровне менее $0,6 \text{ г/дм}^3$.

Исходя из того, что определенный в ходе исследований характерный диапазон массовых концентраций общего экстракта в коньячных дистиллятах составил $0,3\text{-}6,7 \text{ г/дм}^3$, а концентрация сахаров варьировала в диапазоне от менее $0,6$ до $3,8 \text{ г/дм}^3$, наиболее объективным подходом с точки зрения контроля качества является подход, предусматривающий определение характерных

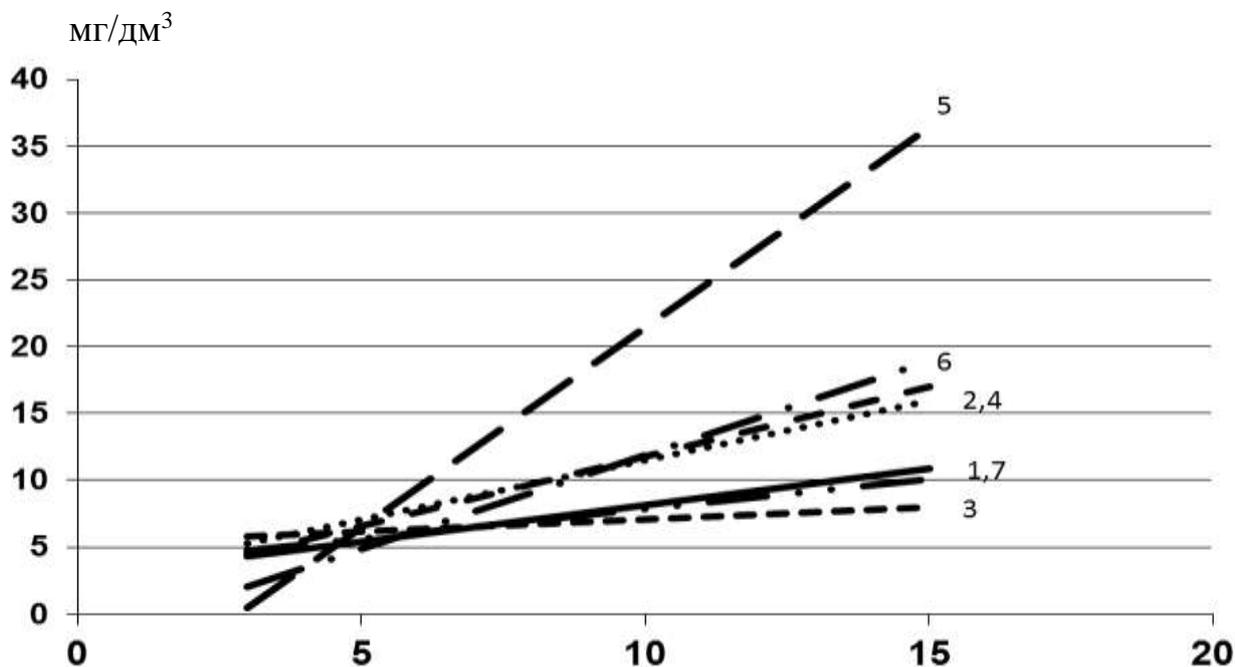
диапазонов варьирования значения показателя дубильные вещества/общий экстракт с обязательным нормированием верхнего предела концентрации сахаров, уровень которых в выдержанных коньячных дистиллятах не должен превышать 4,0 г/дм³.

4.3.10.6 Галловая кислота/дубильные вещества. Галловая кислота может накапливаться в процессе выдержки вследствие активизации гидролитических процессов распада компонентов, извлекаемых из древесины дуба, в том числе, дубильных веществ, до мономерных форм в результате повышения кислотности среды. По данным Хеннинга и Буркхардта, в результате гидролиза дубильных веществ в коньячных дистиллятах в заметных количествах появляются эллаговая и галловая кислоты, при этом галловая кислота встречается в качестве постоянного сопутствующего компонента древесины дуба [250]. Согласно литературным данным уровень концентрации галловой кислоты в различных дистиллятах, выдерживаемых в контакте с древесиной, существенно варьирует [464, 494, 495].

По нашим данным концентрация галловой кислоты в эталонных образцах выдержанных коньячных дистиллятов (от 1 до 40 лет) варьировала в диапазоне от менее 0,1 до 34,4 мг/дм³. Согласно полученным данным концентрация галловой кислоты в коньячных дистиллятах с повышением их срока выдержки увеличивалась, такая тенденция была характерной для продукции всех анализируемых зон производства и хозяйств-изготовителей (Рисунок 49).

В дистиллятах со сроком выдержки не более 15 лет концентрация галловой кислоты составила от менее 0,1 до 17,0 мг/дм³. Исключением являлись дистилляты, выработанные и выдержанные в Азербайджане: для данных образцов характерным было существенное варьирование массовой концентрации галловой кислоты и значительная доля образцов с концентрацией на уровне более 20,0 мг/дм³. Полученные результаты могут быть обусловлены разновидностями дуба и длительностью использования дубовых бочек. При исследовании динамики изменения концентрации галловой кислоты в разрезе

дистиллятов, выработанных в РФ (самые представительные выборки), установлено, что с увеличением периода выдержки дистиллятов наблюдается значительное повышение верхней границы диапазона варьирования анализируемых значений и незначительное повышение нижней границы.



1. Западная часть Северного Кавказа (ЗАО «Новокубанское»)
2. Каспийское побережье Кавказа (ОАО «Дербентский коньячный комбинат»)
3. Центральная часть Пиренейского полуострова (регион Ла Манча, Испания)
4. Департамент Шаранта (Франция)
5. Юго-западное побережье Каспийского моря (Азербайджан)
6. Северо-восток Армянского нагорья (Армения, «Арагатский винзавод»)
7. Восточное побережье полуострова Крым (ТОД «Коньячный Дом Коктебель»)

Рисунок 49 - Динамики изменения концентрации галловой кислоты (мг/дм^3) в процессе выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба

Максимальный разброс значений установлен в продукции ЗАО «Новокубанское» - от 1,7 до 34,4 мг/дм^3 , при этом значительную долю составили образцы с концентрацией галловой кислоты на уровне более 10 мг/дм^3 . Можно предположить, что существенная разница в экспериментальных данных по хозяйствам-изготовителям в первую очередь обусловлена особенностями предварительной подготовки дубовой древесины и условиями выдержки, практикуемыми в разных хозяйствах.

Результаты общего анализа полученных экспериментальных данных позволяют заключить, что концентрация галловой кислоты в выдержанных коньячных дистиллятах на уровне более 40 мг/дм³, является не характерной для качественной продукции.

Результатами статистической обработки подтверждена корреляция между концентрациями галловой кислоты и содержанием дубильных веществ в коньячной продукции. Наличие такой корреляции может быть обусловлено тем, что гидролизуемые таниды, представляющие собой сложные эфиры галловой кислоты и ее димеров [250], в целом составляют около 10% дубильных веществ дуба. Следовательно, в коньячных дистиллятах доля свободной галловой кислоты в составе дубильных веществ коньячного дистиллята теоретически не должна превышать 10%.

Установленная зависимость положена в основу разработки дополнительного расчетного показателя контроля качества. Введение такого показателя позволит выявлять случаи моделирования образцов коньячной продукции путем внесения различного рода добавок с высоким уровнем концентрации галловой кислоты, что, соответственно, приводит к нарушению соотношений между концентрацией галловой кислоты и общим содержанием дубильных веществ.

Подход к контролю качества на основе использования данных по галловой кислоте ранее был предложен Т. Delgado и С. Gómez-Cordovés, которые считают важным использовать для оценки качества бренди соотношение галловая кислота/ванилин, по их данным в коньяках, выдерживаемых в бочках из дуба, значение данного соотношения должно быть более 0,5 [339]. На наш взгляд, целесообразным является подход, основанный на определении соотношения концентраций галловой кислоты и общей суммы дубильных веществ.

В результате проведенных нами экспериментальных исследований установлено, что доля галловой кислоты (в %) как составной части экстракта коньячных дистиллятов, выражаемая как (галловая кислота/дубильные вещества) $\times 100$, в эталонных коньячных дистиллятах 1-40 лет выдержки,

выработанных в разных зонах производства в условиях различных хозяйств-изготовителей, в целом не превышает 5,0. Значения по данному показателю на уровне 3,0-5,0 были получены только по нескольким образцам дистиллятов, выработанных в Азербайджане (Восточная часть Южного Кавказа). В дистиллятах, произведенных в других рассматриваемых зонах, значения не превышали 2,0. Сводные данные исследований представлены в Таблице 60.

Таблица 60 – Сводные данные по соотношению галловой кислоты и дубильных веществ в выдержанных коньячных дистиллятах

Изготовитель, зона производства	(Галловая кислота/ дубильные вещества) x100
ЗАО «Новокубанское» (Западная часть Северного Кавказа, 1-40 лет)	0,2 – 1,3
ГУП «Дербентский коньячный комбинат» (Каспийское побережье Кавказа, 1-30 лет)	0,8 – 2,0
ЗАО «Прасковейское» (Долина реки Кумы, Ставропольский край, 1-36 лет)	0,2 – 0,7
ООО «Коньячный завод «Темрюк» (Западная часть Северного Кавказа, 1-6 лет)	0,3 – 0,4
ТОД Коньячный дом «Коктебель» (Восточное побережье полуострова Крым, 1-28 лет)	0,5 – 1,1
Арагатский винзавод (Северо-восток Армянского нагорья, 1-30 лет)	0,7 – 1,8
Восточная часть Южного Кавказа, 5-12 лет	0,3 – 5,0
Регион Ла Манча, 5-12 лет	0,6 – 3,0
Департамент Шаранта (Коньяк), 3-15 лет	0,7 – 1,5
Общий уровень	0,2 – 5,0

При анализе динамики изменения значений показателя (галловая кислота/дубильные вещества) x100 в зависимости от срока выдержки коньячных дистиллятов тенденции увеличения или снижения не выявлены (Рисунок 50). Характерным диапазоном значений показателя (галловая кислота/дубильные вещества) x100 в коньячных дистиллятах разных зон производства и хозяйств-изготовителей (от 1 до 40 лет выдержки) являлся интервал от 0,3 до 1,5.

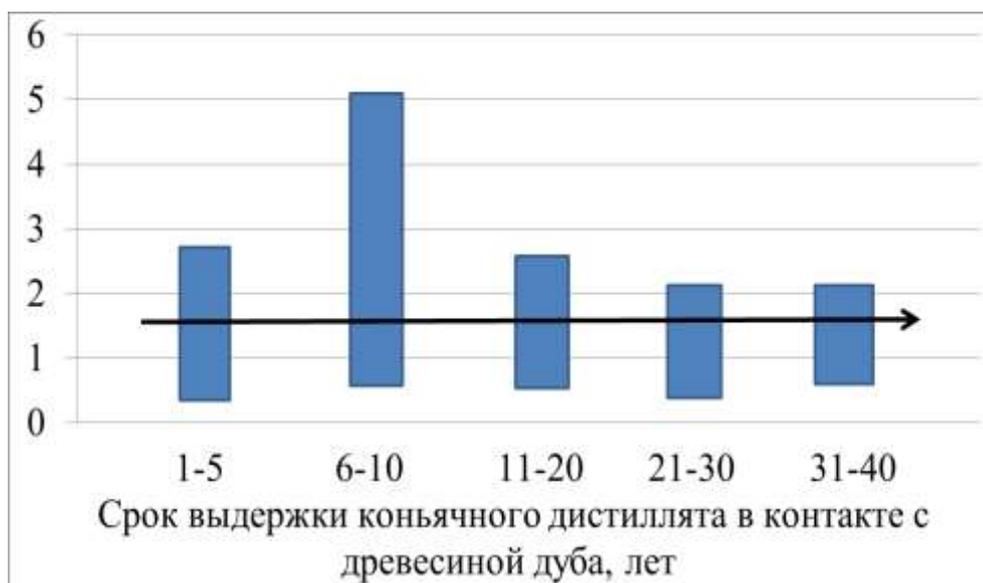


Рисунок 50 – Диапазоны варьирования значений показателя (галловая кислота/дубильные вещества) x100 в зависимости от срока выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба

4.3.10.7 *Влияние способов предварительной обработки древесины дуба на соотношение экстрагируемых компонентов.* Исходя из того, что на степень извлечения дубильных веществ при контакте коньячного дистиллята с древесиной дуба существенное влияние оказывают вид дуба, место его произрастания, а также способ предварительной обработки [456], нами были проведены исследования, направленные на определение степени влияния способа предварительной обработки (щелочная, кислотная, термическая, биохимическая) древесины дуба (кавказский и французский дуб) на изменение значений показателей дубильные вещества/общий экстракт и (галловая кислота/дубильные вещества) x100.

Согласно полученным данным в результате предварительной обработки дубовой древесины рассматриваемыми способами уровень концентрации общего экстракта в опытных образцах (после 1-го месяца выдержки) составлял от 0,95 до 5,60 г/дм³. Экспериментально установлено, что при использовании древесины французского дуба концентрация общего экстракта в опытных образцах находилась на уровне не менее 2,10 г/дм³, максимальный уровень был установлен в образце с использованием кислотного способа обработки

(5,60г/дм³). Во всех образцах, полученных на кавказском дубе, концентрация общего экстракта составляла менее 2,00 г/дм³, максимальное значение (1,80г/дм³) было идентифицировано в образце с использованием термического способа обработки (Рисунок 47). При анализе полученных расчетных значений показателя дубильные вещества/общий экстракт установлено, что во всех опытных образцах с использованием французского дуба значения данного показателя находились в диапазоне от 0,84 до 0,90; в образцах с использованием кавказского дуба – от 0,59 до 0,84.

Полученные данные свидетельствуют о том, что независимо от способа обработки древесины при выдержке на французском дубе дубильные вещества извлекались более интенсивно, чем при выдержке на кавказском дубе. Возможно, такие зависимости могут быть обусловлены особенностями состава и структуры древесины дуба. Так, по данным F.P. van Jaarsveld и др. [494] при выдержке водно-спиртовых растворов в течение 8 месяцев на дубовых чипсах из американского и французского дубов уровень концентрации галловой кислоты в получаемых экстрактах с использованием французского дуба более чем 6,5 раз был выше по сравнению с экстрактами, полученными на основе американского дуба. Следует отметить, что по нашим данным концентрации ароматических альдегидов (ванилин, синаповый, кониферилловый и сиреневый альдегиды) и фенольных кислот (ванилиновая и сиреневая кислоты) в опытных образцах, полученных как с использованием кавказского, так и французского дубов, были идентифицированы на сопоставимом уровне. По мнению Л.А. Оганесянца такие особенности в накоплении фенольных веществ обусловлены влиянием видовых признаков и географического происхождения дубов [117]. При сопоставлении полученных расчетных данных по значениям показателя дубильные вещества/общий экстракт в образцах дистиллятов, выдержанных на предварительно обработанной древесине (1 месяц выдержки), и в образцах дистиллятов, выдержанных в течение длительного периода в контакте с древесиной дуба, очевидно, что в первом случае доля дубильных веществ существенно выше (Рисунок 51).

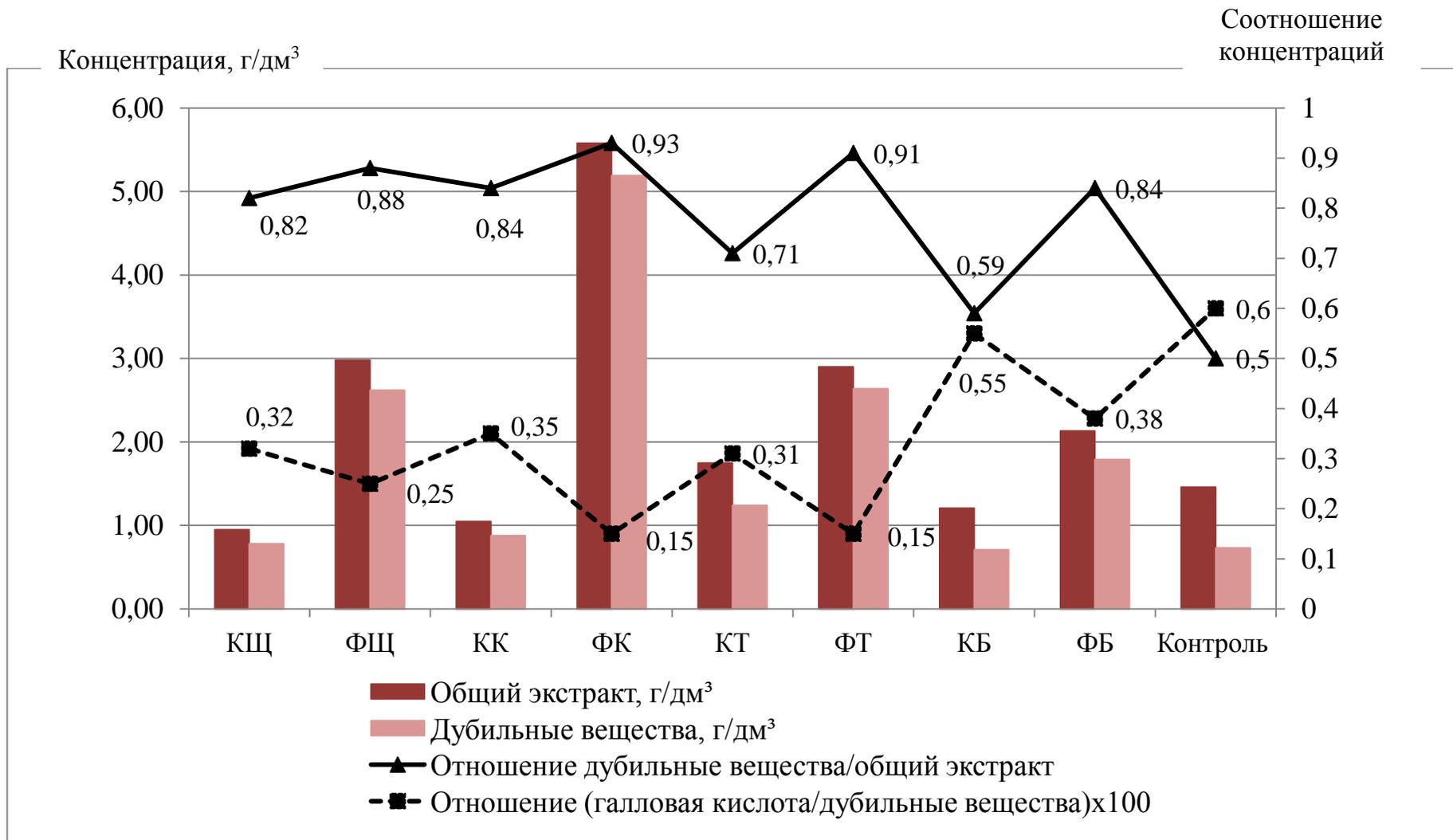


Рисунок 51 – Влияние способа обработки дубовой древесины на уровень массовой концентрации и соотношения общего экстракта, дубильных веществ и галловой кислоты
 (Первая буква: К-кавказский дуб, Ф – французский дуб; Вторая буква: Щ – щелочная обработка, К – кислотная обработка, Т – термообработка, Б – биохимическая обработка; Контроль – трехлетний коньячный дистиллят)

Таким образом, по результатам проведенных исследований установлено, что значения показателя дубильные вещества/общий экстракт в выдержанных коньячных дистиллятах существенно варьируют и характеризуются общей тенденцией снижения с увеличением срока выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба. Соотношение дубильные вещества/общий экстракт целесообразно использовать в качестве дополнительного показателя контроля, характеризующего длительность контакта дистиллята с древесиной дуба, в том числе позволяющего выявлять дистилляты (в комплексе с другими показателями), со сроком выдержки менее трех лет. В коньячных дистиллятах, выдержанных в контакте с древесиной не менее трех лет, значения показателя дубильные вещества/общий экстракт составляют не более 0,7 с характерным диапазоном на уровне 0,3-0,5. Экспериментально установлено, что значения показателя (галловая кислота/дубильные вещества) $\times 100$ в выдержанных коньячных дистиллятах находятся на уровне не более 5,0. Зависимости между расчетным показателем (галловая кислота/дубильные вещества) $\times 100$ и сроком выдержки коньячных дистиллятов в контакте с древесиной дуба не установлены. Данный показатель может быть использован при выявлении нарушений, обусловленных использованием добавок на основе галловой кислоты.

4.4 Анализ органолептических профилей коньячных дистиллятов и коньяков, выработанных в условиях разных географических зон

При определении уровня качества любых видов пищевой продукции органолептическая оценка является главной составляющей испытаний. При проведении различного рода конкурсов, в том числе вин и напитков, органолептическая оценка практически незаменима. Любой образец коньяка, соответствующий требованиям нормативных документов, обладающий

выраженными признаками типичности, будет характеризоваться определенным набором индивидуальных особенностей.

Оценка индивидуальных свойств коньячного дистиллята или коньяка с профессиональной точки зрения предполагает выявление некоторых специфических характеристик продукции, обусловленных уникальным сочетанием почвенно-климатических условий, культурно-исторических и винодельческих традиций, характерных для конкретной зоны производства. Специалисты считают, что терруар всегда «отпечатывается» во вкусе [33]. Таким образом, органолептическая оценка при исследовании свойств и характеристик винодельческой продукции, в частности бренди (коньяков) и коньячных дистиллятов, вырабатываемых по полному циклу в определенных географических зонах, приобретает огромное значение.

Анализ результатов исследования коньяков и коньячных дистиллятов, полученных с использованием модифицированной методики органолептической оценки, свидетельствует о том, что российские коньяки, выработанные в разных зонах производства, имеют определенные отличия по цвету, букету (аромату) и вкусу.

Анализ профилей цвета. При анализе характеристик цвета российских коньяков группирование данных исследования осуществляли по категориям продукции: коньяки трех-пятилетние, КВ и КВВК, КС и ОС. Полученные результаты свидетельствуют о том, что российские коньяки, выработанные в разных зонах производства, характеризуются определенными отличиями по гамме цветовых характеристик. При анализе данных по цвету выдержанных коньячных дистиллятов (три года и более) было установлено, что самые темные оттенки цвета (темно-янтарный и каштановый) типичны для дистиллятов возрастом 15-25 лет.

В образцах со сроком выдержки более 25 лет значительная доля продукции характеризовалась более светлыми оттенками (янтарный, янтарно-золотистый). Согласно результатам исследования химического состава опытных

выдержанных дистиллятов пик накопления экстрактивных компонентов, в том числе фенольных альдегидов, приходится именно на период от 15 до 25 лет. Самая широкая и разнообразная палитра оттенков характерна для дистиллятов возрастом от 11 до 20 лет. В данный период происходят не только еще достаточно активно протекающие процессы экстрагирования ценных компонентов из древесины дуба, но и наблюдаются процессы химического взаимодействия между компонентами древесины дуба и коньячного дистиллята, происходит частичное осаждение конденсированных форм фенольных соединений, что, безусловно, сказывается на цветовых характеристиках. При анализе цветовых оттенков выдержанных коньячных дистиллятов импортного производства было установлено, что опытные образцы дистиллятов, выработанных в Армении и Франции, в отличие от российских, характеризовались более светлыми оттенками цвета (Приложение II Рисунки П1-П10).

Анализ профилей оттенков букета (аромата). Как показали результаты исследований, характеристика букета является одной из наиболее информативных составляющих органолептической оценки. Специалистами-дегустаторами именно букет (аромат) исследуемых образцов был охарактеризован наиболее детально, при изложении характеристик букета для описания оттенков использовано более 30 терминов. Окончательный перечень дескрипторов, используемый для построения диаграммы, был определен посредством обсуждения и включал 13 дескрипторов, в том числе 12 оттенков букета и один дескриптор, объединяющий все оттенки, не включенные в основной перечень.

При исследовании полученных профилей оттенков букета (аромата) было установлено, что профили букета готовых коньяков несколько отличаются от профилей аромата коньячных дистиллятов в пределах конкретного хозяйства, однако общий стиль (букета) аромата в целом сохраняется. Так, например, при исследовании полученных профилей оттенков букета (аромата) эталонных

коньяков и выдержанных коньячных дистиллятов, выработанных в АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат» (период отбора образцов 2005 г.) было установлено, что палитра оттенков букета коньяков выражена более четко, в коньячных дистиллятах идентифицировано значительно больше различных оттенков (Приложение Р Рисунок Р3). Это можно обосновать тем, что коньяк – это готовая продукция, являющаяся результатом целенаправленной работы специалистов коньячного дела конкретного предприятия, работающих как над формированием качества продукции в целом, так и над созданием отдельных марок. Огромное значение при этом имеют талант, опыт и вкус мастера, тем самым формируется стиль продукции хозяйства.

Для исследуемых в работе коньяков и коньячных дистиллятов АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат» в целом были характерны цветочные, смолистые, ванильные, пряные, сухофруктовые, ореховые и шоколадные оттенки. Палитра оттенков отличалась разнообразием и имела многоуровневый благородный характер, как у коньяков, так и у выдержанных коньячных дистиллятов. Следует отметить, что оттенки букета, идентифицированные в разных образцах трех-пятилетних коньяков и коньяков категорий КВ, были практически идентичны по палитре, но характеризовались разной интенсивностью и степенью выраженности. Для более старых коньяков характерной была значительная вариативность оттенков в продукции разных марок и конкретных наименований. С увеличением возраста коньячных дистиллятов наблюдалось постепенное повышение доли образцов с преобладанием цветочных и шоколадных оттенков, при этом доля образцов, в которых эксперты отметили сухофруктовые тона, снижалась. Интересно отметить, что наибольшую стабильность оттенков аромата в разных опытных образцах дистиллятов АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат» специалисты-дегустаторы установили в продукции с интервалом срока выдержки 6-10 лет. Наиболее широким спектром оттенков аромата отличались дистилляты возрастом 20 лет и более, в них эксперты идентифицировали

оттенки сена, укропа, меда, жареного кофе, инжира, цитрусовых, заизюмленного винограда, кожи. В качестве базовых оттенков продукции данного хозяйства были выделены цветочные, шоколадные и сухофруктовые (Приложение Р Рисунок Р4).

Для исследования органолептических особенностей продукции ЗАО «Новокубанское» были использованы выдержанные коньячные дистилляты, предоставленные предприятием, возрастом от 3 до 40 лет (год отбора образцов 2005 г.). Особенностью продукции данного хозяйства является очень широкая палитра оттенков букета (аромата) (Приложение Р Рисунок Р7). При этом базовым, как считают специалисты, является цветочный оттенок, он идентифицирован почти во всех представленных на исследование образцах. Данный оттенок представлен такими составляющими как тона розы, жасмина и фиалки. Следует также отметить значительную долю образцов, в которых ярко выражены ванильные и пряные оттенки. В качестве пряных выделяют оттенки корицы, кардамона и гвоздики. Экспериментально установлено, что сухофруктовые оттенки в наибольшей степени были характерными для дистиллятов с интервалом выдержки 6-10 лет, с увеличением периода выдержки коньячных дистиллятов в дубовой таре частота идентификации данного оттенка снижалась. Превалирующими оттенками для дистиллятов возрастом до 6 лет являлись цветочные и пряные; для дистиллятов 6-10 лет – цветочные, ванильные и сухофруктовые; для дистиллятов 11-20 лет – цветочные, пряные и шоколадные; для дистиллятов старше 20 лет – цветочные, смолистые, ванильные, пряные, ореховые и шоколадные. Самый широкий спектр оттенков идентифицирован экспертами-дегустаторами в образцах со сроком выдержки свыше 20 лет, в них, помимо оттенков, обозначенных в качестве дескрипторов оценивания, установлен достаточно широкий перечень дополнительных оттенков, таких как медовые, цитронные, жареного кофе, персика, абрикоса, грецкого ореха. Во всех образцах старше 30 лет были отмечены бальзамические тона. Следует отметить, очень сложную структуру букета коньячных

дистиллятов ЗАО «Новокубанское», который трансформировался в бокале и раскрывался в течение 5-10 минут. В старых дистиллятах на первом плане выделялись смолистые оттенки и оттенки специй, а через несколько минут в образцах ярко раскрывались устойчивые цветочные оттенки и оттенки грецкого ореха, которые сохранялись в пустом бокале более суток.

По аналогичной схеме были получены и проанализированы профили букета коньяков и коньячных дистиллятов других изготовителей. Следует отметить, что в опытных образцах российских коньяков и коньячных дистиллятов классического стиля практически отсутствовал так называемый «мыльный тон», наличие которого является характерным для французского стиля и дистиллятов, вырабатываемых в других странах. Так, например, при исследовании органолептических свойств коньячных дистиллятов, выработанных в провинции Коньяк (Франция) возрастом до 15 лет было установлено, что палитра оттенков аромата у них достаточно широкая, но букет практически во всех образцах сбалансирован и очень гармоничен. В дистиллятах возрастом не более 5 лет основными оттенками по убывающей являлись мыльные, сухофруктовые, пряные, цветочные и смолистые. Для дистиллятов старше 5 лет характерным был достаточно широкий спектр различных оттенков: цветочные, смолистые, пряные, сухофруктовые, свежих фруктов, шоколадные, табачные и мыльные. При этом следует отметить особенное сочетание в букете мыльных, табачных, цветочных и смолистых оттенков, формирующих неповторимый гармоничный тон исследуемых выдержанных дистиллятов (Приложение Р Рисунок Р10). Экспертами отмечена особенная разновидность смолистого оттенка, идентифицированного как достаточно объемный теплый древесный на фоне умеренной экстрактивности вкуса, при этом мыльный тон был очень мягким и ненавязчивым, четко идентифицировался как в букете, так и во вкусе. В качестве дополнительных эксперты отмечали наличие легких оттенков фиалки и миндального ореха.

Анализ профилей оттенков вкуса. Анализ результатов органолептических исследований показал, что при изложении вкусовых характеристик дегустаторы в наибольшей степени уделяют внимание оценке типичности, качества и сложения вкуса, обращают внимание на длительность послевкусия и наличие согревающего эффекта. При этом конкретных оттенков вкуса, как правило, отмечают гораздо меньше, чем оттенков букета (аромата). Кроме того, оттенки вкуса как отдельные составляющие характеристики вкуса приводились экспертами-дегустаторами в образцах категории КВ и выше.

В результате анализа экспериментальных данных по исследованию оттенков вкуса в российских коньяках установлено, что для коньяков АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат» характерным было сочетание мяслянистого и смолистого оттенков; для коньяков ЗАО «Прасковейское» смолистый оттенок являлся преобладающим, четверть всех образцов отличалась выраженными оттенками терпкости и наличием горчинки; для коньяков ООО «Коньячный завод «Темрюк» было характерным сочетание во вкусе смолистых и фруктовых оттенков, при этом в четверти образцов были также отмечены выраженные ореховые ноты.

При исследовании профиля оттенков вкуса выдержанных коньячных дистиллятов ЗАО «Новокубанское» было установлено, что во вкусе дистиллятов данного хозяйства практически отсутствовали терпкость и мыльные оттенки. При этом во всех опытных образцах был идентифицирован четко выраженный смолистый оттенок, более половины образцов данного хозяйства характеризовались маслянистыми, сухофруктовыми и ореховыми оттенками во вкусе. Следует отметить, что с увеличением возраста дистиллятов палитра оттенков вкуса расширялась за счет появления шоколадных (в дистиллятах старше 10 лет), заизюмленных и бальзамических оттенков (в дистиллятах старше 20 лет) (Приложение С Рисунок С2).

Особенностью дистиллятов ЗАО «Прасковейское» являлось сочетание во вкусе маслянистых и медовых оттенков, кроме того, в образцах данного

хозяйства со сроком выдержки более 10 лет были идентифицированы оттенки перегородок скорлупы грецкого ореха, приятные смолистые тона, тона жареного кофе и пряностей (Приложение С Рисунок С5).

Совершенно другая гамма оттенков вкуса была идентифицирована в коньячных дистиллятах ТОД «Коньячный дом «Коктебель» (Крым). Основными вкусовыми оттенками представленной на исследование продукции данного предприятия являлись смолистый и мыльный, которые сочетались в более старых образцах дистиллятов с шоколадными, маслянистыми, сухофруктовыми оттенками и тонами жареного кофе (Приложение С Рисунок С6).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что коньячные дистилляты и коньяки, выработанные в пределах разных географических зон, характеризуются наличием определенных оттенков и сочетаний оттенков букета и вкуса. Включение усовершенствованной методики оценки органолептических свойств коньячной продукции с использованием сформированной базы данных органолептических характеристик и накопительных профилей цвета, оттенков букета (аромата) и оттенков вкуса, позволит улучшить процедуру оценки индивидуальных свойств коньячной продукции, вырабатываемой в пределах разных географических зон.

Выводы к Главе 4

Систематизированы результаты комплексной оценки химического состава и органолептических свойств эталонных коньячных дистиллятов и коньяков, выработанных в разных географических зонах. На основе использования статистического анализа многомерных матриц сопряженных признаков с последующим однофакторным дисперсионным анализом сформирован перечень единичных компонентов состава коньячной продукции, рассматриваемых в качестве основы для формирования показателей контроля качества, и обоснован выбор расчетных критериев контроля качества.

Экспериментально подтверждено влияние доминирующих факторов типичности на вариабельность содержания критериальных летучих примесных и экстрагируемых компонентов в коньячной продукции, обоснован выбор и установлены типичные диапазоны варьирования концентраций единичных контролируемых критериальных компонентов состава.

Научно обоснована и экспериментально подтверждена целесообразность использования в качестве дополнительных критериев контроля расчетных показателей, основанных на оценке соотношений концентраций компонентов состава: изоамиловый спирт/изобутиловый спирт; 1-пропанол/метанол; дубильные вещества/общий экстракт; (галловая кислота/дубильные вещества) x 100; сумма бензойных альдегидов/сумма коричных альдегидов; сумма бензойных альдегидов/сумма фенольных кислот; соотношение уксусная кислота: ацетальдегид : этилацетат.

Представлены результаты анализа органолептических профилей коньячных дистиллятов и коньяков, выработанных в условиях разных географических зон

Глава 5 СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КОНЬЯЧНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ И КОНЬЯКОВ

Практическим результатом развития методологии контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков является усовершенствованная по результатам проведенных исследований система контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков.

Элементами совершенствования системы контроля качества являются:

- сформированная расширенная база данных (характеристик) эталонных коньячных дистиллятов и коньяков, выработанных в разных географических зонах;
- усовершенствованная методическая база (перечень научно обоснованных дополнительных показателей контроля качества, соответствующие аттестованные методики определения покомпонентного состава продукции);
- алгоритм оценки подлинности и выявления признаков фальсификации коньячной продукции.

5.1 Структурирование результатов исследования

Перечень дополнительных показателей контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков установлен по результатам проведенных нами исследований.

В целях унификации требований к качеству продукции, учитывая взаимосвязь между дополнительными показателями контроля качества коньячной продукции, установленными в ходе выполнения диссертационной работы, и показателями, установленными в действующих нормативных документах, из перечня нормируемых показателей были исключены следующие компоненты состава:

- массовая концентрация изобутанола,
- массовая концентрация изоамилового спирта,
- массовая концентрация 1-пропанола,
- массовая концентрация этилацетата,
- массовая концентрация метилацетата,
- массовая концентрация ацетальдегида,
- массовая концентрация уксусной кислоты.

Сводный перечень разработанных показателей контроля качества и типичные диапазоны варьирования значений показателей коньячных дистиллятов и коньяков, установленные по результатам проведенных экспериментальных исследований, представлены в Таблице 61.

Таблица 61 - Перечень дополнительных показателей контроля качества коньячной продукции с указанием норм содержания критериальных компонентов и допустимых интервалов варьирования значений расчетных показателей

Наименование показателя	Код	Значение
1	2	3
<i>Коньячные дистилляты молодые и выдержанные, коньяки российские</i>		
Изоамиловый спирт/изобутиловый спирт, не менее	П1	2,0
Массовая концентрация 1-бутанола, мг/дм ³ , не более	П2	30,0
Массовая концентрация 1-гексанола, мг/дм ³	П3	5,0-80,0
Массовая концентрация 1-пентанола, мг/дм ³ , не более	П4	10,0
Массовая концентрация 2-фенилэтанола, мг/дм ³ , не более	П5	150,0
Массовая концентрация метанола, мг/дм ³	П6	100-650
1-Пропанол/метанол	П7	0,3-3,0
Массовая концентрация 2-бутанола, мг/дм ³ , не более	П8	10,0
Массовая концентрация пропионовой кислоты, мг/дм ³ , не более	П9	15,0

Продолжение таблицы 61

1	2	3
Массовая концентрация масляной кислоты, мг/дм ³ , не более	П10	30,0
Массовая концентрация ацетоина, мг/дм ³ , не более	П11	15,0
Массовая концентрация диацетила, мг/дм ³ , не более	П12	10,0
Уксусная кислота : ацетальдегид : этилацетат	П13	(0,3-5,0): 1:(1,0-15,0)
Массовая концентрация изоамилацетата, мг/дм ³ , не более	П14	10,0
Массовая концентрация этилкаприлата, мг/дм ³ , не более	П15	40,0
Массовая концентрация 1,2-пропандиола, мг/дм ³ , не более	П16	5,0
<i>Коньячные дистилляты, выдержанные в контакте с древесиной дуба не менее трех лет, коньяки российские</i>		
Массовая концентрация синапового альдегида, мг/дм ³	П17	0,1-10,0
Массовая концентрация кониферилового альдегида, мг/дм ³	П18	0,1-10,0
Массовая концентрация сиреневого альдегида, мг/дм ³	П19	0,4-40,0
Массовая концентрация ванилина, мг/дм ³	П20	0,2-20,0
Массовая концентрация сиреневой кислоты, мг/дм ³	П21	0,2-30,0
Массовая концентрация ванилиновой кислоты, мг/дм ³	П22	0,2-30,0
Массовая концентрация галловой кислоты, мг/дм ³ , не более	П23	50,0
Массовая концентрация дубильных веществ, г/дм ³	П24	0,2-3,0
*Массовая концентрация сахаров, г/дм ³ , не более	П25	4,0
Сиреневый альдегид/ванилин, не менее	П26	1,5
Бензойные альдегиды/коричные альдегиды, не менее	П27	1,0
Бензойные альдегиды/фенольные кислоты, не более	П28	3,0
*Дубильные вещества/общий экстракт, не более	П29	0,7
(Галловая кислота/дубильные вещества) x 100, не более	П30	5,0

*- показатель контроля только для коньячных дистиллятов

При анализе экспериментальных данных исследования состава коньячного дистиллята (коньяка) осуществляют оценку качества отдельно по каждому подфактору дифференциальным способом. Оцениваемые факторы и подфакторы с указанием кодов показателей контроля качества представлены в Таблице 62.

Таблица 62 – Факторы, подфакторы и показатели контроля качества

Факторы	Подфакторы	Код подфактора	Код показателя
«Первичное сырье» и «Перегонка»	Диапазон концентраций этилового спирта (%об.) в дистилляте после перегонки (косвенно способ дистилляции)	ПФ1	П1
	Качество сырья	ПФ2	П8-П14
	Вид сырья	ПФ3	П2-П8; П15
	Использование синтетических ароматизаторов	ПФ4	П16
«Выдержка в контакте с древесиной дуба»	Использование сахаросодержащих добавок	ПФ5	П25
	Использование добавок на основе галловой кислоты	ПФ6	П30
	Использование ускоренных способов активации дубовой древесины (косвенно длительность выдержки)	ПФ7	П27; П29
	Контакт коньячного дистиллята с древесиной дуба	ПФ8	П17-П24
	Использование ванилинсодержащих добавок	ПФ9	П26; П28

Усовершенствованная система контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков представлена на Рисунке 52.



Рисунок 52 - Усовершенствованная система контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков

5.2 Усовершенствованная система контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков

5.2.1 Общая характеристика системы контроля

Система контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков базируется на комплексном исследовании покомпонентного состава коньячной продукции с оценкой органолептических свойств в целях подтверждения подлинности и выявления признаков фальсификации.

В основу усовершенствованной системы положено совместное использование показателей качества, установленных в действующих нормативных документах, определяемых по стандартизованным методикам, и перечня дополнительных показателей качества, определяемых с помощью комплекса усовершенствованных методик.

Основные элементы системы контроля качества:

1. Требования к коньячным дистиллятам и коньякам, установленные в действующих национальных и межгосударственных стандартах на продукцию (коньячные дистилляты, коньяки, коньяки особые), и методы испытаний, установленные в соответствующих НД на методы контроля.

2. Научная база данных по коньячным дистиллятам, вырабатываемым в РФ и за рубежом, и российским коньякам, включающая

а) органолептические характеристики, представленные, в том числе, в виде органолептических профилей;

б) расширенные данные по составу коньячной продукции, характерные для эталонных коньячных дистиллятов и коньяков, выработанных в разных географических зонах стран СНГ и ЕС.

2. Комплекс аттестованных методик определения покомпонентного состава коньячных дистиллятов и коньяков на основе методов газожидкостной хроматографии, капиллярного электрофореза и титриметрии.

3. Комплекс дополнительных показателей контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков.

4. Алгоритм оценки подлинности и выявления признаков фальсификации коньячной продукции.

5.2.2 Средства и методы контроля

Определение нормируемых в ГОСТ 31732, ГОСТ 31728 и ГОСТ Р 56547 физико-химических показателей, а также определение массовой концентрации сахаров в опытных образцах коньячных дистиллятов, осуществляют по нормативным документам, действующим на территории РФ.

Определение органолептических показателей опытных образцов и подтверждение соответствия по органолептическим показателям осуществляют по нормативным документам, действующим на территории РФ, а также с использованием усовершенствованной нами методики, базирующейся на сенсорном профильном методе с оценкой Частоты идентификации оттенка (цвета, букета (аромата), вкуса) *(в случаях испытаний образцов продукции хозяйств-изготовителей, представленных в базе данных органолептических характеристик и органолептических профилей)*.

Определение дополнительных показателей осуществляют с использованием современных методов анализа (капиллярного электрофореза, газовой хроматографии, титриметрических методов) по традиционным методикам и аттестованным методикам измерений, усовершенствованным в ФГБНУ СКЗНИИСИВ с участием автора.

Определение летучих примесных компонентов определяют методом высокоэффективной газовой хроматографии. Источник метода: СТО 00668034-032-2011 «Коньячные дистилляты. Методика определения качественного и количественного состава легколетучей фракции ароматических компонентов газохроматографическим методом» (Свидетельство № 125-01.00218-2011 об аттестации методики (метода) измерений; дата выдачи свидетельства

08.11.2011г.; регистрационный номер в Информационном фонде по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2011.11238).

Определение фенольных альдегидов и кислот осуществляют методом капиллярного электрофореза. Источник метода: СТО 00668034-030-2011 «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания ароматических альдегидов и кислот методом капиллярного электрофореза» (Свидетельство № 121-01.00218-2011 об аттестации методики (метода) измерений; дата выдачи свидетельства 18.10.2011 г.; регистрационный номер в Информационном фонде по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2011.11241).

Определение массовой концентрации дубильных веществ осуществляют титриметрическим методом. Источник метода: СТО 00668034-031-2011 «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания дубильных веществ титриметрическим методом» (Свидетельство № 124-01.00218-2011 об аттестации методики (метода) измерений; дата выдачи свидетельства 31.10.2011 г.; регистрационный номер в Информационном фонде по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2011.11237).

При исследовании используют эмпирические и расчетные методы. Эмпирические методы предусматривают измерение конкретных показателей с помощью усовершенствованных аналитических методик (методик измерений) и сравнение полученных данных с табличными.

Расчетные методы предусматривают расчет конкретных показателей и сравнение полученных данных с табличными.

При оценке органолептических показателей дополнительно проводят сравнение полученных характеристик с данными, представленными в базе, а также осуществляют оценку профилей.

5.2.3 Организация проведения процесса контроля и алгоритм оценки подлинности и выявления признаков фальсификации коньячной продукции

5.2.3.1 Порядок проведения исследования. Исследование осуществляют в три этапа.

Первый этап (Определение нормируемых в ГОСТ 31732, ГОСТ 31728, ГОСТ Р 56547 физико-химических показателей).

Если исследуемый образец соответствует установленным требованиям, то он направляется на исследование органолептических показателей.

Второй этап (Определение органолептических показателей).

Оценку органолептических показателей осуществляют с привлечением экспертов-дегустаторов. Определение органолептических показателей осуществляют по ГОСТ 32051-2013 «Продукция винодельческая. Методы органолептического анализа» на соответствие требованиям, установленным в ГОСТ 31732, ГОСТ 31728, ГОСТ Р 56547 (внешний вид, цвет, аромат (букет), вкус).

Для оценки цвета, оттенков аромата (букета) и оттенков вкуса коньячных дистиллятов и коньяков, выработанных в определенных географических зонах (с указанием данного фактора) используют дополнительные дегустационные карточки с последующей обработкой и сравнением полученных органолептических профилей с научными данными, представленными в экспериментальной базе.

В случае соответствия требованиям ГОСТ 31732, ГОСТ 31728, ГОСТ Р 56547 по органолептическим и физико-химическим показателям образец признается коньячным дистиллятом или коньяком (коньячным дистиллятом или коньяком с органолептическими характеристиками, присущими коньячному дистилляту или коньяку, произведенному в конкретной географической зоне).

В случае наличия сомнения у эксперта-дегустатора относительно уровня качества исследуемого образца, результаты органолептического анализа могут

быть подкреплены или опровергнуты данными лабораторных испытаний по дополнительным показателям контроля качества коньячной продукции.

Третий этап (Определение дополнительных показателей). Оценку уровня качества исследуемого образца по дополнительным показателям осуществляют дифференциальным методом путем сравнения полученных данных с табличными. Показатели рассматриваются в комплексе, ни один из них не может самостоятельно быть использован при обосновании выводов по результатам контроля качества.

Если исследуемый образец соответствует всем дополнительным требованиям, указанным в Таблице 61, образец признается подлинным коньячным дистиллятом (коньяком).

Если исследуемый образец не соответствует хотя бы по одному показателю дополнительным требованиям, указанным в Таблице 61, образец признается коньячным дистиллятом (коньяком) с признаками фальсификации.

5.2.3.2 Оформление результатов. По результатам исследования может быть представлен протокол исследований (испытаний), который может быть оформлен в соответствии с общими требованиями согласно ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий», п.5.10.

5.2.3.3 Оценка результатов. При необходимости в целях изложения мнения и толкования результатов проведенных исследований может быть оформлено заключение, в котором документируют основания построения толкования результатов и выводы по результатам исследования. Принятие решений формируется по результатам определения значений установленных показателей контроля качества и оценки информации об отклонениях установленных значений (характеристик) от нормируемых или об их совпадении.

Алгоритм оценки подлинности и выявления признаков фальсификации коньячной продукции представлен на Рисунке 53.



Рисунок 53 – Алгоритм оценки подлинности и выявления признаков фальсификации коньячной продукции

5.3 Апробация и внедрение

Результаты диссертационного исследования нашли отражение в отчетах по научно-исследовательским работам, выполненным научным центром «Виноделие» с участием автора в соответствии с планами научно-исследовательских работ ФГБНУ СКЗНИИСиВ:

1) по теме «Разработка методологии управления качеством российских коньяков на основе использования комплексной системы контроля и регулирования качества коньячных дистиллятов» (2012-2013 гг.);

2) по теме «Разработать методологические положения формирования системы интегрального контроля качества и безопасности винодельческой продукции, обосновать систему критериальных показателей безопасности и качества» (2014-2016 гг.).

Результаты научных исследований теоретического и прикладного характера представлены в отчетах по научно-исследовательским работам, выполненным в рамках государственных контрактов:

1) отчет о НИР «Разработка комплексного метода установления подлинности коньячных спиртов и выявления признаков их фальсификации» (№гос. регистрации 65 от 10.05.2011);

2) отчет о НИР «Разработка аттестованных методик идентификации подлинности винодельческой продукции с помощью высокоточного оборудования ((№ гос. регистрации 37 от 14.06.2011г.).

Основные элементы усовершенствованной системы контроля качества коньячной продукции изложены в «Сборнике методических рекомендаций по комплексному использованию методов установления компонентного состава коньячных дистиллятов с целью подтверждения подлинности» (Краснодар, ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии, 2011г.) (Копии первых страниц приведены в Приложении Ц, рецензия – в Приложении Ш) и в «Методических рекомендациях по контролю качества коньячных дистиллятов и коньяков» (Краснодар, ФГБНУ СКЗНИИСиВ, 2016 г.) (Копии первых страниц представлены в Приложении Щ).

«Сборник методических рекомендаций по комплексному использованию методов установления компонентного состава коньячных дистиллятов с целью подтверждения подлинности» разработан в целях методического обеспечения проведения экспертиз коньячных дистиллятов (Копия Акта о внедрении в экспертную практику «Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления Экспертно-криминалистическая служба – региональный филиал Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления» (г. Ростов-на-Дону) разработанной методики представлена в Приложении Э). В документе представлен порядок определения подлинности и выявления признаков фальсификации коньячных дистиллятов, изложены методические рекомендации по установлению покомпонентного состава коньячных дистиллятов с целью подтверждения подлинности и выявления признаков фальсификации и приведены соответствующие аттестованные методики определения компонентов состава: СТО 00668034-032-2011 «Коньячные дистилляты. Методика определения качественного и количественного состава легколетучей фракции ароматических компонентов газохроматографическим методом» (Приложение Л), СТО 00668034-030-2011 «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания ароматических альдегидов и кислот методом капиллярного электрофореза» (Приложение Б), СТО 00668034-031-2011 «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания дубильных веществ титриметрическим методом» (Приложение Ж).

Некоторые элементы усовершенствованной методологии были реализованы в СТО 00668034-027-2011 «Методике определения подлинности российских коньяков методом капиллярного электрофореза» (Приложение Д). Методика внедрена в практику Центра качества вина НИИ Биотехнологии и сертификации пищевой продукции ФГБОУ ВО «Кубанский государственный аграрный университет имени И.Т. Трубилина» (г. Краснодар) (Приложение Ю).

Все методики определения покомпонентного состава коньячных дистиллятов и коньяков утверждены и введены в действие соответствующими приказами директора ФГБНУ СКЗНИИСиВ в целях обеспечения качества процедуры идентификации коньячной продукции и официального

использования при контроле качества и проведении экспертиз в научном центре «Виноделие» ФГБНУ СКЗНИИСиВ (Приложение Я).

Основные положения усовершенствованной системы контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков регулярно апробируются на семинарах и курсах повышения квалификации проводимых, организуемых в ФГБНУ СКЗНИИСиВ и Краснодарском филиале Академии стандартизации, метрологии и сертификации (Учебная).

Методические разработки используются для оценки качества продукции в рамках хоздоговорной деятельности с предприятиями ОАО «Фанагория», ООО «Коньячный завод «Темрюк», ЗАО «Вино-коньячный комбинат «Русь», ООО «Объединенные Пензенские ЛВЗ», ОАО «Махачкалинский винзавод», ОАО «Цимлянские вина», ЗАО «МОСАЗЕРВИНЗАВОД», ОАО Агрофирма «Жемчужина Ставрополья», ООО ЛВЗ «Фортуна» и др.

5.4 Оценка экономического и социального эффекта от внедрения усовершенствованной системы контроля качества

Внедрение усовершенствованной системы контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков в практику контролирующих организаций и производственных предприятий в первую очередь направлено на повышение качества реализуемой на российском рынке коньячной продукции. Экономический эффект от внедрения системы в практику контролирующих организаций определяется на макроуровне:

- увеличением поступлений в бюджет от налоговых сборов и акцизов с добросовестных производителей за счет вытеснения с рынка поставщиков фальсифицированной продукции;
- снижением материального ущерба, понесенного потребителями недоброкачественной продукции;
- повышением эффективности производства за счет снижения издержек;

- развитием производства за счет внедрения научно-технических достижений.

Важной составляющей усовершенствованной системы является возможность использования для проведения испытаний отечественного аналитического оборудования.

Социальный эффект разработки заключается в формировании инструментов, направленных на обеспечение безопасности товара для жизни и здоровья потребителей, повышение конкурентоспособности отечественных коньяков, поддержку добросовестных изготовителей, повышение престижа российской винодельческой продукции.

Общий эффект от внедрения системы контроля качества в практику производственных предприятий должен рассматриваться как на макроуровне, так и на микроуровне. Дополнительная прибыль предприятий достигается за счет улучшения качества выпускаемой продукции и складывается из:

- увеличения объемов реализации за счет снижения доли забракованной продукции и повышения репутационных характеристик;

- снижения финансовых потерь, связанных с внешними затратами на несоответствие (расходы по возврату недоброкачественной продукции, снижение контрактных цен на последующие поставки);

- снижения затрат на проведение испытаний при предварительной оценке качества закупаемых коньячных дистиллятов;

- повышения отпускных цен на продукцию гарантированного качества.

Дополнительную прибыль определяют по формуле (5) [281]:

$$\Delta\Pi = \Delta\Pi_p + \Delta\Pi_c \pm (C_d - C_{бр}) \quad (5)$$

где $\Delta\Pi$ - общая дополнительная прибыль от улучшения качества продукции;

$\Delta\Pi_p$ - дополнительная прибыль, полученная предприятием от увеличения объема производства и реализации продукции;

$\Delta\Pi_c$ - дополнительная прибыль, полученная предприятием от роста продажной цены;

C_d - дополнительные затраты на производство и реализацию продукции, связанные с улучшением качества продукции;

$C_{бр}$ - величина снижения затрат на производство продукции в связи с сокращением брака.

В реальных условиях расчет экономической эффективности от внедрения методики контроля осуществляют по формуле (6) [281]:

$$\Delta\P = (C_n - C_n) V_{CT} - (C_{CT} - C_{CT}) V_H \quad (6)$$

где C_n, C_{CT} — новая и старая отпускная цена;

C_{CT}, C_n — себестоимость единицы продукции до и после внедрения методики в схему техно-химического контроля;

V_{CT}, V_H — объем реализации продукции до и после внедрения методики.

Для расчета ожидаемого экономического эффекта от усовершенствованной внедрения системы контроля качества в схему техно-химического контроля при производстве коньяков (трехлетних, четырехлетних, пятилетних) были приняты усредненные данные по себестоимости и отпускной цене продукции (в ценах 2016 года). Исходные данные представлены в Таблице 63.

Таблица 63 – Исходные данные

Показатель	Коньяк трехлетний	Коньяк четырёхлетний	Коньяк пятилетний
Себестоимость, руб. (1 бутылка 0,5 дм ³)	180	210	260
Отпускная цена, руб. (1 бутылка 0,5 дм ³)	350	400	450
Общая стоимость дополнительных испытаний по усовершенствованной методике, руб.	4500		
Увеличение объема продаж продукции, %	20		
Снижение контрактной цены при браковке, %	5		
Повышение отпускной цены за счет гарантированного качества, %	5		
Средний размер партии, бут.	200		

Расчет ожидаемого экономического эффекта от внедрения при производстве трехлетних коньяков:

$$\Delta\P = [350 * 1,05 - (180 + 4500/200)] * 1 - [350 * 0,95 - 180] * 0,8 = 43 \text{ руб./бут. (0,5 дм}^3\text{)}$$

Расчет ожидаемого экономического эффекта от внедрения при производстве четырехлетних коньяков:

$$\Delta\Pi=[400*1,05-(210+4500/200)]*1-[400*0,95-210]*0,8=51,5\text{руб./бут. (0,5 дм}^3\text{)}$$

Расчет ожидаемого экономического эффекта от внедрения при производстве пятилетних коньяков:

$$\Delta\Pi=[450*1,05-(260+4500/200)]*1-[450*0,95-260]*0,8= 56 \text{руб./бут. (0,5 дм}^3\text{)}$$

Таким образом, ожидаемый расчетный экономический эффект от внедрения комплексной методики в схему техно-химического контроля при производстве трех-пятилетних коньяков составит 43-56 руб. на бутылку (0,5 дм³) в ценах 2016 года.

Выводы к Главе 5

По результатам проведенных научных исследований сформирован перечень дополнительных показателей контроля качества коньячной продукции с указанием норм содержания критериальных компонентов и допустимых интервалов варьирования значений расчетных показателей.

Усовершенствована система контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков.

Результаты исследований апробированы и внедрены в практику «Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления Экспертно-криминалистическая служба – региональный филиал Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления» (г. Ростов-на-Дону), Научного центра «Виноделие» ФГБНУ СКЗНИИСиВ (г. Краснодар), Центра качества вина НИИ Биотехнологии и сертификации пищевой продукции ФГБОУ ВО «Кубанский государственный аграрный университет имени И.Т. Трубилина» (г. Краснодар).

Расчетный экономический эффект от внедрения усовершенствованной системы контроля качества в схему техно-химического контроля при производстве трех-пятилетних коньяков составил 43-56 руб. на бутылку (0,5 дм³) в ценах 2016 года.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено комплексное научное исследование, позволившее научно обосновать и развить методологию контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков, базирующегося на дифференциальной оценке расширенной совокупности контролируемых показателей в целях подтверждения подлинности образцов продукции и выявления в них признаков фальсификации. На основании результатов проведенных исследований сделаны следующие выводы и рекомендации:

1. Сформулирована и теоретически обоснована концепция контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков, базирующегося на дифференциальной оценке расширенной совокупности контролируемых показателей коньячной продукции, научной основой которой являются новые закономерности последовательного формирования состава летучих примесных и экстрагируемых компонентов в коньячной продукции с учетом влияния доминирующих факторов типичности.

2. Обоснован подход к выбору дополнительных критериев и показателей контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков, предусматривающий:

- формирование коллекции эталонных (базовых) образцов коньячных дистиллятов разного срока выдержки и коньяков разных категорий, вырабатываемых по полному циклу в разных географических зонах с допустимым варьированием технологических приемов,

- формирование расширенной базы данных на основе комплексного исследования органолептических свойств и покомпонентного состава летучих примесных и экстрагируемых компонентов эталонных образцов коньячной продукции,

- обоснование предварительной номенклатуры критериев контроля качества коньячной продукции на основе использования методов математической статистики с выявлением корреляций между существенными признаками (хозяйство-изготовитель, срок выдержки, органолептическая оценка, концентрации компонентов);

- формирование номенклатуры показателей контроля качества коньячной продукции посредством оценки влияния доминирующих факторов (подфакторов) типичности на варьирование значений контролируемых показателей.

3. Раскрыты новые закономерности формирования состава коньячной продукции, положенные в основу выбора дополнительных критериев контроля качества. Обосновано формирование комплекса единичных критериальных компонентов на основе систематизации фактических данных о составе эталонных (базовых) образцов с учетом вариативности, обусловленной комплексным влиянием почвенно-климатического, агробиологического и технологического факторов с выявлением тенденций в накоплении отдельных летучих примесных и экстрагируемых компонентов. Предложен подход к выбору расчетных критериев, основанный на анализе установленных закономерностей новообразования компонентов коньячной продукции в процессе перегонки (виноматериалов и спирта-сырца) и последующей выдержки в контакте с древесиной дуба (коньячных дистиллятов).

4. Сформирован комплекс аттестованных аналитических методик определения содержания критериальных компонентов в коньячной продукции, включающий усовершенствованную методику определения фенольных альдегидов и кислот методом капиллярного электрофореза, усовершенствованную методику определения дубильных веществ титриметрическим методом и модифицированную методику определения летучих примесных компонентов газохроматографическим методом.

5. Усовершенствована методика исследования органолептических свойств коньячных дистиллятов и коньяков на основе применения сенсорного профильного метода, предусматривающая определение Частоты идентификации оттенков (букет, цвет, вкус) с формированием базы органолептических профилей.

6. Систематизированы результаты комплексной оценки химического состава и органолептических свойств эталонных коньячных дистиллятов и коньяков, выработанных в разных географических зонах. На основе

использования статистического анализа многомерных матриц сопряженных признаков с последующим однофакторным дисперсионным анализом сформирован перечень единичных компонентов состава коньячной продукции (массовые концентрации ацетальдегида, этилацетата; метилацетата; этилкаприлата; изобутанола; изоамилового спирта; 1-бутанола; 2-бутанола; 1-гексанола; уксусной кислоты; масляной кислоты; β -фенилэтанола; сиреневого альдегида; ванилина; дубильных веществ), рассматриваемых в качестве основы для формирования показателей контроля качества, и обоснован выбор расчетных критериев контроля качества, базирующихся на анализе соотношений концентраций изобутилового и изоамилового спиртов; метанола и 1-пропанола; этилацетата, ацетальдегида и уксусной кислоты; сиреневого, ванилинового, кониферилового альдегидов, ванилиновой и сиреневой кислот; галловой кислоты и дубильных веществ; дубильных веществ и общего экстракта (в коньячных дистиллятах).

7. Экспериментально подтверждено влияние доминирующих факторов типичности на вариабельность содержания критериальных летучих примесных и экстрагируемых компонентов в коньячной продукции, обоснован выбор и установлены типичные диапазоны варьирования концентраций единичных контролируемых критериальных компонентов состава. Установлено, что для коньячных дистиллятов (молодых и выдержанных) и коньяков российских типичными являются концентрации 1-гексанола на уровне 5,0-80,0 мг/дм³; метанола на уровне 100-650 мг/дм³. На основе систематизации полученных комплексных данных установлено, что в качественных коньячных дистиллятах (молодых и выдержанных) и коньяках российских концентрация 1-бутанола не превышает 30,0 мг/дм³, 1-пентанола - 10,0 мг/дм³; β -фенилэтанола - 150,0 мг/дм³; 2-бутанола - 10,0 мг/дм³; пропионовой кислоты - 15,0 мг/дм³; масляной кислоты - 30,0 мг/дм³; ацетоина - 15,0 мг/дм³; диацетила - 10,0 мг/дм³; этилкаприлата - 40,0 мг/дм³; изоамилацетата - 10,0 мг/дм³; 1,2-пропандиола - 5,0 мг/дм³. Экспериментально установлено, что для коньячных дистиллятов, выдержанных в контакте с древесиной дуба не менее трех лет, и коньяков российских типичными являются концентрации синапового и кониферилового альдегидов на

уровне 0,1-10,0 мг/дм³; сиреневого альдегида на уровне 0,4-40,0 мг/дм³; ванилина 0,2-20,0 мг/дм³; сиреневой и ванилиновой кислот 0,2-30,0 мг/дм³; дубильных веществ 0,2-3,0 г/дм³. Установлено, что в выдержанных коньячных дистиллятах и коньяках концентрация галловой кислоты не превышает 50,0 мг/дм³, а массовая концентрация сахаров составляет не более 4,0 г/дм³.

8. Научно обоснована и экспериментально подтверждена целесообразность использования в качестве дополнительных критериев контроля расчетных показателей, основанных на оценке соотношений концентраций компонентов состава. Экспериментально подтверждено, что в качестве расчетных критериев контроля качества коньячной продукции целесообразно использование следующих соотношений концентраций компонентов с указанными диапазонами варьирования значений: изоамиловый спирт/изобутиловый спирт (не менее 2,0); 1-пропанол/метанол (0,3-3,0); дубильные вещества/общий экстракт (не более 0,7 в коньячных дистиллятах со сроком выдержки не менее трех лет); (галловая кислота/дубильные вещества) \times 100 (не более 5,0 в коньяках и коньячных дистиллятах со сроком выдержки не менее трех лет); сиреневый альдегид/ванилин (не менее 1,5 в коньяках и коньячных дистиллятах со сроком выдержки не менее трех лет); сумма бензойных альдегидов/сумма коричневых альдегидов (не менее 1,0 в коньяках и коньячных дистиллятах со сроком выдержки не менее трех лет); сумма бензойных альдегидов/сумма фенольных кислот (не более 3,0 в коньяках и коньячных дистиллятах со сроком выдержки не менее трех лет); соотношение уксусная кислота : ацетальдегид : этилацетат (0,3-5,0):1:(1,0-15,0).

9. Сформирован перечень контролируемых показателей качества коньячной продукции, включающий 30 показателей, в том числе, 8 расчетных, с указанием норм содержания критериальных компонентов химического состава и допустимых интервалов варьирования значений расчетных показателей, и показана взаимосвязь между установленными показателями контроля качества и оцениваемыми подфакторами типичности: диапазон концентраций (% об.) этилового спирта в дистилляте, полученном после перегонки (косвенно способ дистилляции); качество и вид первичного сырья; использование некоторых

видов синтетических ароматизаторов и добавок; контакт коньячного дистиллята с древесиной дуба; использование ускоренных способов активации дубовой древесины (косвенно длительность выдержки).

10. Усовершенствована система контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков за счет введения дополнительных научно обоснованных показателей контроля качества и комплекса методик измерений, реализованных в качестве стандартов организации (СТО). Расчетный экономический эффект от внедрения усовершенствованной системы контроля качества в схему производственного контроля трех-пятилетних коньяков составил 43-56 руб. на бутылку (0,5 дм³) в ценах 2016 года.

11. Результаты исследований апробированы и внедрены в практику «Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления Экспертно-криминалистическая служба – региональный филиал Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления» (г. Ростов-на-Дону), Научного центра «Виноделие» ФГБНУ СКЗНИИСиВ (г. Краснодар), Центра качества вина НИИ Биотехнологии и сертификации пищевой продукции ФГБОУ ВО «Кубанский государственный аграрный университет имени И.Т. Трубилина» (г. Краснодар).

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ВЭЖХ** - Высокоэффективная жидкостная хроматография
- ГХ** - Газовая хроматография
- ГХ-МС** - Газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием
- ГХ-ПИД** - Газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектированием
- ИК спектры** - Инфракрасные спектры поглощения
- Коньяк КВ** - Коньяк выдержанный «КВ», изготовленный из коньячных дистиллятов, выдержанных не менее шести лет в дубовых бочках или дубовых бутах
- Коньяк КВВК** - Коньяк выдержанный «КВВК», изготовленный из коньячных дистиллятов, выдержанных не менее восьми лет в дубовых бочках или дубовых бутах
- Коньяк КС** - Коньяк выдержанный «КС», изготовленный из коньячных дистиллятов, выдержанных не менее десяти лет в дубовых бочках или дубовых бутах
- Коньяк ОС** - Коньяк выдержанный «ОС», изготовленный из коньячных дистиллятов, выдержанных не менее двадцати лет в дубовых бочках или дубовых бутах
- УФ спектры** - Ультрафиолетовые спектры поглощения
- ЭПР** - Электронный парамагнитный резонанс
- ЯМР** - Ядерный магнитный резонанс
- OIV** - Международная Организация Винограда и Вина

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

качество продукции: Совокупность свойств продукции, обуславливающих ее пригодность удовлетворять определенные потребности в соответствии с ее назначением [40].

контроль качества продукции: Контроль количественных и (или) качественных характеристик свойств продукции [41].

коньячная продукция: Коньячные дистилляты молодые и выдержанные, коньяки, когнак, бренди из столового вина.

критерий контроля качества коньячной продукции: Признак, отражающий определенные существенные характеристики коньячной продукции, принимаемый как качественная основа контроля.

оценивание качества продукции: Определение значений и характеристик продукции с указанием точности и (или) достоверности [41].

показатель качества продукции: Количественная характеристика одного или нескольких свойств продукции, входящих в ее качество, рассматриваемая применительно к определенным условиям ее создания и эксплуатации или потребления [40].

показатель качества коньячной продукции: Обобщенная измеряемая или оцениваемая количественно-качественная характеристика свойств коньяка или коньячного дистиллята, обуславливающих его качество.

признак продукции: Качественная или количественная характеристика любых свойств или состояний [40].

типичный диапазон: Диапазон варьирования какого-либо показателя, характеризующего свойства подлинного продукта конкретного типа (вида), установленный экспериментально.

характерный диапазон: Диапазон варьирования какого-либо показателя, характеризующего свойства подлинного продукта конкретного типа (вида), установленный экспериментально с учетом каких-либо условий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авакянц, С.П. Биохимические основы технологии шампанского / С.П. Авакянц. – М.: Пищевая промышленность, 1980. – 352 с.
2. Аванесьянц, Р.В. Влияние условий брожения виноградного сусла на накопление высших спиртов в коньячных виноматериалах / Р.В. Аванесьянц, Н.М. Агеева, А.П. Бирюков // Разработки, формирующие современный уровень развития виноделия. Краснодар: ГНУ Северо-Кавказский зональный НИИ садоводства и виноградарства Россельхозакадемии, 2011. – С.115-120.
3. Аванесьянц, Р.В. Теоретическое обоснование и разработка инновационных технологий производства российских коньяков: дис. ... д-ра техн. наук: защищена 17.10.2013: утв. 21.04.2014 / Р.В. Аванесьянц. – Краснодар, 2013. – 376 с.
4. Авидзба, А.М. Винодельческое законодательство (на примере Украины) / А.М. Авидзба, Е.П. Шольц-Куликов // Виноделие и виноградарство. – 2001. – №1. – С. 8-10.
5. Агабальянц, Г.Г. Избранные работы по химии и технологии вина, шампанского и коньяка / Г.Г. Агабальянц. – М.: Пищевая промышленность, 1972. – 615 с.
6. Агабальянц, Г.Г. Выдержка коньячных спиртов в эмалированных резервуарах с дубовой клепкой / Г.Г. Агабальянц // Материалы Всесоюзной научно-технической конференции по коньячному производству, 1961, вып. 5. – С. 162-168.
7. Агабальянц, Г.Г. Пути ускоренного получения качественных выдержанных коньячных спиртов без потерь от испарения / Агабальянц Г.Г. // В кн.: Известия Академии наук Армянской ССР. – 1951, т. 4 – с. 357
8. Агеева, Н.М. Биохимические особенности производства коньячных виноматериалов / Н.М. Агеева, Р.В. Аванесьянц. – Краснодар, 2011. – 135с.
9. Агеева, Н.М. Влияние способа брожения виноградного сусла на накопление высших спиртов в коньячных виноматериалах / Н.М. Агеева, Р.В. Аванесьянц, Г.Ф. Музыченко // Плодоводство и виноградарство Юга России. – 2013. - № 24(06) Режим доступа: <http://journal.kubansad.ru/pdf/13/06/13.pdf>
10. Агеева, Н. М. Идентификация и экспертиза виноградных вин и коньяков/ Н. М. Агеева, Т. И. Гугучкина. – Краснодар, 2008. – 174 с.
11. Агеева Н.М. Исследование компонентов фенольной природы в коньяках различного качества / Н.М. Агеева, А.Н. Павлова, Р.В. Аванесьянц, Л.М. Лопатина // Виноделие и виноградарство. – Москва. – 2012. – № 2. – С.16-17.25.
12. Агеева Н.М. Исследование летучих примесей различных фракций кальвадосных спиртов в процессе перегонки яблочных виноматериалов // Н.М. Агеева, Р.В. Аванесьянц, А.Р. Блягоз, И.Е. Бойко //Новые технологии. Майкоп. –2012. – №6. – с.11-14
13. Агеева, Н.М. Применение капиллярного электрофореза в виноделии / Н.М. Агеева, Т.И. Гугучкина, Ю.Ф. Якуба // Материалы междунар. науч.-практ. конф. «Садоводство и виноградарство 21 века». Т.5. – Краснодар, 1999. – С.148–150.
14. Агеева, Н.М. Роль сортовых особенностей винограда в формировании качества и стабильности вин / Н.М. Агеева // Сб. науч. Трудов «Формы и методы повышения эконом. эффективн. регион. садов-ва и виноградарства. Орган-я иссл-ний и их координация». Ч.2. – Краснодар, 2001. – С. 149-153
15. Аджиев, А.М. Коньяки России: ретроспективные и эколого-технологические аспекты / А. Аджиев [и др.]. – Махачкала: Республиканская газетно-журнальная типография, 2004 г. – 159с.

16. Аджиев, А.М. Совершенствование сырьевой базы и выработки элитных коньяков России / А.М. Аджиев, М.С. Гаджиев, П.Я. Мишиев, В.С. Григорьянц // Виноделие и виноградарство. – 2003. – № 5. – С. 6-7
17. Аджиев, А.М. Эколого-адаптивное виноградарство: Научные основы и прикладные аспекты / А.М. Аджиев [и др.] – Махачкала: Издательский дом «Новый день», 2002. – 274 с.
18. Акимцев, В.В. Почва и вино / В.В. Акимцев // Виноделие и виноградарство СССР. – 1946. – №6. – С. 7-14
19. Батыгин, Г.С. Обоснование научного вывода в прикладной социологии / Г.С. Батыгин. – М.: Наука, 1986. – 270 с.
20. Билько, М.В. Влияние технологических приемов производства вина на соотношение форм терпенов / М.В. Билько, Н.А. Аникина // Виноград и вино России. – 1999. - №2. – с. 20-21
21. Билько, М.В. Зависимость аромата столовых виноматериалов от условий проведения спиртового брожения виноградного сусла / М.В. Билько [и др.] // Виноград и вино России. – 2000. - № 1. – с. 26-27.
22. Бодункова, Т.С. Использование сенсорного профильного метода анализа для сравнительной оценки качества шоколада / Т.С. Бодункова // Журнал Товаровед продовольственных товаров.- 2011.- № 3.- с. 18-22
23. Булычева, З.Ю. Установление природы этилового спирта / З.Ю. Булычева, О.А. Караваева, В.С. Севастьянов, Б.А. Руденко // «Методы оценки соответствия». – 2007. - № 9. – С. 26-31
24. Большая советская энциклопедия: [в 30 т.] / гл. ред. А. М. Прохоров. - 3-е изд.- М.: Советская энциклопедия, 1969-1978. - Т. 23. - С. 430
25. Бурьян, Н.И. Микробиология виноделия / Н.И. Бурьян. – 2-е издание, дополненное, подготовленное Институтом винограда и вина «Магарач»: Таврия, Симферополь, 2002. – 433 с.
26. Васильев, В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Часть I. Гравиметрический и титриметрический методы анализа / В.П. Васильев. - М.: Высш. школа, 1989.- 320 с.
27. Веселов, И.Я. Влияние температуры брожения на образование высших спиртов / И.Я. Веселов, И.М. Грачева // Микробиология. – 1970. - т. 39. - № 2. - С. 332-336
28. Винарский, В.А. Хроматография [Электронный ресурс]: Курс лекций в двух частях: Часть 1. Газовая хроматография. - Электрон. текст. дан. (4,1 Мб). - Мн.: Научно-методический центр “Электронная книга БГУ”, 2003. URL: <http://anubis.bsu.by/publications/elresources/Chemistry/vinarski.pdf>
29. Власов, В.Н. Анализ качества бренди из винограда методом хромато-масс-спектрометрии / В.Н. Власов, Д.С. Маруженков // «Виноград и вино России». – 1999. - № 1. – С. 28-31
30. Востриков, С.В. Влияние физико-химических методов обработки водно-спиртовых смесей и дубовой древесины на эффективность получения компонентов виски / С.В. Востриков, И.В. Новикова // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2002. - № 4. - С. 26-28.
31. Гаджиев, Д.М. Влияние клепки на качество коньяка / Д.М. Гаджиев // Виноделие и виноградарство СССР. – 1954, № 4. – С. 19-22
32. Гаджиев, М.С. Влияние способа предварительной обработки древесины дуба на химический состав и органолептические показатели коньячных дистиллятов / М.С. Гаджиев, П.Я. Мишиев // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2012. - Т. 328. - № 4.- С. 44-45.
33. Гаснье, В. Спиртные напитки / В. Гаснье // Пер. с англ. И. Багриновской и Л. Болдыревой, Изд-во «Астрель».- 2006. - 512 с.

34. ГОСТ 12280-75. Вина, виноматериалы, коньячные и плодовые спирты. Метод определения альдегидов. - Введ. 01.07.77. - Москва: ИПК Издательство стандартов (с изм. №1, №2 и попр.), 2002. - 10 с.
35. ГОСТ 13192-73. Вина, виноматериалы и коньяки. Метод определения сахаров.- Введ. 01.01.75. - Москва: Стандартиформ (с изм. №1, №2, №3 и попр.), 2011. - 14 с.
36. ГОСТ 13194-74. Коньяки и коньячные спирты. Метод определения метилового спирта.- Введ. 01.01.76.-Москва: Стандартиформ (с изм. №1, № 2 и попр.), 2009. - 3 с.
37. ГОСТ 13195-73. Вина, виноматериалы, коньяки и коньячные спирты. Соки плодово-ягодные спиртованные. Метод определения железа.-Введ. 01.01.75.- Москва: Стандартиформ (с изм. №1, №2, №3 и попр.), 2009. - 8 с.
38. ГОСТ 14138-76. Коньячные и плодовые спирты. Метод определения высших спиртов. - Введ. 01.07.77. - Москва: Стандартиформ (с изм. №1, №2, №3 и попр.), 2009. - 3 с.
39. ГОСТ 14139-76. Коньячные и плодовые спирты. Метод определения средних эфиров. - Введ. 01.01.77. - Москва: Стандартиформ (с изм. №1, №2 и попр.), 2009. - 3 с.
40. ГОСТ 15467-79. Управление качеством продукции. Основные понятия. Термины и определения. - Введ. 01.07.79. - Москва: Стандартиформ (с изм. №1и попр.), 2009. - 22с.
41. ГОСТ 16504-81. Система государственных испытаний продукции. Испытания и контроль качества продукции. Основные термины и определения. - Введ. 01.01.82. - Москва: Стандартиформ (с изм. №1и попр.), 2011. - 24 с.
42. ГОСТ 26703-93. Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний.- Введ. 1995-01-01.-Москва: ИПК Издательство стандартов, 1999. - 20 с.
43. ГОСТ 26931-86. Сырье и продукты пищевые. Методы определения меди. - Введ. 1986-12-01. - Москва: Стандартиформ (переиздание), 2010. - 12 с.
44. ГОСТ 27198-87. Виноград свежий. Методы определения массовой концентрации сахаров. - Введ. 1987-06-30. - Москва: ИПК Издательство стандартов, 1986. - 8 с.
45. ГОСТ 31728-2014. Дистилляты коньячные. Технические условия. - Введ. 2016-05-01.- Москва: Стандартиформ, 2015. - 5 с.
46. ГОСТ 31732-2014. Коньяк. Общие технические условия. - Введ. 2016-05-01.- Москва: Стандартиформ, 2015. - 5 с.
47. ГОСТ 31715-2012. Соки и соковая продукция. Идентификация. Определение стабильных изотопов водорода методом масс-спектрометрии.-Введ. 2013-07-01.-Москва: Стандартиформ, 2013. - 10 с.
48. ГОСТ 32001-2012. Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации летучих кислот.-Введ. 2014-07-01.-Москва: Стандартиформ, 2014. - 6 с. (до 15.02.2015 по ГОСТ Р 51654-2000)
49. ГОСТ 32030-2013. Вина столовые и виноматериалы столовые. Общие технические условия. - Введ. 2014-07-01.- Москва: Стандартиформ, 2013. - 7 с.
50. ГОСТ 32039-2013. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности.- Введ. 2014-07-01.-Москва: Стандартиформ, 2014. - 11 с. (до 15.02.2015 по ГОСТ Р 51786-2001)
51. ГОСТ 32051-2013. Продукция винодельческая. Методы органолептического анализа. - Введ. 2014-07-01. - Москва: Стандартиформ, 2013. - 13 с. (до 15.02.2015 по ГОСТ Р 52813-2007)
52. ГОСТ 32080-2013. Изделия ликероводочные. Правила приемки и методы анализа.- Введ. 2014-07-01.-Москва: Стандартиформ, 2014. - 32 с.

53. ГОСТ 32095-2013. Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения объемной доли этилового спирта.- Введ. 2014-07-01.-Москва: Стандартиформ, 2014. - 6 с. (до 15.02.2015 по ГОСТ Р 51653-2000)
54. ГОСТ 32115-2013. Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации свободного и общего диоксида серы.- Введ. 2014-07-01.-Москва: Стандартиформ, 2014. - 5 с. (до 15.02.2015 по ГОСТ Р 51655-2000)
55. ГОСТ 33407-2015. Коньяки, дистилляты коньячные, бренди. Определение содержания фенольных и фурановых соединений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. - Введ. 2017-07-01. - Москва: Стандартиформ, 2016. - 16 с.
56. ГОСТ 33408-2015. Коньяки, дистилляты коньячные, бренди. Определение содержания альдегидов, эфиров и спиртов методом газовой хроматографии. - Введ. 2017-07-01. - Москва: Стандартиформ, 2016. - 22 с.
57. ГОСТ 33815-2016. Продукция винодельческая и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации общего и приведенного экстракта. - Введ. 2018-01-01. - Москва: Стандартиформ, 2016. - 12 с.
58. ГОСТ Р 53584-2009 Соки и соковая продукция. Идентификация. Определение стабильных изотопов кислорода методом масс-спектрометрии. - Введ. 2011-01-01.-Москва: Стандартиформ, 2010. - 11 с.
59. ГОСТ Р 56547-2015. Российское качество. Коньяки особые. Общие технические условия. – Дата введ. 2017-01-01.- Москва: Стандартиформ, 2016. - 6 с.
60. ГОСТ Р ИСО 5492-2005. Органолептический анализ. Словарь. - Введ. 2007-01-01.-Москва: Стандартиформ, 2007. - 19 с.
61. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения.- Введ. 2002-11-01.-Москва: Стандартиформ, 2006. - 32 с.
62. ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений.- Введ. 2002-11-01.-Москва: Издательство стандартов, 2002. - 51 с.
63. ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений.- Введ. 2002-11-01.-Москва: Издательство стандартов, 2002. - 28 с.
64. ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений.- Введ. 2002-11-01. - Москва: Издательство стандартов, 2002. - 32 с.
65. ГОСТ Р ИСО 5725-5-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений. - Введ. 2002-11-01.-Москва: Издательство стандартов, 2002. - 61 с.
66. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике. - Введ. 2002-11-01.- Москва: Стандартиформ, 2006. - 51 с.
67. Грачева, И.М. Влияние отдельных аминокислот на образование высших спиртов при брожении / И.М. Грачева, С.А. Бабаева, В.П. Грязнов // Прикладная биохимия и микробиология. – 1965. – Т. 1, вып. 5. – С. 525-532

68. Громова, И.А. Унифицированная базовая система дескрипторов в профильном описательном методе сенсорного анализа пищевых продуктов на основе многокомпонентной модели / И.А. Громова, Л.В. Филатова, Д.А. Хоняк, С.Е. Томашевич, К.Н. Гершончик // Пищевая промышленность: Наука и технологии. - 2009. - № 5. - С. 78-80
69. Грушников, О.П. Достижения и проблемы химии лигнина / О.П. Грушников, В.В. Елкин. - М.: Изд-во «Наука». - 1973. - 189 с.
70. Грязнов, В.П. Практическое руководство по ректификации спирта / В.П. Грязнов // М.: Изд-во «Пищевая промышленность», - 1968. - 191с.
71. Гугучкина, Т.И. Пат. 2488817 Российская Федерация. МПК G01N33/14. Способ определения качества коньячных дистиллятов / Гугучкина Т.И., Оселедцева И.В.; заявитель и патентообладатель ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии. - № 2012115133/15; заявл. 16.04.2012; опубл. 27.07.2013, Бюл. № 21 (Пч.). – 13 с.
72. Гугучкина, Т.И. Эффективный способ выявления синтетических ароматизаторов винодельческой продукции / Т.И. Гугучкина, И.В. Оселедцева, Ю.Ф. Якуба, К.В. Резниченко // Тематич. сетевой электр. науч. журнал ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии «Плодоводство и виноградарство Юга России». – 2011. - № 7(1). - 13 с.
73. Гулиев, Р.Р. Определение содержания ароматических альдегидов в выдержанных коньячных спиртах методом газовой хроматографии / Р.Р. Гулиев, Т.А. Начева, С.В. Волкович, И.М. Скурихин // «Виноделие и виноградарство». – 2001. - № 1. – С. 17-18
74. Гунькин, И.Н. Оценка качества коньяков электрофоретическими и спектроскопическими методами: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Гунькин Игорь Николаевич. – Краснодар, 2010. – 23 с.
75. Даль, В.И. Толковый словарь живого великорусского языка: В 4 т. / В.И. Даль. - М.: Рус. яз. 1979. - Т.2. - С. 195
76. Ожегов, С.И. Словарь русского языка / С.И. Ожегов. - М.: Рус. яз.- 1978. - С. 504
77. Датунашвили, Е.Н. Исследование ароматических веществ винограда / Е.Н. Датунашвили // Тр. ВНИИВиВ «Магарач». - 1958. - Т.6, вып. 2. - С. 16-23
78. Джанаева, О.В. Совершенствование технологии коньяков на основе использования древесины дуба: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.18.07 / Джанаева Ольга Владимировна. - Москва, 2009. - 24 с.
79. Джанполадян, Л.М. Химические изменения коньячной дубовой клепки при нагревании / Л.М. Джанполадян, Е.Л. Мнджоян // Тр. ВНИИВиВ «Магарач». – 1957. – Вып. 5. – С. 90-95
80. Драгавцева, И.А. Анализ ресурсного потенциала земель Ставропольского края для возделывания плодовых культур / И.А. Драгавцева [и др.]. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2007. – 192 с.
81. Дребущак Т. Н. Введение в хемометрику: Учеб. пособие / Т.Н. Дребущак. – Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2013. – 88 с.
82. Дяконов, П. Установка для термической обработки дубовой древесины (для использования в виноделии) / П. Дяконов, Д. Донеv, П. Минков и др. // Лозарство и винарство, Болгария, 1988. – № 2. – С. 32-34.
83. Евсеев, Н.Н. Разработка системы обеспечения сенсорного качества в производстве коньяков: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.02.23 / Евсеев Николай Николаевич. - Москва, 2005. - 26 с.
84. Егоров, Е.А. Экономика коньячного производства России / Е.А. Егоров // Виноделие и виноградарство. – 2005. - № 1. – С. 12-14.

85. Егоров, Е.А. Эколого-биологические и технологические аспекты повышения конкурентоспособности российских коньяков / Е.А. Егоров [и др.]. – Краснодар: ГНУ Северо-Кавказский зональный НИИ садоводства и виноградарства Россельхозакадемии, 2009. – 155 с.
86. Егоров, Е.А. Система виноградарства Ставропольского края (методические рекомендации) / Е.А. Егоров [и др.]. – Краснодар: ГНУ Северо-Кавказский зональный НИИ садоводства и виноградарства, Союз виноградарей и виноделов Ставрополья, 2010. – 156 с.
87. Егоров, И.А. Химия и биохимия коньячного производства / И.А. Егоров, А.К. Родопуло. – М.: Агропромиздат, 1988. – 193 с.
88. Егоров, И.А. Способ производства ускорителя созревания коньячных спиртов из древесины дуба. / И.А. Егоров, А.Ф. Писарницкий, Р.Х. Егофарова, Е.Л. Мнджоян // А. с. № 798170 (СССР), 1981
89. Елизарова, Л.Г. Алкогольные напитки / Л.Г. Елизарова, М.А. Николаева. – М.: Экономика, 1997. – 174 с.
90. Журавлева, Л.И. Микрофлора первичного виноделия в условиях Туркменистана / Л.И. Журавлева. – Ашхабад: Ылым, 1970. – 74 с.
91. Зайчик, Б.Ц. Антиоксидантная емкость как критерий оценки качества коньяков / Б.Ц. Зайчик, И.В. Николаев, Е.В. Степанова, С.С. Щербаков, О.В. Королева // Сборник докладов VI Международной конференции "Аналитические методы измерений и приборы в пищевой промышленности". - М.: МГУПП, 2008. - С. 86-92
92. Зайчик, Б.Ц. Методы оценки подлинности коньяков. Сравнительные исследования их индивидуального состава / Б.Ц. Зайчик, С.С. Щербаков, А.О. Ружицкий, В.П. Хотченков, О.В. Королева // «Виноделие и виноградарство». - 2007. - № 6. - С. 12-13
93. Зайчик, Б.Ц. Оценка антиоксидантной емкости коньяков / Б.Ц. Зайчик, И.В. Николаев, Е.В. Степанова, О.В. Королева // Виноделие и виноградарство. - 2009. - №2. - С.13-15
94. Зармаев, А.А. Научные основы адаптивного виноградарства Чеченской Республики : дис. ... д-ра с.-х. наук : защищена 10.07.2001 г. : утв. 02.11.2001 г. / А.А. Зармаев. – Краснодар, 2001. – 387 с.
95. Зармаев, А.А. Перспективы производства вин с наименованием по происхождению в условиях Чеченской Республики / А.А. Зармаев // Виноделие и виноградарство.- 2010. - № 2. - С. 4-5
96. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии. Кн. 2: Методы химического анализа. Учебник для ВУЗов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. Под ред. Ю.А. Золотова. - 2-е изд. перераб. и доп.- М.: ФГУП "Изд-во "Высшая школа", 2002. - 494 с.
97. Зякун, А.М. Изотопный состав углерода и кислорода – свидетели происхождения этилового спирта и технологии его производства / А.М. Зякун [и др.] // Программа и тезисы докладов Первой научно-практической Конференции и Выставки «Идентификация качества и безопасность алкогольной продукции», 2000. - Пушино. - С. 89.
98. Зякун, А.М. Использование отношений распространенностей стабильных изотопов углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ для характеристики происхождения этилового спирта / А.М. Зякун [и др.] // Программа и тезисы докладов Первой научно-практической Конференции и Выставки «Идентификация качества и безопасность алкогольной продукции», 1999. - Пушино. - С. 62.
99. Кадымова, Р.А. Об изменении состава вина, вызываемом развитием молочно-кислых бактерий / Р.А. Кадымова // Виноделие и виноградарство СССР. – 1980. - № 5.- С.20
100. Калабин, Г.А. Анализ и оптимизация состава алкогольных напитков методами количественной спектроскопии ЯМР на естественном содержании изотопов ^1H , ^2H , ^{13}C и ^{17}O / Г.А. Калабин, Ю.П. Козлов, Д.Ф. Кушнарев, А. В. Рохин, Н. Б. Байбородин // Программа и

- тезисы докладов Первой научно-практической Конференции и Выставки «Идентификация качества и безопасность алкогольной продукции», 1999. - г. Пущино. - С. 66.
- 101.Калабин, Г.А. Количественная спектроскопия ЯМР ²H. Применение для качества алкогольной продукции / Г. А. Калабин, Д.Ф. Кушнарев, Е. Г. Володина, Ю.П. Козлов // Программа и тезисы докладов Первой научно-практической Конференции и Выставки «Идентификация качества и безопасность алкогольной продукции», 2000. - г. Пущино. - С. 94.
- 102.Калабин, Г.А. Оценка подлинности винодельческой продукции методами ЯМР / Г.А. Калабин, А.А. Голявин, Е.В. Воробьева, В.Н. Пуляева, Е.Г. Володина // Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях: тезисы докладов III Всероссийской конф. – Казан, 2000. - С. 62.
- 103.Калач, А.В. Идентификация коньяков и виски с применением капиллярного электрофореза / А.В. Калач, Н.Ю. Страшила // Материалы Всероссийской конференции «АНАЛИТИКА РОССИИ». - М.: - 2004. - 67 с.
- 104.Каменцев, Я.Г. Капиллярный электрофорез как аналитический метод / Я.Г. Каменцев, Г.В. Ягов // Применение метода капиллярного электрофореза для анализа ионного состава воды. Материалы семинара. – Санкт-Петербург, 2000. – С. 3-16
- 105.Кантере, В.М. Сенсорный анализ продуктов питания / В.М. Кантере, В.А. Матисон и др. – М.: 2003. – 400 с.
- 106.Кириллова, Е.А. Методы спектрального анализа: учебное пособие / Е.А. Кириллова, В.С. Маряхина. - Оренбург: ОГУ, 2013. – 105 с.
- 107.Кислицина, Л.Н. Экспертное исследование коньяков / Л.Н. Кислицина, И.А. Чупраков. - М.: Изд-во ВНИИ МВД РФ, 1994. – 164 с.
- 108.Кишковский, З.Н. Технология вина / З.Н. Кишковский, А.А. Мержаниан.- М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984.- 504 с.
- 109.Кишковский, З.Н. Химия вина / З.Н. Кишковский, Скурихин И.М. – М.: Пищевая промышленность, 1976. – 310 с.
- 110.Клюев, Н.А. Современные методы масс-спектрометрического анализа органических соединений / Н.А. Клюев, Е.С. Бродский // Рос. хим. ж-л.- 2002.- Т. XLVI, № 4.- С. 57 – 63
- 111.Клячко, Ю.А. Совершенствование технологии и контроля коньячного производства / Ю.А. Клячко, В.Б. Шаргородский // Вып. 6. - 1988. - С. 1-24
- 112.Кобзарь, А. И. Прикладная математическая статистика / А. И. Кобзарь. - М.: Физматлит, 2006. — 816 с.
- 113.Комарова, Н.В. Пат. 2350939 Российская Федерация. МПК G01N27/26. Способ определения ароматических альдегидов и фенолкарбоновых кислот в коньяках, коньячных спиртах и выдержанных винах методом капиллярного электрофореза / Комарова Н.В., Морозова О.В.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "ВИНТЕЛ". - № 2007132862/28; заявл. 24.08.2007; опубл. 27.03.2009, Бюл. № 9 (Пч.). – 5 с.
- 114.Комов, В.П. Биохимия: учеб. для вузов / В.П. Комов, В.Н. Шведова. – М.: Дрофа, 2004. – 638 с.
- 115.Коновалов, Н.Т. Исследование методом низкотемпературной абсорбции криптона влияния термо- и ультразвуковой обработки на пористую структуру дубовой древесины / Н.Т. Коновалов, Н.П. Кобелев, В.В. Коровин и др. // материалы III Международного симпозиума «Строение, свойства и качество древесины 2000». – Петрозаводск. - 2000. - С. 133-135
- 116.Коновалова, Н.Н. Установление оптимальных режимов комбинированной обработки древесины дуба ультразвуком и теплом для ускорения созревания коньячных спиртов при их

- резервуарной выдержке: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.18.07 / Коновалова Наталья Николаевна. М, 2004. 25 с.
- 117.Коровин, В.В. Дуб в лесоводстве и виноделии / В.В. Коровин, Л.А. Оганесянц.– М: ДеЛи принт, 2007. – 480 с.
- 118.Красных, Е.Л. Прогнозирование энтальпии испарения на основе модифицированных индексов Рандича. II. Многоатомные спирты / Е.Л. Красных // Журнал структурной химии. – 2009. -Т. 50. - № 4. - С. 629-635
- 119.Краснянчин, Я.Н. Хемометрические методы в контроле качества подлинности продуктов питания и пищевого сырья / Я.Н. Краснянчин, А.В. Пантелеймонов, Ю.В. Холин // Методы и объекты химического анализа. – 2010. – Т.5. - № 3. – С. 118-147
- 120.Курс лекций в двух частях: Часть 1. Газовая хроматография [Электронный ресурс]. — Электрон. текст. дан. (4,1 Мб). — Мн.: Научно-методический центр “Электронная книга БГУ”, 2003. — URL: <http://anubis.bsu.by/publications/elresources/Chemistry/vinarski.pdf>
- 121.Курченко, В.П. Определение основных фенольных и фурановых компонентов в коньячной продукции / В.П. Курченко, О.Н. Урсул, Т.М. Власова, Н.В. Гавриленко, М.В. Матюнина, А.С. Неверо // Вестник БГУ. Сер. 2. - 2009. - № 3. – С. 46-52
- 122.Кэц, Э. Количественный анализ хроматографическими методами / Э. Кэц Под редакцией профессора В.Г. Березкина. - М.: «Мир», 1990. - 320 с.
- 123.Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. - Под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского. - М.: Химия, 1986. - 216 с.
- 124.Лавренова, Л. Г. Основы аналитической химии: учеб. пособие / Л.Г. Лавренова, И.В. Миронов, Т.Д. Федотова [и др.]. - Новосибирск, 2005. - 205с.
- 125.Лашхи А.Д. Химия и технология грузинского коньяка / А.Д. Лашхи. – Тбилиси: АН ГССР,1962. – 270 с.
- 126.Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А.Т. Лебедев. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. - 494 с.
- 127.Легин, А. «Электронный язык» для анализа вин и спиртных напитков / А. Легин // Ликероводочное производство и виноделие, 2008. - № 9. – С. 28-34.
- 128.Ленинджер А. Основы биохимии: В 3-х т. Т. 1. / А. Ленинджер. Пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 367 с.
- 129.Лигнины (структура, свойства, реакции) / Пер. с англ. А.В. Оболенской, Г.С. Чиркина, В.П. Щеголева под ред. проф. д-ра хим. наук В.М. Никитина, К.В. Сарканена, К.Х. Людвиг, Г.В. Хергерта и др. М.: «Лесная промышленность», 1975. - 632 с.
- 130.Лопатина, Л.М. Использование метода сопряженных признаков в медицине /Л.М. Лопатина // Актуальные вопросы педиатрии. – Краснодар, 1999. – С. 120-128
- 131.Луканин, А.С. Украинское вино с импортным привкусом, или что мешает производству качественного отечественного продукта Часть II / А.С. Луканин // Напитки. Технологии и Инновации, март, 2014. – С. 13-28
- 132.Малтабар, В.М. Об эфи́рообразовании при перегонке виноматериалов на коньячный спирт / В.М. Малтабар, Э.Я. Мартыненко // Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии. – 1975 . – № 5. – С. 33-34
- 133.Малтабар, В.М. Технология коньяка / В.М. Малтабар, Г.И. Фертман. – М.: Пищевая промышленность, 1971. – 343 с.
- 134.Мамакова, З.А. Физико-химические основы оценки качества коньяков: автореф. дис....канд. техн. наук: /З.А. Мамакова. – Кишинев: Изд-во ЦККП Молдавии, 1968. –19 с.

135. Манская, С.М. Биохимия процессов старения коньяка / С.М. Манская, М.П. Емельянова // Биохимия виноделия . – 1947. – Сб. 1. – С. 22-31
136. Мартыненко, Э.Я. Виноград для производства высококачественных коньяков / Э.Я. Мартыненко // Виноград и вино России. - 2000. - № 2. - С. 22-23
137. Мартыненко, Э.Я. Технология коньяка / Э.Я. Мартыненко. – Симферополь, «Таврида», 2003. – 320 с.
138. Мартыненко, Э.Я. Фенолкарбоновые кислоты продуктов коньячного производства / Э.Я. Мартыненко // Виноград и вино России. – 2000. - № 3. – С. 31-32.
139. Маслов, В.А. Исследование условий накопления примесей в коньячном спирте при непрерывной перегонке вин / В.А. Маслов, Е.И. Джаура // Тр. Краснодарского института пищевой промышленности. – 1962. – Т.1. – С. 90-98
140. Медведева, С.А. Биодеградация гидролизного лигнина микробной ассоциацией / С.А. Медведева, Е.Л. Имранова, И.В. Волчатова, Тен Хак Мун // Сибирский экологический журнал. - 2004. – № 2. – С. 167-172.
141. Методика М 04-47-2012. Определение органических кислот в винодельческой, соковой, алкогольной, безалкогольной, слабоалкогольной и пивоваренной продукции URL: <http://www.lumex.ru/metodics/12AR03.01.09-1.pdf>
142. Методологические основы научного познания: учебное пособие для студентов вузов / под ред. П.В. Попова. М.: Издательство «Высшая школа», 1972. – 272 с.
143. Мнджоян, Е.Л. Влияние автолизатов на качество коньячных спиртов / Е.Л. Мнджоян, А.К. Родопуло, А.А. Беззубов // Биохимические основы коньячного производства. – 1972. – С. 156-169
144. Мнджоян, Е.Л. Влияние обработки древесины дуба на химический состав коньячных спиртов / Е.Л. Мнджоян, И.А. Егоров, А.К. Родопуло и др. // В кн.: Прикладная биохимия и микробиология, 1978. – Т. 14. – № 2. – С. 289-294
145. Мнджоян, Е.Л. Новообразование летучих компонентов в перегонных аппаратах различных систем / Е.Л. Мнджоян // Виноделие и виноградарство СССР. – 1954. – № 3. – С. 28-35
146. Мнджоян, Е.Л. Обработка древесины дуба для коньячного производства / Е.Л. Мнджоян, Ф.А. Ахназарян, Р.М. Налбандян, А.С. Саакян // Виноделие и виноградарство СССР. – 1978. – № 1. – С. 15-18.
147. Мнджоян, Е.Л. Образование летучих компонентов коньячного спирта при перегонке / Е.Л. Мнджоян // Биохимия виноделия . – 1953. – Сб. 4. – С. 142-152
148. Мнджоян, Е.Л. О новом способе обработки древесины дуба для коньячного производства / Е.Л. Мнджоян, Р.М. Налбандян, Ф.А. Ахназарян, А.С. Саакян. – Доклады АН Армянской ССР, 1977. - Т. 65. – № 1. – С. 46-51
149. Мнджоян, Е.Л. Спектрофотометрическая оценка погонов, получаемых при перегонке виноматериалов на коньячный спирт / Е.Л. Мнджоян, Г.И. Фертман // Виноделие и виноградарство СССР. – 1965. – №8. – С. 8-12
150. Мнджоян, Е.Л. Технология приготовления коньячных виноматериалов / Е.Л. Мнджоян, С.Н. Назарян, Р.В. Манукян // Биохимические основы коньячного производства. – М.: Наука. – 1972. – С.134-143
151. Мишиев, П.Я. Повышение качества коньячных спиртов путем использования в процессе перегонки спирта-сырца / П.Я. Мишиев // Тезисы докладов и сообщений международной научно-практической конференции, посвященной 180-летию НИИВиВ «Магарач» (28-30 октября) г. Ялта, 2008. – Т. 2. – С. 93-94.

152. Мишиев, П.Я. Разработка режимов обогащения коньячного спирта компонентами древесины дуба / П.Я. Мишиев // Тезисы докладов и сообщений международной научно-практической конференции, посвященной 180-летию НИИВиВ «Магарач» (28-30 октября) г.Ялта, 2008. – Т. 2. – С. 94-95
153. Мишиев, П.Я. Совершенствование технологии российских коньяков на основе системно методологии развития и управления коньячным производством: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.18.07 и 05.02.23 / Мишиев Павел Ягутилович. – Москва, 2009. – 55 с.
154. Муратшин, А.М. Определение происхождения этилового спирта методом хромато-масс-спектрометрии / А.М. Муратшин и др. // Партнеры и конкуренты. - 2001. - № 2. - С. 39-46
155. Нилов, В.И. Выдержка коньячных спиртов в герметической недубовой таре / В.И. Нилов, И.М. Скурихин // В кн.: Труды ВНИИВиВ «Магарач». – т. VI, выпуск II. – М.: Пищепромиздат, 1958. – С. 41-50
156. Нилов, В.И. Оценка сортов винограда для коньячного производства и определения времени сбора на переработку / В.И. Нилов, В.М. Малтабар // М.: Пищепромиздат, Труды Института «Магарач», 1957. – Т. 5
157. Нилов, В.И. Способ ускорения созревания коньячных спиртов / В.И. Нилов, И.М. Скурихин // А. с. № 118026 (СССР), 1958
158. Нилов, В.И. Химия виноделия и коньячного производства / В.И. Нилов, И.М. Скурихин. - М. Пищепромиздат, 1960. – 324 с.
159. Новиков, А.М. Методология / А.М. Новиков, Д.А. Новиков. – М.: СИН-ТЕГ. - 668 с.
160. Новикова, Л. А. Адсорбция уксусной кислоты на природном и активированном щелочью монтмориллоните / Л. А. Новикова, Л. И. Бельчинская, Ф. Ресснер // Сорбционные и хроматографические процессы. - Воронеж: ВГУ, 2007. – Т. 7, вып. 5. – С. 741-745
161. Нужный, В.П. Нелегальный алкоголь в России. Сравнительная токсичность и влияние на здоровье населения / В. П. Нужный, С. А. Савчук // Алкогольная катастрофа и возможности государственной политики в преодолении алкогольной сверхсмертности России. Сб. мат-ов, посвященных проблеме алкоголизма в России, М.: ЛЕНАНД, 2008. – С. 172-231
162. Оганесянц Л.А. Влияние термической обработки древесины дуба на ее химический состав и качество коньяков / Л. А. Оганесянц [и др.]// Хранение и переработка сельхозсырья. – 2008. № 9. – С. 15-19
163. Оганесянц, Л.А. О минеральном составе коньячных спиртов / Л. А. Оганесянц [и др.] // Виноделие и виноградарство. – 2008. – №1 . – С. 24-25
164. Оганесянц, Л.А. Определение подлинности коньяков на основе установления природы спирта / Л.А. Оганесянц [и др.] // Виноделие и виноградарство. – 2012. – № 2. – С. 14-15
165. Оганесянц, Л.А. Особенности применения изотопной масс-спектрометрии при анализе углерода этанола в коньяках и коньячных дистиллятах / Л.А. Оганесянц, А.Л. Панасюк, Е.И. Кузьмина, В.А. Песчанская // Виноделие и виноградарство. –2016. – № 3. – С. 4-7
166. Оганесянц, Л.А. Способ определения этанола в натуральном виноградном вине или виноматериале / Л.А. Оганесянц, А.Л. Панасюк, А.М. Зякун, Е.И. Кузьмина, Л.Н. Харламова, В.В. Жирова, А.А. Шилкин, В.Н. Захарченко // Патент RU 2410683 C1 G 01N 33/14 от 27.01.2011 г., бюл. № 3.
167. Оганесянц, Л.А. Способ определения этанола невинградного происхождения в виноградных дистиллятах и напитках на их основе / Л.А. Оганесянц, А.Л. Панасюк, А.М. Зякун, Е.И. Кузьмина, В.А. Песчанская, Л.Н. Харламова, В.П. Пешенко // Патент RU 2401428 C1 G 01N 33/14 от 10.10.2010 г., бюл. № 28.

168. Оселедцева, И.В. 2-Бутанол как один критериев контроля качества коньячной продукции / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина // Механизмы и инструменты управления устойчивостью агроэкосистем плодовых культур и винограда по критериям биологизации и экологизации интенсификационных процессов: сб. науч. трудов / ГНУ СКЗНИИСиВ. – Краснодар, 2015. – Том 7. – С. 235-243
169. Оселедцева, И.В. Влияние вида сырья и применяемой технологии на накопление метанола в молодых дистиллятах / И.В. Оселедцева, Л.С. Кирпичева // Ecology. Geography and geology. Construction and architecture. Agriculture. Veterinary medicine: Materials of the XI International scientific and practical conference, «Conduct of modern science». - Sheffield. Science and education LTD, 2015. – Vol.21. –P. 94-97
170. Оселедцева, И.В. Влияние штамма дрожжей и подкормок аминокислотами на накопление высших спиртов в коньячных виноматериалах / И.В. Оселедцева, К.В. Резниченко, Н.М. Агеева, Т.И. Гугучкина // Научно-практический журнал ФГБОУ ВПО «Ставропольский государственный аграрный университет» «Вестник АПК Ставрополя». – 2014. – № 3(15). – С. 26-30
171. Оселедцева, И.В. Влияние аланина и валина на биосинтез изобутилового и изоамилового спиртов на стадии брожения виноградного суслу / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина, Н.М. Агеева // Изв. Вузов «Пищевая технология». – 2015. – № 2-3 (344-345). – С. 21-24
172. Оселедцева, И.В. Диапазоны концентраций легколетучих компонентов коньячной продукции в зависимости от категории (возраста) и изготовителя / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина. – Краснодар: Известия вузов «Пищевая технология», 2011. – 23 с. – Деп. в ВИНТИ, 28.06.2011, № 311-B2011
173. Оселедцева, И.В. Диапазоны концентраций экстрактивных компонентов коньячной продукции в зависимости от категории (возраста) и изготовителя / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина. – Краснодар: Известия вузов «Пищевая технология», 2011. – 14 с. – Деп. в ВИНТИ, 28.06.2011, № 310-B2011
174. Оселедцева, И.В. Динамика ароматических альдегидов и кислот в коньячных спиртах и коньяках / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина, Э.М. Соболев // Виноделие и виноградарство. – 2008. - № 6. – С.15-17
175. Оселедцева, И.В. Динамика изменения отношений концентраций характеристических легколетучих компонентов коньячной продукции / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина, Е.В. Кушнерева // Изв. Вузов «Пищевая технология». – 2011. – № 5-6. – С. 16-19
176. Оселедцева, И.В. Использование сенсорного профильного метода анализа для оценки качества коньячной продукции / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина // Виноделие и виноградарство. – 2013. - № 6. – С. 16-21
177. Оселедцева, И.В. Комплексная система оценки подлинности коньяков / И.В. Оселедцева; под. ред. Ю.М. Воронкова, Н.Д. Евлоева, О.М. Ушаковой // Современные проблемы криминалистической экспертизы материалов, веществ и изделий: мат-лы всерос. науч.-практ. семинара / ФБУ «Краснодарская лаборатория судебной экспертизы Министерства юстиции РФ». – Краснодар, 2012. – С. 17-26
178. Оселедцева, И.В. Контроль коньяков (на основе анализа легколетучих компонентов) / И.В. Оселедцева // Ежемесячный научно-практический журнал «Методы оценки соответствия». - 2011. – №1 . – С. 30-33
179. Оселедцева, И.В. Легколетучие компоненты коньячных дистиллятов, вырабатываемых в странах ближнего и дальнего зарубежья / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина. – Краснодар:

Известия вузов «Пищевая технология», 2012. – 22 с. – Деп. В ВИНТИ 18.04.2012, № 161-В2012

180. Оселедцева, И.В. Легколетучие компоненты выдержанных коньячных дистиллятов и российских коньяков, произведенных из отечественного сырья / И.В. Оселедцева, Н.М. Агеева, Т.И. Гугучкина, Ю.Ф. Якуба, Э.М. Соболев // Виноделие и виноградарство. – 2008. – № 5. – С. 12-15

181. Оселедцева, И.В. Обоснование расчетного показателя качества коньячной продукции на основе соотношения изобутилового и изоамилового спиртов / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина, Е.В. Сенькина // Виноделие и виноградарство. – 2015. – № 6. – С. 25-31

182. Оселедцева, И.В. Особенности химического состава коньячных дистиллятов, вырабатываемых в разных географических зонах / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина, В.А. Маркосов, М.Н. Простак // Научно-производственный журнал «Магарач» Виноградарство и виноделие. – 2013. – № 2. – С. 26-28

183. Оселедцева, И.В. Особенности химического состава дистиллятов, вырабатываемых из виноградного сырья / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина, М.Г. Марковский, П.Е. Романишин, В.Г. Попандопуло // Виноделие и виноградарство. – 2012. – № 6. – С. 20-22

184. Оселедцева, И.В. Оценка нормируемых показателей состава российских коньяков, вырабатываемых в разных географических зонах / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина // Биологизация и экологизация технологии производств – приоритетные направления развития отрасли. (Материалы научно-практического форума «Роль экологизации и биологизации в повышении эффективности производства плодовых культур, винограда и продуктов его переработки»): сб. науч. трудов / ГНУ СКЗНИИСиВ. – Краснодар, 2013. – Том 4. – С. 237-240

185. Оселедцева, И.В. Практическая реализация современного подхода к вопросам по установлению подлинности коньячной продукции / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина, Э.М. Соболев // Изв. вузов «Пищевая технология». – 2010. – № 2-3. – С. 104-108

186. Оселедцева, И.В. Разработка комплексной системы оценки и контроля качества коньяков (бренди) / И.В. Оселедцева // Инновационные технологии в пищевой и перерабатывающей промышленности: сб. мат-ов I межд. науч.-практ. конф./ ФГБОУ КубГТУ. – Краснодар, 2012. – С. 733-736

187. Оселедцева, И.В. Пат. 2495923 Российская Федерация. МПК С12G3/07, С12Н1/22. Способ обработки дубовой клепки, используемой при созревании коньячных и им подобных дистиллятов / Оселедцева И.В., Кирпичева Л.С.; заявитель и патентообладатель Оселедцева И.В., Кирпичева Л.С. – № 2012113915/10; заявл. 10.04.2012; опубл. 20.10.2013, Бюл. № 29 (Пч.). – 8 с.

188. Оселедцева, И.В. Сравнительная оценка состава легколетучих компонентов отечественных и импортных коньячных дистиллятов / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина, Ю.Ф. Якуба, Л.С. Кирпичева, В.А. Маркосов, А.О. Тягилев // Виноделие и виноградарство. – 2012. – № 2. – С. 18-20

189. Оселедцева, И.В. Сравнительная оценка состава фенольных альдегидов и кислот в отечественных и импортных коньячных дистиллятах / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина // Изв. Вузов «Пищевая технология». – 2012. – № 4. – С. 16-19

190. Оселедцева, И.В. Установление соотношений между концентрациями характеристических экстрактивных компонентов в коньячной продукции / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина // Виноделие и виноградарство. – 2011. – № 6. – С. 18-22

191. Оселедцева, И.В. Физико-химические основы оценки качества коньяков: дис. ...канд. техн. наук: 05.18.07 / Оселедцева Инна Владимировна. – Краснодар, 1999. – 159 с. – Библиогр.: С. 142-156
192. Оселедцева, И.В. Характеристика легколетучих идентификационных показателей коньячной продукции с помощью метода сопряженных признаков (Часть 1) / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина, Л.М. Лопатина // Виноделие и виноградарство. 2009. – № 3. – С. 12-16
193. Оселедцева, И.В. Характеристика легколетучих идентификационных показателей коньячной продукции с помощью метода сопряженных признаков (Часть 2) / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина, Л.М. Лопатина // Виноделие и виноградарство. 2009. – № 4. – С. 27-29
194. Оселедцева, И.В. Характеристика легколетучих идентификационных показателей коньячной продукции с помощью метода сопряженных признаков (Часть 3) / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина, Л.М. Лопатина // Виноделие и виноградарство. 2009. – № 5. – С. 10-11
195. Оселедцева, И.В. Характеристика легколетучих идентификационных показателей коньячной продукции с помощью метода сопряженных признаков (Часть 4) / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина, Л.М. Лопатина // Виноделие и виноградарство. 2009. – № 6. – С. 12-15
196. Оселедцева, И. В. Характеристика подлинных и забракованных образцов бренди (коньяков) / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина, М.Г. Марковский, К.В. Резниченко // Виноделие и виноградарство. – 2011. – № 2. – С. 16-17
197. Оселедцева, И.В. Экстрактивные идентификационные показатели коньячной продукции / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина, Л.М. Лопатина // Виноделие и виноградарство. – 2010. – №1. – С. 11-15
198. Оселедцева, И.В. Эффективный способ определения натуральности коньяка / И.В. Оселедцева, Э.М. Соболев // Проблемы здорового питания. Тез. Докл. 1-й межд. науч.- практ. конф., Орел, 1998. – С. 9-10.
199. Остроухова, Е.В. Органолептическая оценка винограда как сырья для виноделия / Е.В. Остроухова, И.В. Пескова, П.А. Пробейголова, М.В. Ермихина // Магарач. Виноградарство и виноделие. – 2010. – № 3. – С. 22-24
200. Павлов, Б.А. Курс Органической химии / Б.А. Павлов, А.П. Терентьев. – Б.: Издательство «Химия», 1965. – 686 с.
201. Петров, А.А. Органическая химия: 5-е изд., перераб. и доп. / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – Спб.: 2002. – 624 с.
202. Петров, А.П. Проблемы органолептической и инструментальной оценки качества и подлинности алкогольной продукции / А.П. Петров [и др.] // Партнёры и конкуренты. – 2001. – №7. – С. 13-16.
203. Петросян, И.А. Использование новых селекционных, технических сортов винограда в коньячном производстве / И.А. Петросян, А.В. Восканян // Проблемы и перспективы развития виноградовинодельческого комплекса Республики Молдова. – Кишинев, 1992. – С. 135-136
204. Петросян, Ц.Л. Азот в коньяке / Ц.Л. Петросян. – Ереван, изд-во «АЙАСТАН», 1975. – 101с.
205. Петросян, Ц.Л. Созревание коньячного спирта в пульсирующем потоке при активации клепок / Ц.Л. Петросян, Л.М. Джанполадян, Л.М. Багдасарян // Виноделие и виноградарство СССР. – 1974. – № 5. – С. 16-19
206. Пилипенко, А.Т. Аналитическая химия: Книга 2. / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий И.В. – М.: «Химия», 1990. – С. 595-602
207. Писарев, Д. И. Масс-спектрометрия: история и перспективы использования / Д. И. Писарев [и др.] // Молодой ученый. – 2012. – №10. – С. 99-104

208. Поддубная, Е.Т. Спектрофотометрический метод определения качества спиртов / Е.Т. Поддубная, А.Н. Бабкова // Ферментативная и спиртовая промышленность. – 1965. – № 1. – С.1-5.
209. Позняковский, В.М. Экспертиза напитков: 5-е изд., испр. и доп. / В.М. Позняковский, В.А. Помозова, Т.Ф. Киселева, Л.В. Пермякова. - Новосибирск: Сиб. Унив. Изд-во, 2002. - 384 с.
210. Привалов, В.И. Идентификация этилового спирта методом ядерного магнитного резонанса протонов, дейтронов, углерода-13 / В.И. Привалов, Г.А. Разгоняева, В.С. Чередниченко, В.В. Помазанов, Ю.А. Золотов // Идентификация качества и безопасность алкогольной продукции: Программа и тезисы докл. Первой научн.-практ. Конф. и Выставки – Пущино, 1999. - С. 63-64
211. Прида, А. Эллаготанины древесины дуба / А. Прида, Ж.Л. Пуэш // Виноделие и виноградарство. – 2002. – №4. – С. 32-33
212. Разумовский, С.Д. Механо-химические методы активации процессов предобработки биомассы / С.Д. Разумовский, В.В. Подмастерьев, А.Н. Зеленецкий // Катализ в промышленности. – 2010. – № 5. – С. 53-57
213. Резниченко, К.В. Совершенствование технологии производства российских коньяков на основе использования биохимически активированной древесины дуба: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.01 / Резниченко Кристина Вячеславовна. – Краснодар, 2013. – 194 с.
214. Рибейро-Гайон, Ж. Теория и практика виноделия / Ж. Рибейро-Гайон, Э. Пейно, П. Рибейро-Гайон и др. М.: Пищ. пром-сть, 1979. - Т.2. - 352 с.
215. Ригамонти, А. Разговоры физиков за бокалом вина / А. Ригамонти, А. Варламов, А. Буздин // Квант. – 2005. – № 2. – С.3-6
216. Родина, Т.Г. Дегустационный анализ продуктов / Т.Г. Родина, Г.А. Вукс. – М.: Колос, 2004. – 345 с.
217. Родионова О. Е., Померанцев А. Л. Хемометрика в аналитической химии [Электронный ресурс]//Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, М.: 2006. - URL: http://www.chemometrics.ru/materials/articles/chemometrics_review.pdf
218. Родионова, О.Е. Хемометрический подход к исследованию больших массивов химических данных / О.Е. Родионова // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2006. – т.1. – № 2. – С. 128-144
219. Родопуло, А.К. Исследование накопления вторичных продуктов алкогольного брожения / А.К. Родопуло, Н.Д. Чичашвили, А.В. Кавадзе // Прикладная биохимия и микробиология. – 1978. – т.14. – №1. – С. 75-92
220. Родопуло, А.К. Основы биохимии виноделия / А.К. Родопуло. – М: Легкая и пищевая промышленность, 1983. - 240 с.
221. Родопуло, А.К. Основы биохимии виноделия / А. К. Родопуло. – М.: Книга по Требованию, 2012. – 240 с.
222. Рознятовский, В.А. Сертификация и идентификация алкогольных напитков по данным метода ЯМР на ядрах дейтерия / В. А. Рознятовский, В. Н. Торочешников, Ю.А. Устынюк // Программа и тезисы докладов Первой научно-практической Конференции и Выставки «Идентификация качества и безопасность алкогольной продукции», 1999. – г. Пущино. – С. 61
223. Руководство по капиллярному электрофорезу/ под ред. А.М. Волощука. – М.: Научный Совет Российской Академии наук по хроматографии, 1996. – 231 с.
224. СТО 00668034-030-2011(ФР.1.31.2011.11241). Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания ароматических альдегидов и кислот методом капиллярного электрофореза. – Краснодар, 2011. – 29 с.

- 225.СТО 00668034-031-2011 (ФР.1.31.2011.11237). Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания дубильных веществ титриметрическим методом. – Краснодар, 2011. – 15 с.
- 226.СТО 00668034-032-2011 (ФР.1.31.2011.11238). Коньячные дистилляты. Методика определения качественного и количественного состава легколетучей фракции ароматических компонентов газохроматографическим методом. – Краснодар, 2011. – 27 с.
- 227.Савчук, С.А. Контроль качества и идентификация подлинности коньяков хроматографическими методами / С.А. Савчук // Методы оценки соответствия. – 2006. – № 8(2). – С. 18-25.
- 228.Савчук, С.А. Контроль качества и идентификация подлинности коньяков хроматографическими методами / С.А. Савчук // «Методы оценки соответствия». – 2006. – № 9(3). – С. 30-37.
- 229.Савчук, С.А. Применение хроматографии и спектрометрии для идентификации подлинности спиртных напитков: Обзоры / Савчук С.А. [и др.] // Журн. Аналит. Химии. - 2001. – том 56. – №3. – С.246-264.
- 230.Савчук, С.А. Химия и токсикология этилового спирта и напитков, изготовленных на его основе: Хроматографический анализ спиртных напитков / Савчук С.А., Нужный В.П., Рожанец В.В. - М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2011. – 184 с.
- 231.Савчук, С.А. Хроматографические методы в контроле качества коньяков и коньячных спиртов / С.А. Савчук // Журнал аналитической химии. – 2005. – Т. 60. – № 8. – с. 848-868
- 232.Сапрыкин, Л.В. Практика и методические основы высокоэффективной жидкостной хроматографии. Учебное пособие / Л.В. Сапрыкин. – Краснодар, 2006. – 151 с.
- 233.Сарварова, Н.Н. Определение содержания полиолов методом ГХ-МС без экстракции для оценки качества столовых вин / Н.Н. Сарварова, И.А. Марченко, И.Х. Ризванов, Д.Г. Токмин // Виноделие и виноградарство. – 2012. - № 6.- С. 16-20
- 234.Саришвили, Н.Г. Анатомическое изучение дубовой клепки для виноделия / Н.Г. Саришвили, Л.А. Оганесянц, В.В. Коровин, Ю.А. Телегин // Виноград и вино России. – 1996. - № 3. – С. 19-26
- 235.Саришвили, Н.Г. Анатомическое строение дубовой клепки для виноделия как показатель ее качества: Обзор / Н.Г. Саришвили, Л.А. Оганесянц, В.В. Коровин, Ю.А. Телегин, Л.Н. Гордеева, Н.К. Кардаш. – М.: АгроНИИТЭИПП, 1996. - 22 с.
- 236.Сачаво, М.С. Динамика отгона в дистиллят летучих примесей и их влияние на состав и качество коньячного спирта / М.С. Сачаво, А.А. Налимова, Л.И. Позднякова // Виноделие и виноградарство СССР. – 1982. – № 1. – С. 16-20
- 237.Сачаво, М.С. Обогащение коньячного спирта компонентами энантиомерного эфира / М.С. Сачаво, В.Н. Корниенко, А.П. Маслова // Виноделие и виноградарство СССР. – 1952. – №2. – С. 25-27
- 238.Сборник международных методов анализа и оценки вин и сусел / Пер. с фр. под ред. Мехузла Н.А. – М.: Издательство Пищепромиздат, 1993. – 319 с.
- 239.Сборник основных правил, технологических инструкций и нормативных материалов по производству винодельческой продукции / Под. общей ред. академика Россельхозакадемии Н.Г. Саришвили. – М.: Пищепромиздат, 1998. - 242 с.
- 240.Семененко, Н.Т. Прогнозирование качества марочных бренди типа коньяка по химическому составу / Н.Т. Семененко, В.Н. Семененко // Виноград и вино России. – 1996. – № 1. – С. 14-18

241. Семененко, Н.Т. Прогнозирование качества созревшего коньячного (винного) спирта по химическому составу / Н.Т. Семененко, В.Н. Семененко // *Виноград и вино России*. – 1995. – Спец. вып. – С.31-32
242. Сенькина, Е.В. Влияние внекорневых подкормок винограда микроудобрениями на качество коньячных виноматериалов и дистиллятов / Е.В. Сенькина А. В. Прах, Т.И. Гугучкина, И.В. Оселедцева, Е. Якименко // *Виноделие и виноградарство*. – 2008. – № 6. – С. 18-21
243. Серпуховитина, К.А. Природный и сортовой потенциал производства коньяков в России / К.А. Серпуховитина, Р.В. Аванесьянц // *Виноделие и виноградарство*. – 2011. – № 6. – С. 4-5
244. Сибиряков, А.С. Роль цветовых характеристик в оценке подлинности коньяков / А.С. Сибиряков, Н.М. Агеева // *Виноделие и виноградарство*. – 2008. – № 1. – С. 20-21.
245. Сирбиладзе, А.Л. Вторичный бутанол в грузинских коньячных спиртах коньяках / А.Л. Сирбиладзе, Д.А. Долмазашвили, В.Н. Арзиани // *Виноделие и виноградарство СССР*. – 1982. – № 2. – С. 59-60
246. Сисакян, Н.М. О химизме созревания коньячных спиртов / Н.М. Сисакян, И.А. Егоров // *Биохимия виноделия*. – 1953. – Сб. 4. – С. 121-141.
247. Сисакян, Н.М. Продукты превращения аминокислот дрожжами и их влияние на качество шампанского / Н.М. Сисакян, А.К. Родопуло, И.А. Егоров, Н.Г. Саришвили // *Биохимия виноделия*. – 1963. – Сб. 7. – С. 131-147
248. Сисакян, Н.М. Спектрофотометрическая оценка вин и коньяков / Н.М. Сисакян, В.Б. Евстигнеев, И.А. Егоров // *Биохимия виноделия*. – 1948. – Сб. 2. – С. 69-85.
249. Скурихин, И.М. Обработка древесины дуба для резервуарной выдержки коньячных спиртов / И.М. Скурихин, А.Б. Иразиханов // *Виноделие и виноградарство СССР*. – 1986. – № 1. – С. 48-50
250. Скурихин, И.М. Химия коньяка и бренди / И.М. Скурихин. – М.: Издательство ДеЛи принт, 2005. – 296 с.
251. Скурихин, И.М. Химия коньячного производства / И.М. Скурихин. – М.: Пищевая промышленность, 1968. – 383с.
252. Смирнов, К.В. Виноградарство / К.В. Смирнов [и др.]. – М.: Изд-во МСХА, 1998. – 510 с.
253. Снедекор, Д.У. Статистические методы а применении к исследованиям в сельском хозяйстве и биологии / Д.У. Снедекор. – М.: Статистика, 1961. – 505с.
254. Соболев, Э.М. Идентификация подлинности и уровня качества коньячной продукции / Э.М. Соболев, И.В. Оселедцева // *Известия вузов. Пищевая технология*. – 2005. – № 5-6. – С. 98-101
255. Соболев, Э.М. Пат. 2147372 Российская Федерация. МПК7 G01N33/14, C12G3/07. Способ определения возраста и натуральности коньяка / Соболев Э.М., Оселедцева И.В.; заявитель и патентообладатель Кубанский государственный технологический университет. – № 99107415/13; заявл. 31.03.1999; опубл. 10.04.2000, Бюл. № 10 (Пч.). – 6 с.
256. Соколовский, А. Е. Физико-химические методы анализа: Тексты лекций по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей заочной формы обучения / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион. – Минск: БГТУ, 2007. – 128 с.
257. Стыскин, Е.Л. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография / Е.Л. Стыскин, Л.Б. Ициксон, Е.В. Брауде. – М.: Химия. – 1986. – 213 с.
258. Техническое регулирование производства и оборота винодельческой продукции и спиртных напитков. Регламенты Европейского союза / Под ред. Л.А. Оганесянца, А.Л.

- Панасюка. – М.: Промышленно-консалтинговая группа «Развитие» по заказу ВНИИ пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности, 2009. – 200 с.
- 259.Торосян, В.Ф. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Практическое руководство: учебно-методическое пособие / В.Ф. Торосян. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 195 с.
- 260.Тюрина, Л.В. Изучение дрожжевой микрофлоры виноматериалов Закарпатской области УССР и отбор лучших рас / Л.В. Тюрина // Труды ВНИИВиВ «Магарач». – 1962. – Т. 11. – С. 44-61
- 261.Урсул, О.Н. Исследование возрастных зависимостей коньячной продукции по данным спектрофотометрии и хроматографии / О.Н. Урсул, И.М. Почичкая, В.Л. Рослик // Весці нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. – 2009. – №2. – С. 113-117
- 262.Фалькович, Ю.Е. Коэффициенты ректификации примесей, сопутствующих этиловому спирту / Ю.Е. Фалькович, Е.Л. Мнджоян // Виноделие и виноградарство СССР. – 1952. – № 2. – С. 26-28
- 263.Фалькович, Ю.Е. Оценка результатов перегонки в коньячном производстве/ Ю.Е. Фалькович, Е.Л. Мнджоян // Виноделие и виноградарство СССР. – 1953. - № 8. - С. 25-27
- 264.Федина, П.А. Определение антиоксидантов в продуктах растительного происхождения амперометрическим методом / П.А. Федина, А.Я. Яшин, Н.И. Черноусова // Химия растительного сырья. – 2010. – №2. – С. 91–97.
- 265.Хиабахов, Т.С. Бутанол-2 в винодельческой промышленности / Т.С. Хиабахов // Виноделие и виноградарство СССР. – 1982. – № 6. – С. 30-31
- 266.Хиабахов, Т.С. Основы технологии коньячного производства России: Монография / Т.С. Хиабахов. – Новочеркасск: ЮРГТУб, 2001. - 160 с.
- 267.Хиабахов, Т.С. Производство коньячного спирта / Т.С. Хиабахов// Виноград и вино России. – 1992. – № 5. – С. 12-16
- 268.Хиабахов, Т.С. Сырьевая база коньячного производства / Т.С. Хиабахов // Виноделие и виноградарство. – 2002. – № 2. – С. 12-14
- 269.Химическая энциклопедия. - Т.4. - М.: Советская энциклопедия, 1995. – С. 103-104
- 270.Хуршудян, С.А. Фальсифицированные пищевые продукты: классификация и определения / С.А. Хуршудян // Пищевая промышленность. – 2010. – № 10. – С. 86
- 271.Цикин, А.М. Хемометрика в анализе многокомпонентных объектов на основе анализа данных ИК, ЯМР и рентгенофлуоресцентной спектроскопии, отличающихся большим значением взаимной информации : автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Цикин Алексей Максимович. – Саратов, 2014. – 24 с.
- 272.Цюпко, Т.Г. Спектральные характеристики винодельческой продукции как показатели ее качества / Т.Г. Цюпко, В.В. Перекотий, О.Б. Воронова, И.Н. Гунькин // Тезисы докладов VIII Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Томск, 2008. – С. 204
- 273.Цюпко, Т.Г. Спектроскопическое и электрофоретическое исследование изменений качественного состава коньячной продукции в процессе выдержки / Т.Г. Цюпко, И.Н. Гунькин, З.А. Темердашев // Известия ВУЗов. Пищевая технология. – 2010. – №5. – С. 25–28
- 274.Чемисова, Л.Э. Анализ формирования органолептических характеристик виноматериалов из сорта Совиньон белый, выращенного в условиях АФ «Южная» Темрюкского района в зависимости от состава ароматических веществ / Л.Э. Чемисова, Т.И. Гугучкина, А.В. Прах // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета, 2014. - Вып. № 98; Научная библиотека КиберЛенинка; URL:

- <http://cyberleninka.ru/article/n/analiz-formirovaniya-organolepticheskikh-harakteristik-vinomaterialov-iz-vinograda-sorta-sovinon-belyu-vyraschennogo-v-usloviyah-af#ixzz3cT48rmFs>
275. Чепурной, И.П. Идентификация и фальсификация продовольственных товаров: Учебник / И.П. Чепурной – М.: Издательско-торговая корпорация «Дашков и Ко», 2002. – 460 с.
276. Шамаев, В.А. Модификация древесины / В.А. Шамаев. М.: Экология, 1991. – 128 с.
277. Шараф, М. А. Хемометрика / М. А. Шараф, Д. Л. Иллмэн, Б. Р. Ковальски. Пер. с англ. – Л.: Химия, 1989. – 272 с.
278. Шеффе, Г. Дисперсионный анализ / Г. Шеффе. Пер. с англ. – М.: Наука, 1980. – 512 с.
279. Шмытько, И.М. Структурные аспекты строения древесины дуба и ее компонентов / И.М. Шмытько, Н.Т. Коновалов, Н.В. Классен [и др.] // Материаловедение.–2004. – № 10. – С. 37-43
280. Шприцман, Э.М. Дубильные вещества древесины дуба и их превращения в процессе созревания коньячных спиртов / Э.М. Шприцман // В кн.: Труды МНИИПП, 1962. – т.2.
281. Экономика предприятия: Учебник / Под ред. проф. Н.А. Сафронова. – М.: «Юристъ», 1998. – 584 с.
282. Якуба, Ю.Ф. Аналитика и технология виноградных дистиллятов / Ю.Ф. Якуба. – М.: Издательство Московского университета, 2013. – 168 с.
283. Якуба, Ю.Ф. Виноградные вина, проблемы оценки их качества и региональной принадлежности / Ю.Ф. Якуба, А.А. Каунова, З.А. Темердашев, В.О. Титаренко, А.А. Халафян // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18. – № 4. – С. 1-29
284. Якуба, Ю.Ф. Возможности применения приборов капиллярного электрофореза «Капель-103» и «Капель-103Р» для исследований алкогольной продукции / Ю.Ф. Якуба, Т.И. Гугучкина, Н.М. Агеева // Шестой ежегодный научно-практический семинар по проблемам аналитического контроля качества вод. Тезисы докладов. - С-Петербург, 2001. – С.11-13
285. Якуба, Ю.Ф. Комплексный подход к анализу спиртовых дистиллятов виноградного сырья / Ю.Ф. Якуба, Н.М. Агеева, Т.И. Гугучкина // Анализ объектов окружающей среды. – Краснодар, 1998. – С. 463-464
286. Якуба, Ю.Ф. Некоторые вопросы идентификации качества продукции / Ю.Ф. Якуба // Виноград и вино России. – 1999. – №4. – С. 4
287. Яровенко, В.Л. Технология спирта / В.Л. Яровенко, В.А. Маринченко, В.А. Смирнов [и др.]; под ред. Проф. В.Л. Яровенко. – М.: Колос, «Колос-Пресс», 2002. – 464 с.
288. Aarstad, K. Effects of inhalation of different butanol isomers / K. Aarstad, K. Zahlsen, O.G. Nilsen // *Faerg. Lack. Scand.* – 1986. – № 32. – P. 69–74
289. Ajtony, Z. Determination of ethyl carbamate in wine by high performance liquid chromatography / Z. Ajtony, N. Szoboszlai, L. Bencs, E. Visket, Victor G. Mihucz // *Food Chemistry.* – 2013. – Vol. 141. – P. 1301–1305
290. Almeida, J. Metabolic effects of furaldehydes and impacts on biotechnological processes / J. Almeida at al. // *Appl Microbiol Biotechnol.* – 2009. – Vol. 82(4). – P. 625–638
291. Apostolopoulou, A.A. Differences in concentration of principal volatile constituents in traditional Greek distillates/ A.A. Apostolopoulou, A.I. Flouros, P.G. Demertzis, K. Akrida-Demertzi // *Food Control.* – 2005. – Vol. 16. – P. 157–164
292. Arvanityannis, I.S. Application of quality control for assessing wine authenticity: Use of multivariate analysis (chemometrics) / I.S. Arvanityannis, M.N. Katsova, E. P. Psarra, E. H. Soufleros, S. Kallithraka // *Trends in Food Science & Technology.* – 1999. – v. 10. – issue 10. – P. 321-336

293. Arzberger, U. Fourier transform infrared spectroscopy with multivariate analysis as a novel method for characterizing alcoholic strength, density, and total dry extract in spirits and liqueurs / U. Arzberger, D.W. Lachenmeier // *Food Anal Methods*. – 2008. – Vol. 1(1). – P. 18-22
294. Aylott, R. Analytical Strategies Supporting Protected Designations of Origin for Alcoholic Beverages / R. Aylott // In: *Comprehensive Analytical Chemistry*, 2013. – V. 60. – P. 409–438
295. Aylott, R. I. Analytical Strategies to Confirm the Generic Authenticity of Scotch Whisky / R. I. Aylott, W. M. MacKenzie // *J. Institute of Brewing & Distilling*. – 2010. – Vol. 116(3). – P. 215–229
296. Azevedo, M. S. Screening and determination of aliphatic organic acids in commercial Brazilian sugarcane spirits employing a new method involving capillary electrophoresis and a semi-permanent adsorbed polymer coating / M. S. Azevedo at al. // *Food Research International*. – 2014. – Vol. 60. – P. 123–130
297. Baro, A.L. Les condition de formation des aldehydes dans les vins / A.L. Baro, J.A. Quiros-Carrasco // *Bulletin de I,OIV*. – 1977. – Vol. 554. – P. 253-264
298. Bauer-Christoph, C. Assignment of raw material and authentication of spirits by gas chromatography, hydrogen- and carbon-isotope ratio measurements / Bauer-Christoph C. at al. // *I. Analytical methods and results of a study of commercial products. Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A*. – 1997. – Vol. 204. – P. 445–452
299. Bauer-Christoph, C. Authentication of tequila by gas chromatography and stable isotope ratio analyses / C. Bauer-Christoph at al. // *Eur. Food Res. Technol.* – 2003. – Vol. 217. – P. 438-443
300. Belchior, A. P. Características de la composición fenólica del bosque de castaño portugués y de algunos eaux-de-vie de vin / A.P. Belchior at al. // *Cienc. Tec. Vitiv.* – 1984. – Vol. 2. – P. 57-65
301. Belchior, A.P. Evolução das características físico-químicas e organolépticas de aguardentes Lourinhã de cinco anos de envelhecimento em madeira de carvalho e de castanheiro / A.P. Belchior at al. // *Ciência e Técnica Vitivinícola*. – 2001. – Vol. 16. – P. 81 – 94.
302. Berger, R. G. Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability (Электронная книга Google) / Springer Science & Business Media, 6 марта 2007 г. - Всего страниц: 648 URL: https://books.google.ru/books?id=ax1OvyH8jGoC&dq=compounds+in+spirits&hl=ru&source=gbs_navlinks_s
303. Bertrand, A. Formation du 2-butanol par les bactéries lactiques isolées du vin / A. Bertrand, K. Sukuta // *Connaissance de la Vigne et du Vin*. – 1976. – Vol. 10. – P. 409-426
304. Biondi, E. Detection of potato brown rot and ring rot by electronic nose: From laboratory to real scale / E. Biondi at al. // *Talanta*. – 2014. – Vol.129. – P. 422–430
305. Bonic, M. The content of heavy metals in Serbian old plum brandies / M. Bonic at al. // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 78. – P. 933–945
306. Bortoletto, A. M. Congeners in sugar cane spirits aged in casks of different woods / Aline M. Bortoletto, André R. Alcarde // *Food Chemistry*. – 2013. – Vol. 139. – P. 695-701
307. Bougas, N. V. Evaluating the effect of pot still design on the resultant distillate / Thesis presented in partial fulfilment of the requirements for the degree of Master of Agricultural Science at Stellenbosch University Department of Viticulture and Oenology, Faculty of AgriSciences Supervisor: Professor Marius Lambrechts Co-supervisor: Professor Pierre van Rensburg, April 2009 Date: 19/01/2009. URL: https://www.google.ru/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0CCMQFjAB&url=http%3A%2F%2Fscholar.sun.ac.za%2Fbitstream%2Fhandle%2F10019.1%2F4057%2Fbougas_evaluating_2009.pdf%3Fsequence%3D1&ei=kez_VMP8IMm0ygOYnIGABw&usq=AFQjCNFWkVeloMtJKtIkhuAXkqL-u8Xkw&bvm=bv.87611401,d.bGQ&cad=rjt

308. Brudin, S. S. Comprehensive two-dimensional liquid chromatography: Ion chromatography × reversed-phase liquid chromatography for separation of low-molar-mass organic acids / S. S. Brudin at al. // *Journal of Chromatography A*. - 2010. – Vol. 1217. – P. 6742–6746.
309. Caldeira, I. Aroma profile of portuguese brandies aged in chestnut and oak woods / I. Caldeira, A.P. Belchior, M.C. Clímaco, R. Bruno de Sousa // *Anal. Chim. Acta*. - 2002. – Vol. 458. – P. 55-62
310. Caldeira, I. A sensory and chemical approach to the aroma of wooden aged LOURINHA wine brandy / I. Caldeira, R. Bruno de Sousa, A. Pedro Belchior, M. Cristina Climaco // *Ciencia Tec. Vitiv.* – 2008. – Vol. 23 (2). – P. 97-110
311. Caldeira, I. Flavour and odour profile modifications during the first five years of Lourinhã brandy maturation on different wooden barrels / I. Caldeira, A.M. Mateus, A.P. Belchior // *Anal. Chim. Acta*. – 2006. – Vol. 563. – P. 264-273
312. Caldeira, I. Volatile composition of oak and chestnut woods used in brandy ageing: Modification induced by heat treatment / I. Caldeira, M.C. Clímaco, R. Bruno de Sousa, A.P. Belchior // *Journal of Food Engineering*. – 2006. – Vol. 76. – P. 202–211
313. Calvo, A. Extraction des polyphénols et des aldéhydes aromatiques pendant le vieillissement du cognac, en fonction du titre alcoolique et du "degré d'épuisement" des fûts / A. Calvo, M. Caumeil, J. Pineau // In: *Elaboration et connaissance des spiritueux*, 1992. – P. 562- 66
314. Camean, A.M. Metallic profiles of Sherry brandies / A.M. Camean at al. // *Sci. Aliment.* – 2000. – Vol. 20. – P. 433-440
315. Campbell, I. Grain whisky distillation / I. Campbell // In: *Whisky – Technology, Production and Marketing*. I. Russell, Ed., Academic Press: London, 2003. – P. 181-208
316. 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. – Vol. 1140. – P. 180–188
317. Canas, S. Antioxidant activity and phenolic content of Portuguese wine aged brandies / S. Canas, V. Casanova, A. P. Belchior // *Journal of Food Composition and Analysis*. – 2008. – Vol. 21. – P. 626–633
318. Canas, S. Evaluation of wine brandies authenticity by the relationships between benzoic and cinnamic aldehydes and between furanic aldehydes / S. Canas, H. Quaresma, A. P. Belchior, et al. // *Ciência Téc. Vitiv.*, June. – 2004. – Vol.19(1). – P.13-27
319. Canas, S. Estudo dos compostos extraíveis de madeiras (Carvalho e Castanheiro) e dos processos de extracção na perspectiva do envelhecimento em Enologia / S. Canas // *Tese de Doutoramento em Engenharia Agro-Industrial*, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, 2003. – 303 p.
320. Canas, S. High-performance liquid chromatography method for analysis of phenolic acids, phenolic aldehydes and furanic derivatives in brandies. Development and validation / S. Canas, A.P. Belchior, M.I. Spranger, R. Bruno de Sousa // *J. Sep. Sci.* – 2003. – Vol.26. – P. 496-502
321. Canas, S. Low molecular weight organic compounds of chestnut wood (*Castanea sativa* L.) and corresponding aged brandies / S. Canas at al. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 1999. – Vol. 47. – P.5023–5030
322. Cantagrel, R. From vine to cognac / R. Cantagrel, B.Galy // In: *Lea AGH, Piggott JR, editors. Fermented beverage production*. 2nd ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003. – P. 195-212

323. Cardoso, D. HPLC–DAD analysis of ketones as their 2,4-dinitrophenylhydrazones in Brazilian sugar-cane spirits and rum / D. Cardoso at al. // *Journal of Food Composition and Analysis*. – 2003. – Vol. 16. – P. 563–573
324. Ceballos-Magaña, S.G. Characterisation of tequila according to their major volatile composition using multilayer perceptron neural networks / S. G. Ceballos-Magaña at al. // *Food Chemistry*. – 2013. – Vol. 136. – P. 1309–1315
325. Charapitsa, S.V. Direct determination of volatile compounds in spirit drinks by gas chromatography / S.V. Charapitsa at al. // *Agric. Food Chem.* – 2013. – Vol. 61. – P. 2950-2956
326. Chatonnet, P. Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique le partie: Définition des paramètres thermiques de la chauffe des fûts en tonnellerie / P. Chatonnet, J.-N. Boidron // *J. Int. Sci. Vigne et Vin*. – 1996. – Vol. 23. – Vol. 2. – P. 77-87
327. Chen, W. Capillary electrochromatographic analysis of aliphatic mono- and polycarboxylic acids / W. Chen at al. // *Electrophoresis*. – 2003. – Vol. 24. – P. 970–977
328. Cheng, P. Quality grade discrimination of Chinese strong aroma type liquors using mass spectrometry and multivariate analysis / P. Cheng, W. Fan, Y. Xu // *Food Reserch International*. – 2013. – v. 54 (i. 2). – P. 1753-1760
329. Coldea, T. Gas-Chromatographic Analysis of Major Volatile Compounds Found in Traditional Fruit Brandies from Transylvania, Romania / T. Coldea, C. Socaciu, M. Vodnar // *Not. Bot. Horti. Agrobo.* – 2011. – Vol. 39(2). – P. 109-116
330. Coldea, T.E. Rapid Quantitative Analysis of Ethanol and Prediction of Methanol Content in Traditional Fruit Brandies from Romania, using FTIR Spectroscopy and Chemometrics / T.E. Coldea, C.Socaciu, F. Ranga, R.M. Pop, M. Florea // *Not Bot Horti Agrobo.* – 2013. Vol. 41 (1). – P. 143-149
331. Coldea, T.E. Safety Evaluation of the Grape Marc Spirit by GC-FID Analysis/ T. E. Coldea, E. Mudura, N. Ranta, D. Hadarean // *Bulletin UASVM Food Science and Technology*. – 2013. – Vol. 70(1). – P.33-37
332. Collins, T.S. Profiling of nonvolatiles in whiskeys using ultra high pressure liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UHPLC–QTOF MS) / T.S. Collins, J. Zweigenbaum, S.E. Ebeler // *Food Chemistry*. – 2014. – Vol. 163. – P. 186–196
333. Comandini, P. Tannin analysis of chestnut bark samples (*Castanea sativa* Mill.) by HPLC-DAD–MS / P. Comandini, M.J. Lerma-García, E.F. Simó-Alfonso, T.G. Toschi // *Food Chemistry*. – 2014. – Vol. 157. – P. 290–295
334. Cortés, S. Comparative study between Italian and Spanish grape marc spirits in terms of major volatile compounds / S. Cortés, R. Rodríguez, J. M. Salgado, J. M. Domínguez // *Food Control*. – 2011. – Vol. 22. – P. 673-680
335. Cozzolino, D. Technical solutions for analysis of grape juice, must, and wine: the role of infrared spectroscopy and chemometrics / D. Cozzolino, W. Cynkar, N. Shah, P. Smith // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2011. – Vol. 401. – P.1475-1484
336. CRC Handbook of Chemistry and Physics. - 90ed. - CRC Press, 2010. – P. 5-25
337. Сунна, С. Ускорено стареене на конячния дестилат чрез термична обработка / С. Сунна, Ил. Нушев, М. Маринов // *Науч. тр. висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст. Пловдив*, 1980. – Т. 27. – № 2. – С. 43-45
338. Dai, Q. Fluorine substituent effects on alkoxide chemistry and orientation on the Cu (100) surface / Q. Dai, A.J. Gellman // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97. – P. 10783–10789

339. Delgado, T. Teneur des brandies commerciaux espagnols en aldehydes et acides phenoliques / T. Delgado, C. Gómez-Cordovés // *Cahier Scientifiques, Revue Frnaç. Oenol.* – 1987. – Vol. 107. – P. 39-43
340. De Oliveira, F.S. A sensitive flow analysis for fluorimetric determination of low levels of formaldehyde in alcoholic beverages / F.S. De Oliveira, E.T. Sousa, J.B. de Andrade // *Talanta.* - 2007. – Vol. 73. – P. 561-566
341. De Rijke, R., ter Heide R. Flavour Compounds in Rum, Cognac, and Whisky / R. De Rijke, ter Heide R.; Piggot J. R. (Ed.) // *Flavour of Distilled Beverages.* Ellis Horwood Limited, Chichester, UK, 1983. – P. 192-202
342. De Rosa, T. *Tecnología delle grappe e dei distillati d'uva* (3rd ed.) / T. De Rosa, R. Castagner // Bologna: Edagricole, 1994
343. De Rosso, M. Chemical compounds released from five different woods used to make barrel for aging wines and spirits: volatile compounds and polyphenols / M. De Rosso [et al.] // *J. of Wood Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 43. – № 5. – P. 375 – 385
344. Domercq, S. Etude et classification des levures de vin de la Girond / S. Domercq // *Annal, Inst. De la Recherche Agronomique*, 1957
345. Dong, J.-Z. Gas chromatography-mass spectrometry of carbonyl compounds in cigarette mainstream smoke after derivatization with 2,4-dinitrophenylhydrazine / J.-Z. Dong, S.C. Moldoveanu // *Journal of Chromatography A.* – 2004. – Vol. 1027. – P. 25–35
346. Duval, C. J. Dry vs soaked wood: Modulating the volatile extractible fraction of oak wood by heat treatments / C. J. Duval at al. // *Food Chemistry.* – 2013. - Vol. 138, Issue 1. – P. 270-277
347. Ebeler, S.E. Characterization and measurement of aldehydes in wine / S.E. Ebeler, R.S. Spaulding // In: *Waterhouse, Chemistry of Wine flavor.* American Chemical Society, Washington, DC, USA, 1998
348. Fan, W. Characterization of aroma compounds of Chinese ‘Wuliangye’ and ‘Jiannanchun’ liquors by aroma extraction dilution analysis / W. Fan, M.C. Qian // *J. Agr. Food Chem.* – 2006. – Vol. 54(7). – P. 2695-2704
349. Fan, W. Headspace solid phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography-olfactometry dilution analysis of young and aged Chinese ‘Yanghe Daqu’ liquors / W. Fan, M.C. Qian // *J. Agr. Food Chem.* – 2005. – Vol. 53(20). – P. 7931-7938
350. Ferrari, G. Determination of key odorant compounds in freshly distilled cognac using GC-O, GC-MS and sensory evaluation / G. Ferrari at al. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* – 2004. – Vol. 52. – P. 5670-5676
351. Ferrer, E. High-performance liquid chromatographic determination of furfural compounds in infant formulas. Changes during heat treatment and storage / E. Ferrer at al. // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – Vol. 947. – P. 85–95
352. *Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability* (Электронная книга Google) Ralf Günter Berger Springer Science & Business Media, 6 марта 2007 г. - Всего страниц: 648; URL: https://books.google.ru/books?id=ax1OvyH8jGoC&dq=compounds+in+spirits&hl=ru&source=gbs_navlinks_s
353. Fragoso, S. Quantification of phenolic compounds during red winemaking using FT-MIR spectroscopy and PLS-regression / S. Fragoso at al. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* - 2011. – Vol. 59. – P. 10795-10802
354. French Ministry of Agriculture Food and Fisheries. “Appellation D’origine “Cognac” ou “Eau-de-vie de Cognac” ou Eau-de-vie des “Charentes”, Décret no 2009-1146 du 21 September 2009

355. Fudge, A.L. Classification of smoke tainted wines using mid-infrared spectroscopy and chemometrics / A.L. Fudge, K.L. Wilkinson, R. Ristic, D. Cozzolino // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2012. – Vol. 60. – P. 52-59
356. Fung, K. Determination of nanogram amounts of carbonyl as 2,4-dinitrophenylhydrazones by high-performance liquid chromatography / K. Fung, D. Grosjean // *Analytical Chemistry*. – 1981. – Vol. 53. – P. 168–171
357. Garcia-Ganzález, D.L. Sensors from biosensors to the electronic nose / D.L. Garcia-Ganzalez, A. Ramón // *Grasas y aceites*. – 2002. – Vol. 53 (1). – P. 96-114
358. Gargallo, R. Validation of alternating least-squares multivariate curve resolution for chromatographic resolution and quantitation / R. Gargallo, R. Tauler, F. Cuesta-Sanchez, D.L. Massart // *Trends in Analytical Chemistry*. – 1996. – Vol. 15. – No. 7. – P. 279-286
359. Galani-Nikolakaki, S. Trace element analysis of Cretan wines and wine products / S. Galani-Nikolakaki, N. Kallithrakas-Kontos, A.A. Katsanos // *Sci. Total Environ.* – 2002. – Vol. 285. – P. 155–163
360. Gallagher, R. S. Phenolic and short-chained aliphatic organic acid constituents of wild oat (*Avena fatua* L.) seeds / R. S. Gallagher et al. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2010. – Vol. 58. – P. 218–225
361. Geroyiannaki, M. Evaluation of acetaldehyde and methanol in greek traditional alcoholic beverages from varietal fermented grape pomaces (*Vitis vinifera* L.) / M. Geroyiannaki et al. // *Food Control*. – 2007. – Vol. 18. – P. 988–995
362. Ghiaci, P. 2-Butanol and butanone production in *Saccharomyces cerevisiae* through combination of a B12 dependent dehydratase and a secondary alcohol dehydrogenase using a TEV-based expression system / P. Ghiaci, J. Norbeck, C. Larsson // *PLoS One*. 2014. URL: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25054226>
363. Ghiaci, P. Production of 2-butanol through meso-2,3-butanediol consumption in lactic acid bacteria / P. Ghiaci, F. Lameiras, J. Norbeck, C. Larsson // *FEMS Microbiol Lett.* – 2014. – Vol. 360. – P. 70–75
364. Gomez, F.H. Comparative production of different melon distillates / F.H. Gomez // *Chemical and sensory analyses. Food Chemistry*. – 2005. Vol. 90. – P. 115–125
365. Granados, J.Q. Influence of aging factors on the furanic aldehyde contents of matured brandies: aging markers / J.Q. Granados, M.V. Mir, H.L. García-Serrana, M.C. L. Martínez // *J. Agric. Food Chem.* – 1996. – Vol. 44. – p. 1378-1381
366. Grosjean, E. Liquid chromatography analysis of carbonyl (2,4-dinitrophenyl)hydrazones with detection by diode array ultraviolet spectroscopy and by atmospheric pressure negative chemical ionization mass spectrometry / E. Grosjean, P.G. Green, D. Grosjean // *Analytical Chemistry*. – 1999. – Vol. 71. – P. 1851–1861
367. Guichard, E. Stereoisomers of β -methyl- γ -octalactone. I-quantification in brandies as a function of wood origin and treatment of the barrels / E. Guichard, N. Fournier, G. Masson, J.-L. Puech // *Am. J. Enol. Vitic.* – 1995. – Vol. 46. – P. 419-423
368. Guymon, J. F. GC-separated brandy components derived from French and American oaks / J. F. Guymon, E. A. Crowell // *Am. J. Enol. Vit.* – 1972. – Vol. 23. – P. 114-120
369. Guymon, J. F. Separations of vanillin, syringaldehyde and other aromatic compounds in the extracts of French and American oak woods by brandy and aqueous alcohol solutions / J. F. Guymon, E. A. Crowell // *Qual. Plant. Materiae*. – 1968. – Vol. 16. – P. 302-333

370. Heer, D. Resistance of *Saccaromyces cerevisiae* to high concentrations of furfural is based on NADPH-dependent reduction by at least two oxireductases / D. Heer, D. Heine, U. Sauer // *Appl Environ Microbiol.* – 2009. – Vol. 75(24). – P.7631–7638
371. Hernández-Gómez, F. L. Comparative production of different melon distillates: Chemical and sensory analyses / F. L. Hernández-Gómez, J. Úbeda-Iranzo, E. García-Romero, A. Briones-Pérez // *Food Chemistry.* – 2005. – Vol.90. – P.115 – 125
372. Herranz, A. Application of the statistical multivariate analysis to the differentiation of whiskies of different brands / A. Herranz, P. de la Serna, C. Barro // *Food Chemistry.* – 1989. – Vol. 31, Issue 1. – P. 73-81
373. Herz, J. Der Wahrheit auf der Spur. Nachweis von Verfälschungen bei Spirituosen und Weinen / J. Herz // *Gefranke-Ind.* – 1994. – Vol. 48. – № 12
374. Hieke, E. Metabolic Activities of *Lactobacillus brevis*. Effect of pH, Glucose and Butane-2,3-diol / E. Hieke, D. Vollbrecht // *Z. Lebensm. Unters. Forch.* – 1980. – Vol.171. – P. 38-40
375. Hyphenated Techniques in Grape and Wine Chemistry Riccardo Flamini John Wiley & Sons, 30 apr. 2008 г. - Всего страниц: 362; URL: https://books.google.ru/books?id=Ige4blRmG_wC&pg=PA20&lpg=PA20&dq=1+2-propanediol+in+wine&source=bl&ots=x347cghDTp&sig=ND_yrHerRMO0u6b-D5LEBZ494-Q&hl=ru&sa=X&ei=Oj4JVfrOBsnfOJ66gKgC&ved=0CEAQ6AEwAw#v=onepage&q=1%20propanediol%20in%20wine&f=false
376. Ibanez, J.G. Metals in alcoholic beverages: A review of sources, effects, concentrations, removal, speciation, and analysis / J.G. Ibanez, A. Carreon-Alvarez, M. Barcena-Soto, N. Casillas // *Journal of Food Composition and Analysis.* – 2008. – Vol. 21. – P. 672– 683
377. Jackson, R.S. *Wine Science Principles, Practice, Perception*, second ed. Academic Press, San Diego, USA, 2000
378. Jeuring, H.J. High-performance liquid chromatography of furfural and hydroxymethylfurfural in spirits and honey / H.J. Jeuring, J. E. M. Kuppens // *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* – 1980. – Vol. 63. – P.1215-1218
379. Jouan-Rimbaud Bouveresse, D. Identification of significant factors by an extension of ANOVA–PCA based on multi-block analysis / D. Jouan-Rimbaud Bouveresse, R.C. Pinto, L.M. Schmidtke, N. Locquet, D.N. Rutledge // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems.* – 2011. – Vol. 106. - No. 2. – P. 173-182
380. Jouret, C. Importance de la lignine dans le vieillissement des rhums / C. Jouret, J.-L. Puech // *Ann. Technol. Agric.* – 1975. – Vol. 24. – P. 325-333
381. Jung, A. Volatile congeners in alcoholic beverages: analysis and forensic significance / A. Jung, H. Jung, V. Auwärter, S. Pollak, A. M. Farr, L. Hecser, A. Schioppa // *J. Romanian Society of Legal Medicine.* – 2010. – Vol.18. – P. 265 – 270
382. Kandler, O. Carbohydrate metabolism in lactic acid bacteria / O. Kandler // *Antonie Van Leeuwenhoek.* – 1983. – Vol. 49. – P. 209–224
383. Keen, A.R. The formation of 2-butanone and 2-butanol in Cheddar cheese / A.R. Keen, N.J. Walker, M.F. Peberdy // *J. Dairy Res.* – 1974. – Vol.41. – P. 249–257
384. Kern, H. Characterisation of a ligninolytic bacterial isolate taxonomic related and oxidation of some lignin related compound. / H. Kern, A. Webb // *Sist. And Appl. Microbiol.* – 1974 – v. 5 – № 4 – P. 433-447
385. Kirk, F. Factors involved in the regulation of a ligninase activity in *Phanerochaete chrysosporium* / F. Kirk // *Appl. And Environ. Microbiol.* – 1985. – Vol. 49. – № 2. – P. 229-304
386. Kratzl, K./ K. Kratzl, W. Kisser, H. Silbernagel // *Monat.Chemie.* –1959.–Bd. 90. – №6. – P. 771

- 387.Krebs, E.T. Method of processing wood for the rapid maturation of whisky and other alcoholic liquors and wines / E.T. Krebs // US2347783, 1944
- 388.Krebs, E.T. Method of treating oakwood for the aging of spirituous liquors / E.T. Krebs // US2070794, 1937
- 389.Lachenmeier, D. W. Defining maximum levels of higher alcohols in alcoholic beverages and surrogate alcohol products / D. W. Lachenmeier, S. Haupt, K. Schulz // Regulatory Toxicology and Pharmacology. – 2008. – Vol. 50. – P. 313–321
- 390.Lachenmeier, D. W. Rapid quality control of spirit drinks and beer using multivariate data analysis of Fourier transform infrared spectra / D. W. Lachenmeier // Food Chemistry. – 2007. – Vol.101 (2) – P. 825–832
- 391.Lachenmeier, D. W. The role of acetaldehyde outside ethanol metabolism in the carcinogenicity of alcoholic beverages: Evidence from a large chemical survey / D. W. Lachenmeier, E.-M. Sohnus // Food and Chemical Toxicology. – 2008. – Vol. 46. – P. 2903–2911
- 392.Lachenmeier, D.W. The use of ion chromatography to detect adulteration of vodka and rum / D.W. Lachenmeier, R. Attig, W. Frank, C. Athanasakis // Euro Food Res Techno. – 2003. – Vol. 218. – P. 105 - 109
- 393.Leclaire, E. Essai de caractérisation aromatique de deux-de-vie nouvelles de Cognac / E. Leclaire, R. Cantagrel, L. Maignial, G. Snakkers, G. Ferrari // J. Intern. Sci. Vigne Vin. – 1999. – Vol 33. – P.133-141
- 394.Ledauphin, J. Differences in the volatile compositions of French labeled brandies (Armagnac Calvados Cognac and Mirabelle) using GC-MS and PLS-DA / J. Ledauphin, C. Milbeau, D. Barillier, D. Hennequin // J. Agric Food Chem.- 2010 – Vol. 58. – P.7782–7793
- 395.Ledauphin, J. Identification of trace volatile compounds in freshly distilled Calvados and Cognac: Carbonyl and sulphur compounds / J. Ledauphin, B. Basset, S. Cohen, T. Payot, D. Barillier // Journal of Food Composition and Analysis. – 2006. – Vol. 19. – P.28–40
- 396.Ledauphin, J. Gas chromatographic quantification of aliphatic aldehydes in freshly distilled Calvados and Cognac using 3-methylbenzothiazolin-2-one hydrazone as derivative agent / J. Ledauphin, D. Barillier, M. Beljean-Leymarie // Journal of Chromatography A. – 2006. – Vol. 1115. – P. 225–232
- 397.Linderborg, K. Potential mechanism for Calvados-related oesophageal cancer / K. Linderborg, J.P. Joly, J.P.Visapää, M. Salaspuro // Food Chem. Toxicol.- 2008. –Vol. 46. – P. 476–479
- 398.Lindon, J.C. Pattern recognition methods and applications in biomedical magnetic resonance / J.C. Lindon, E. Holmes, J.K. Nicholson // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. - 2001. – Vol. 39. – No.1. – P. 1-40
- 399.Litchev, V. Influence of oxidation processes on the development of the taste and flavor of wine distillates / V. Litchev // Am. J. Enol. Vit. – 1989. – Vol. 40. – P. 31-35
- 400.Liu, S.Q. An overview of formation and roles of acetaldehyde in winemaking with emphasis on microbiological implications / S.Q. Liu, G.J. Pilon // Int. J. Food Sci. Technol. – 2000. – Vol. 35. – P. 49–61
- 401.López-Vázquez, C. Fast determination of principal volatile compounds in distilled spirits / C. López-Vázquez et al.// Food Control. – 2010. – Vol. 21. – P.1436–1441
- 402.Lucas, Q. Food freshness control with electronic nose / Q. Lucas, V. Benincasa // Pittsburgh Conf.Anal.CHEM. and Appl.Spectrosc., [New Orleans (La)], 1998. – P. 1756
- 403.Lukić, I. Behavior of volatile compounds during traditional alembic distillation of fermented Muscat Blanc and Muškát Ruža Porečki grape marcs / I. Lukić, , S. Tomas, B. Miličević, S. Radeka, Đ. Peršurić // J. I. Brewing. – 2011. – Vol.117. – P. 440–450

404. Lurton, L. Cognac: production and aromatic characteristics / L. Lurton, G. Ferrari, G. Snackers // In: Pigott JH, editor. *Alcoholic beverages: sensory evaluation and consumer research*, Cambridge: Woodhead Publishing Ltd.; 2011. – P.242-266
405. Maarse, H. *Volatile Compounds in Foods and Beverages* / CRC Press, 29 марта 1991, 784 с. URL: https://books.google.ru/books?id=_OvXjhLUz-oC&dq
406. Madrera, R.R. Influence of distillation system, oak wood type, and aging time on volatile compounds of cider brandy / R.R. Madrera, D.B. Gomis, J.J. Alonso // *J. Agric. Food Chem.* – 2003. – Vol. 51 (19). – P. 5709–5714
407. Mamede, E. Evaluation of an aroma similar to that of sparkling wine: Sensory and gas chromatography analyses of fermented grape musts / E. Mamede et al. // *Food Chemistry.* – 2005. – Vol.89. – P. 63 – 68
408. Mangas, J. / J. Mangas, R. Rodrigues, J. Moreno, B. Suarez, D. Blanco // *J. Agric. Food Chem.* - 1997. – Vol. 45. – P. 4076
409. Mangas, J. Changes in the Major Volatile Compounds of Cider Distillates During Maturation / J. Mangas, R. Rodríguez, J. Moreno, D. Blanco // *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* – 1996. – Vol. 29. – P.357–364
410. Mariaud, M. New quantitative determination of 2,3-dioxobutane (diacetyl) in alcoholic beverages by an indirect spectrofluorimetric procedure with use of 2,3-diaminonaphthalene as reagent of derivatization / M. Mariaud, P. Levillain // *Talanta.* – 1994. – Vol.41. – P.75–79
411. Markechová, D. Fluorescence spectroscopy and multivariate methods for the determination of brandy adulteration with mixed wine spirit / D. Markechová, P. Májek, J. Sádecká // *Food Chemistry.* – 2014. – Vol. 159. – P.193–199
412. Marti, M. P. Electronic noses in the quality control of alcoholic beverages / M. P. Marti, O. Busto, J. Guasch // *TrAC Trends in Analytical Chemistry.* – 2005. – Vol.24. – Issue 1. –P. 57-66
413. Martinez, R. G. Influence of wood heat treatment, temperature and maceration time on vanillin, syringaldehyde, and gallic acid contents in oak wood and winespirit mixtures / R. G. Martinez et al. // *American Journal of Enology and Viticulture.* – 1996. – Vol. 47. – P. 441–446
414. Masino, F. Composition of some commercial grappas (grape marc spirit): the anomalous presence of 1,1-diethoxy-3-methylbutane: a case study / F. Masino, G. Montevicchi, C. Riponi, A. Antonelli // *European Food Research and Technology.* – 2009. –Vol. 228. – P. 565-569
415. Matijasevic, S. Volatile components of grape brandies produced from Muscat table grapevine (*Vitis vinifera* L.) cultivars / S. Matijasevic et al. // *Bulgarian Journal of Agricultural Science.* – 2013. – Vol. 19 (No 4). – P. 783-791
416. Mazerolles, G. Caractérisation analytique des eaux-de-vie nouvelles provenant de récoltes différentes / G. Mazerolles, J. P. Vidal, O. Lablanquie, R. Cantagrel // «1er Symposium Scientifique International de COGNAC». – Cognac, 1992. – p. 428
417. Merkel, C.M. Artificial “noses” and their use in the beverage industry / C.M. Merkel, R. Vazirani // *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, [New Orleans (La)], March 1-5, 1998: *PITTCO 98: Book Abstr.* - New Orleans (La), 1998. – P. 438.
418. Milicevic, B. Impact of grape varieties on wine distillates flavor / B. Milicevic et al. // *Food Technology and Biotechnology.* – 2002. –Vol.40. –P. 227-232
419. Miyake, T. Quantitative analysis of acetaldehyde in foods and beverages / T. Miyake, T. Shibamoto // *J. Agric. Food Chem.* – 1993. – Vol.41. – P.1968–1970
420. Moutounet, M. Analysis by HPLC of extractable substances in oak wood. Application to a chardonnay wine / M. Moutounet et al. // *Sci. Alim.*1989. – Vol. 9. – P. 35-51

421. Navarro-Alarcon, M. Copper, zinc, calcium and magnesium content of alcoholic beverages and by-products from Spain: nutritional supply / M. Navarro-Alarcon [et al.] // *Food Addit. Contam.* – 2007. – Vol.24. – P. 685–694
422. Nascimento, R.F. Mineral profile of Brazilian Cachacas and other international spirits // R.F. Nascimento [et al.] // *J. Food Comp. Anal.* 1999. – Vol.12. – P. 17–25
423. Nascimento, R.F. Qualitative and quantitative high-performance liquid chromatographic analysis of aldehydes in Brazilian sugar cane spirits and other distilled alcoholic beverages / R.F. Nascimento [et al.] // *Journal of Chromatography A.* – 1997. – Vol. 782, issue 1. – P.13-23
424. Nishimura, K. Reactions of wood components during maturation / K. Nishimura, M. Ohnishi, M. Masahiro, K. Kunimasa, M. Ryuichi // In: *Flavour of distilled beverages: origin and development*, 1983. – P. 241-255
425. Nicol, D. A. Batch distillation / D. A. Nicol // In: *Whisky – Technology, Production and Marketing*. I. Russell, Ed., Academic Press: London, 2003. – P. 155-178
426. Nikanen, I. Potential Means for Improving the Flavors of Alcoholic Beverages / I. Nikanen // *Characterizations, Production and Application of Food Flavors Proceedings of the 2 nd Wartburg Aroma Symposium, Eisenach, CDR, November, 1987.* – Vol. 16. – P. 201
427. Ng, L.-K. Analysis by gas chromatography/mass spectrometry of fatty acids and esters in alcoholic beverages and tobaccos / L.-K. Ng // *Analytica Chimica Acta.* – 2002. – Vol. 465. – P. 309–318
428. Ng, L.-K. Gas chromatographic–mass spectrometric analysis of acids and phenols in distilled alcohol beverages Application of anion-exchange disk extraction combined with in-vial elution and silylation / L.-K. Ng et al. // *Journal of Chromatography A.* – 2000. – Vol. 873. – P. 29 –38
429. OENO 20/2003 Compendium of International Method of Analysis-OIV. Maximum acceptable limits of various substances contained in wine: OIV-MA-C1-01; URL: <http://www.oiv.int/oiv/info/enmethodesinternationalesvin>
430. Orriols, I. Los aguardientes tradicionales Gallegos. Estudio de sus componentes volátiles y de la incidencia del estado de conservación del orujo sorbe ellos / I. Orriols, A. Bertrand // *Vitivinicultura.* – 1990. – Vol.3. – P.52-58
431. Ortega, C. Fast analysis of important wine volatile compounds: Development and validation of a new method based on gas chromatographic–flame ionisation detection analysis of dichloromethane microextracts / C. Ortega, R. Lopez, J. Cacho, V. Ferreira // *Journal of Chromatography A.* – 2001. – Vol. 923. – P. 205-214
432. Palma, M. Application of FT-IR spectroscopy to the characterisation and classification of wines, Brandies and other distilled drinks / M. Palma, C. G. Barroso // *Talanta.* – 2002. – Vol. 58. – P. 265-271
433. Panosyan, A. G. Determination of Phenolic Aldehydes in Cognacs and Wines by Capillary Electrophoresis: New Cognac Quality Markers / A. G. Panosyan, G. M. Torosyan, G. Mamikonyan, M. Torosyan et al. // *Journal of Analytical Chemistry.* 2002. – Vol. 57(4). – P. 356-361
434. Park, Y. J. Gas chromatographic organic acid profiling analysis of brandies and whiskeys for pattern recognition analysis / Y. J. Park, K. R. Kim, J. H. Kim // *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* – 1999. – Vol. 47. – P. 2322–2326
435. Paul, B. Lignin biodegradation becomes biochemistry / B. Paul, A. Peterson // *Nature.* – 1984. – v. 306. – № 5945. – P. 737-738
436. Pawliszyn, J. Applications of solid-phase microextraction in food analysis / J. Pawliszyn // *Journal of Chromatography A.* – 2000. – Vol. 880. – P. 35–62

437. Peres, B. Review of the current methods of analytical traceability allowing determination of the origin of foodstuffs / B. Peres, N. Barlet, G. Loiseau, D. Montet // *Food Control*. – 2008. – Vol. 18. – P. 228–235
438. Perez-Coello, M.S. *Chromatographia* / M.S. Perez-Coello, J. Sanz, M.D. Cabezudo // *Chromatographia*. – 1998. – V. 47. – № 7-8. – P. 427
439. Pérez-Prieto, L. J. Maturing Wines in Oak Barrels. Effects of Origin, Volume, and Age of the Barrel on the Wine Volatile Composition / L. J. Pérez-Prieto, J. M. López-Roca, A. Martínez-Cutillas et al. // *J. Agric. Food Chem.* – 2002. – Vol. 50 (11). – P. 3272–3276
440. Peynaud, E. / Peynaud E., Maurie A. // *Bull. O.I.V.* – 1938. – V. 11. – № 118. – P. 42
441. Picque, D. Classification géographique de vins rouges par analyse de leur extrait sec en spectroscopie moyen infrarouge à transmission / D. Picque et al. // *Bulletin OIV*. – 2002. – Vol. 75. – P. 861–862
442. Picque, D. Discrimination de Cognac et d'autres spiritueux par spectroscopie infra rouge / D. Picque // *Agriculture Environnement Alimentation, INRA*.
443. Picque, D. Discrimination of Cognacs and other alcoholic drinks by mid-infrared spectroscopy / D. Picque et al. // *J. Agric. Food Chem.* – 2006. – Vol. 54 (15). – P. 5220–5226
444. Pieper, H.J. A speedy method to determine acetaldehyde, with particular consideration being given to quality inspection in the manufacture of fruit spirits / H.J. Pieper, T. Rau, T. Eller, Volz, A.Q. Deut // *Lebensm. Rundsch.* – 1987. – Vol. 83. – P. 35–41
445. Pino, J.A. Characterization of rum using solid-phase microextraction with gas chromatography–mass spectrometry / J.A. Pino // *Food Chemistry*. – 2007. – Vol. 104. – P. 421–428
446. Pino, J.A. Headspace SPME of higher fatty acids ethyl esters in white rum aroma / J.A. Pino // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – Vol. 954. – P. 51–57
447. Plutowska, B. Aromagrams – Aromatic profiles in the appreciation of food quality / B. Plutowska, W. Wardencki // *Food Chemistry*. – 2007. – Vol. 101. – P. 845–872
448. Pontes, M.J.C., Classification of distilled alcoholic beverages and verification of adulteration by near infrared spectrometry / M.J.C. Pontes, Santos S.R.B., M.C.U. Araujo, L.F. Almeida et. al // *Food Res. Int.* – 2006. – Vol. 39, № 2. – P. 182–189
449. Postel, W. Gaschromatographische Charakterisierung von Weinbrand, Cognac und Armagnac / W. Postel, L. Adam // *II. Mitteilung: Gehalte an flüchtigen Inhaltsstoffen. Die Branntweinwirtschaft, 1980*. – Vol. 121. – P. 154–163
450. Processing and Impact on Active Components in Food Victor R. Preedy Academic Press, 27 мая 2014 г. - Всего страниц: 724; URL: https://books.google.ru/books?id=KKY8AwAAQBAJ&dq=benzoic+aldehydes+vanilia&hl=ru&source=gbs_navlinks_s
451. Puech, J.-L. Adjustment of nonlinear models for lignin and its degradation products during the aging of Armagnac / J.-L. Puech, B. Goffinet // *J. Food Sci.* – 1987. – Vol. 52. – P. 1280–1282
452. Puech, J.-L. Composé s de Bois de Chêne Extrait par les Eaux-de-vie / J.-L. Puech et al. // *Revue des Oenologues, 1994*. – Vol. 71. – P. 27–31
453. Puech, J.-L. Dosage des aldéhydes aromatiques des eaux-de-vie conservées en fûts de chêne: détection d'adultération / J.-L. Puech, C. Jouret // *Ann. Fals. Exp. Chim.* – 1982. – Vol. 805. – P. 81–90
454. Puech, J.-L. Évolution de divers constituants volatiles et phénoliques des eaux de vie de cognac au cours de leur vieillissement / J.-L. Puech, R. Leauté, G. Clot, L. Nomdedeu, H. Mondies // *Sci. Aliments*. – 1984. – V. 4. – P. 65–80
455. Puech, J.-L. Extraction and evolution of lignin products in Armagnac matured in oak / J.-L. Puech // *Am. J. Enol. Viticult.* – 1981. – Vol. 32. – P. 111–114

456. Puech, J.-L. Extraction of phenolic compounds from oak wood in model solutions and evolution of aromatic aldehydes in wines aged in oak barrels / J.-L. Puech // *Am. J. Enol. Vit.* – 1987. – Vol. 38. – P. 236-238
457. Radler, F. Characterization of the enzyme involved in formation of 2-butanol from meso-2,3-butanediol by lactic acid bacteria / F. Radler, J. Zorg // *Am. J. Enol. Vitic.* – 1986. – Vol. 37. – P. 206–210
458. Rapp, A. Anwendung der NMR – Spektroskopie in der Weinanalytik / A. Rapp, A. Markowetz // *Lebensmittelchem. und gerichtl. Chem.* – 1989. – Vol. 43. – № 4. – P. 73-75
459. Rapp, A. Anwendung der ^{13}C – NMR Spektroskopie in der Aminosäureanalytik in Wein und Fruchtsäften / A. Rapp, A. Markowetz, H. Niebergall // *Z. Lebensm. – Untersuch. Und Forsch.* – 1991. – Vol. 192. – № 1. – P. 1-6
460. Regmi, U. Determination of Organic Acids in Wine and Spirit Drinks by Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy / U. Regmi, K.P. Rai, M. Paima // *J. Food Sci. & Technol. Nepal*, 2012. – Vol. 7. – P. 36-43
461. Regmi, U. Direct determination of organic acids in wine and wine-derived products by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and chemometric techniques / U. Regmi, M. Palma, C.G. Barroso // *Analytica Chimica Acta.* – 2012. – Vol. 732. – P. 137-144
462. Ribéreau-Gayon, P. Handbook of Enology: The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments, 2nd edition / P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, Rodrigues at al. // John Wiley & Sons, Chichester. – 2006. – Vol. 2. – P. 53
463. Rodríguez Doderó, M.C. Phenolic compounds and furanic derivatives in the characterization and quality control of Brandy de Jerez / M.C. Rodríguez Doderó, D.A. Guillén Sánchez, M.S. Rodríguez, C.G. Barroso // *J Agric Food Chem.* – 2010. – Vol. 58(2). – P.990-997
464. Rodrigues, L. M. A. “Cachaças” (Sugarcane Spirit) Aged Quantitation of Phenolic Compounds, Antibacterial and Antioxidant Activity / L. M. A. Rodrigues at al. // *American Journal of Plant Sciences.* – 2014. – Vol. 5. – P. 2935-2942
465. Romano, P. The production of 2,3-butanediol as a differentiating character in wine yeasts / P. Romano, V. Brandolini, C. Ansaloni, E. Menziani // *World J. Microbiol. Biotechnol.* – 1998 – Vol. 14. – P. 649–653
466. Romano, P. Evaluation of stereoisomers of 2,3-butanediol and acetoin to differentiate *Saccharomyces cerevisiae* and *Kloeckera apiculata* wine strains / Romano P., Palla G., Caligiani A., Brandolini V. et al // *Biotechnol. Lett.* – 2000. – Vol. 22. – P. 1947–1951
467. Rovio, S. Determination of the carboxylic acids in acidic and basic process samples by capillary zone electrophoresis / S. Rovio, A. Kalliola, H. Siréna, T. Tamminen // *Journal of Chromatography A.* – 2010. – Vol. 1217. – P. 1407–1413
468. Rusu (Coldea), T. E. Quality and safety analysis for some traditional homemade fruit distillates from Transylvania (North West Romania) / T. E. Rusu (Coldea) at al. // *Bulletin USAMV-CN.* – 2010. – Vol. 67(2). – P.395–403
469. Rusu (Coldea), T. E. Phenolic Derivatives as Authenticity Markers of Traditional Homemade Brandies from Different Counties of Transylvania, Using UV-VIS and HPLC Analysis / T. E. Rusu (Coldea) at al. // *Bulletin UASVM Agriculture.* – 2011. – 68(2). URL: <http://journals.usamvcluj.ro/index.php/agriculture/article/view/6610/5903>
470. Sádecká, J. CE profiling of organic acids in distilled alcohol beverages using pattern recognition analysis / J. Sádecká, P. Májek, J. Thóthová // *Chromatographia.* – 2008. – Vol. 67. – P. 569–574
471. Sádecká, J. Classification of brandies and wine distillates using front face fluorescence spectroscopy / J. Sádecká, J. Thóthová, P. Májek // *Food Chemistry.* – 2009. – Vol. 117. – P. 491–498

- 472.Sanz, M. Polyphenolic profile as a useful tool to identify the wood used in wine aging / M. Sanz at al. // *Analytica Chimica Acta*. – 2012. – Vol. 732. – P. 33–45
- 473.Satora, P. Chemical characteristics of Śliwowica Łącka and other plum brandies / P. Satora, T. Tuszynski // *J. Sci. Food Agric.*2008. – Vol. 88. – P.167–174
- 474.Savchuk, S.A. Application of chromatography and spectrometry to the authentication of alcoholic beverages / S. A. Savchuk at al. // *J. Anal. Chem.* – 2001. Vol. 56 (3). – P. 214-231
- 475.Savchuk, S. A. Chromatographic techniques in the quality control of Cognacs and Cognacs spirits / S. A. Savchuk, G. M. Kolesov // *J. Anal. Chem.* 2005. – Vol. 60 (8). – P. 752-771
- 476.Schwarz, M. Analytical characterization of a Brandy de Jerez during its ageing / M. Schwarz, M. C. Rodríguez, D. A. Guillén, C. G. Barroso // *European Food Research and Technology*. – 2011. Vol. 232. – P. 813–819
- 477.Silva, M.L. Review: Steam distilled spirits from fermented grape pomace / M.L. Silva, A.C. Macedo, F.X. Malcata // *Food Sci. Tech. Int.* – 2000. – Vol. 6(4). – P.285-300
- 478.Silva, M. L. Volatile Contents of Grape Marcs in Portugal / M. L. Silva, F. X. Malcata, G. de Revel // *Journal of Food Composition and Analysis*. – 1996. – Vol. 9. – P. 72–80
- 479.Soufleros, H. E. Characterization and safety evaluation of the traditional Greek fruit distillate «Mouro» by flavor compounds and mineral analysis / H. E. Soufleros, S. Ageliki, S. Mygdalia, P. Natskoulis // *Journal Food Chemistry*. – 2004. – Vol. 86 (4). – P. 625 – 636
- 480.Spaho, N. Effects of distillation cut on the distribution of higher alcohols and esters in brandy produced from three plum varieties / N. Spaho, P. Dürr, S. Grba, E. Velagić-Habul // *J. Institute of Brewing & Distilling*. – 2013. – Vol. 119. – P. 48–56
- 481.Špánik, I. A Comparative Study of Various Sample Preparation Procedures for Characterization of Organic Compounds in Brandy / I. Špánik, O. Vyviurska, K. Makyšová // *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki/* – 2014. – Vol.156. – No. 4. – P. 8–28
- 482.Speranza, G. Conversion of meso-2,3-Butanediol into 2-Butanol by Lactobacilli. Stereochemical and Enzymatic Aspects / G. Speranza, S. Corti, G.Fontana, P. Manitto, A. Galli, M. Scarpellini, F. Chialva // *J. Agric. Food Chem.* – 1997. –Vol. 45 (9). – P. 3476–3480
- 483.Speranza, G. Evidence for enantiomorph- enantiotopic group discrimination in diol dehydratase-catalyzed dehydration of meso-2,3-butanediol / G. Speranza, P. Manitto, G. Fontana, D. Monti, A. Galli // *Tetrahedron Lett.* – 1996. – Vol. 37. – P. 4247–4250
- 484.Stone J.V. Independent component analysis: an introduction // *Trends in cognitive sciences*. 2002. Vol. 6. No. 2. pp. 59-64
- 485.Stoyanova, R. Application of Principal-Component Analysis for NMR Spectral Quantitation / R. Stoyanova, A.C. Kuesel, T.R. Brown // *Journal of Magnetic Resonance, Series A*. - 1995. - Vol. 115. - No. 2. – P. 265-269
- 486.Summary of evaluations performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives: Acetaldehyde; JECFA, 2001. URL: <<http://jecfa.ilsa.org/evaluation.cfm?chemical=acetaldehyde>> (accessed 23.03.2008)
- 487.Suomalainen, H. Aroma of Beer, Wine and Distilled Alcoholic Beverages / Springer Science & Business Media, 31 мая 1983 г. - Всего страниц: 424; URL: http://books.google.ru/books/about/Aroma_of_Beer_Wine_and_Distilled_Alcohol.html?id=allg4XxlOM4C&redir_esc=y
- 488.Szymczycha-Madeja, A. Advances in assessing the elemental composition of distilled spirits using atomic spectrometry/ A. Szymczycha-Madeja, M. Welna, P. Jamroz, A. Lesniewicz, P. Pohl // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2015. – Vol. 64. – P. 127–135

489. Tesevic, V. Volatile Components from Old Plum Brandies / V. Tesevic, N. Nikicevic, A. Jovanovic, D. Djokovic et al // *Food Technol. Biotechnol.* – 2005. – Vol. 43 (4). – P. 367–372
490. Tóthová, J. Characterization and Classification of Distilled Drinks Using Total Luminescence and Synchronous Fluorescence Spectroscopy / J. Tóthová, L. Žiak, J. Sádecká // *Acta Chimica Slovaca*, 2008. – Vol. 1, – No. 1. – P. 265–275
491. Tsakiris, A. Grape brandy production, composition and sensory evaluation / A. Tsakiris, S. Kallithraka, Y. Kourkoutas // *J. Sci. Food Agric.* – 2014. – Vol. 94. – P. 404–414
492. Usseglio-Tomasset, L. Der α -Phenyl-äthylalkohol in Weinen / L. Usseglio-Tomasset // *Riv. Viticolt.* – 1967. – Vol. 20. – P. 10–19
493. Van der Schee, H. A. A case of cognac adulteration / H. A. van der Schee, W. B. H. Kennedy, J.-P. Bouwknecht, R. Hittenhausen-Gelderblom // *Z. Lebensm. Untersuch. und Forsch.* – 1989. – Vol. 188. – No. 1. – P. 11–15
494. Van Jaarsveld, F.P. Rapid Induction of Ageing Character in Brandy Products – Part II. Influence of Type of Oak / F.P. van Jaarsveld, S. Hattingh and P. Minnaar // *S. Afr. J. Enol. Vitic.* – 2009. – Vol. 30. – No. 1; URI: <http://hdl.handle.net/10019.1/8427>
495. Velikonja, S. Comparison of gas chromatographic and spectrophotometric techniques for the determination of formaldehyde in water / S. Velikonja, I. Jarc, L. Zupancic-Kralj, J. Marsel // *Journal of Chromatography A.* – 1995. – Vol. 704. – P. 449–454
496. Verona, O. *Microbiologia applicata all'industria enologica* / O. Verona, G. Florenzano. - Edizioni Agricole, Bologna, 1955. - 191 p.
497. Versini, G. Analytical and statistical characterization of grappa from different Italian region / G. Versini, A. Monetti et al // In: Bertrand A. (ed.), *Proceedings ISymposium International sur les Eaux-de-vie Traditionnelles d'Origine Viticole*. Paris, France: Lavoisier, 1990. – P. 137–150
498. Versini, G. Characterization of apple distillates from native varieties of Sardinia island and comparison with other Italian products / G. Versini, A. Monetti et al // *Food Chem.* – 2009. – Vol. 113. – P. 1176–1183
499. Vichi, S. Analysis of volatile thiols in alcoholic beverages by simultaneous derivatization/extraction and liquid chromatography-high resolution mass spectrometry / S. Vichi, N. Cortés-Francisco, J. Caixach // *Food Chemistry.* – 2015. – Vol. 175. – P. 401–408
500. Villalon, M.M. Études des constituants des rhums par chromatographie en phase gazeuse: contrôle de qualité / M.M. Villalon, H. García-López, M.C. Martínez-Lopez // *Analysis.* – 1988. – Vol. 16. – P. 341–345
501. Villalón, M. High-performance liquid chromatography of furanic compounds in commercial brandies and caramels / M. Villalon [and etc] // *J. Liq. Chromat.* – 1992. – Vol. 15. – P. 513–524
502. Viriot, C. Ellagitannins and lignins in aging of spirits in oak barrels / C. Viriot, A. Scalbert, C. Lapiere, M. Moutounet // *J. Agr. Food Chem.* - 1993. – Vol. 41. - P. 1872–1879
503. Vivas, N. Techniques de contrôle et d'évaluation de la qualité des tanins œnologiques / N. Vivas, S. Chauvet, P. Sudraud, Y. Glories // *Ann. Fals. Exp. Chim.* – 1993. – Vol. 919. – P. 215–222
504. Wardencki, W. Evaluation of headspace SPME for the analysis of volatile carbonyl compound in spirits and alcoholic beverages / W. Wardencki // *Journal of Chromatography A.* – 2003. – Vol. 984. – P. 89–96
505. Winterová, R. Assessment of the Authenticity of Fruit Spirits by Gas Chromatography and Stable Isotope Ratio Analyses / R. Winterová, R. Mikulíková, J. Mazáč, P. Havelec // *Czech J. Food Sci.* – 2008. – Vol. 26. – No. 5. – P. 368–375

- 506.Xia, Y.-N. Analysis of Volatile Flavor Compounds of Jujube Brandy by GC-MS and GC-O Combined with SPME / Y.-N. Xia, Y. Ma, J. Sun, Y. Shu, J. Wang // *Advance Journal of Food Science and Technology*. – 2015. – Vol. 9(6). – P. 398-405
- 507.Yucesoy, D. Authentication of a Turkish traditional aniseed flavoured distilled spirit, raki / D. Yucesoy, B. Ozen // *Food Chemistry*. – 2013. – Vol. 141. – P. 1461–1465
- 508.Zhang, A. Analysis of low molecular weight organic acids in several complex liquid biological systems via HPLC with switching detection wavelength / A. Zhang, Y.L. Fang, J. F. Meng, et al. // *Journal of Food Composition and Analysis*. – 2011. – Vol. 24. – P. 449–455
- 509.Zhao, Y. Extraction, preparation and identification of volatile compounds in Changyu XO Brandy / Y. Zhao, J. Li, H. Duan, W. Fan, G. Zhao // *Chinese Journal of Chromatography*. – 2008. – Vol. 26, Issue 2. – P. 212-222
- 510.Zhu, S. Characterization of flavor compounds in Chinese liquor Moutai by comprehensive twodimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry / S. Zhu, X. Lu, K. Ji, K. Guo, Y. Li, C. Wu and G. Xu // *Anal. Chim. Acta* . – 2007. – Vol. 597(2). – P. 340-348
- 511.Ziyatdinova, G. Coulometric titration with electrogenerated oxidants as a tool for evaluation of cognac and brandy antioxidant properties / G. Ziyatdinova, I. Salikhova, H. Budnikov // *Food Chemistry*. – 2014. – Vol. 150. – P. 80–86

Приложение А
(справочное)

ПОРЯДОК
экспериментально-расчетного оценивания
характеристик погрешности методик измерений

Оценивание показателей точности, правильности и прецизионности методик проводили с помощью соответствующих образцов для оценивания (далее - ОО), в качестве которых были использованы аттестованные смеси определяемых компонентов.

В целях обеспечения условий воспроизводимости получали 6 серий результатов анализа каждого ОО, каждая серия состояла из 5 результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости. С учетом ГОСТ Р ИСО 5725-2 получение результатов анализа организовывали с соблюдением следующих требований:

1) средства измерений указанные в документе на методику анализа, поверены;

2) каждая группа из 5 результатов единичного анализа была получена при соблюдении условий повторяемости, то есть в пределах короткого интервала времени и одним и тем же оператором с использованием одних и тех же средств измерений;

3) единичные анализы выполнялись в соответствии с процедурой, описанной в соответствующей методике анализа, независимым образом, так если бы это были 5 результатов единичного анализа различных проб.

Оценка показателя повторяемости методики анализа. Находили среднее арифметическое X_{ml} и выборочную дисперсию S^2_{ml} результатов единичного анализа содержания определяемых компонентов в m -ом ОО, полученных в условиях повторяемости (Формулы 1,2):

$$X_{ml} = \frac{\sum_{i=1}^N X_{mli}}{N}, \quad (\text{A1})$$

$$S_{ml}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{mli} - X_{ml})^2}{N-1}, \quad (\text{A2})$$

$$m=1, \dots, M; l=1, \dots, L.$$

На основе полученных значений выборочных дисперсий $S_{ml}^2, \dots, S_{mL}^2$ в m -ом ОО проверяли гипотезу о равенстве генеральных дисперсий, используя критерий Кохрена. Значение критерия Кохрена $G_{m(\max)}$ рассчитывали по формуле 3:

$$G_{m(\max)} = \frac{(S_{ml}^2)_{\max}}{\sum_{l=1}^L S_{ml}^2}, \quad (\text{A3})$$

и сравнивали его с табличным значением этого критерия $G_{\text{табл}}$ для числа степеней свободы $\nu = N - 1$, соответствующего максимальной дисперсии, и $f = L$, соответствующего числу суммируемых дисперсий, и принятой доверительной вероятности $P=0,95$.

Если $G_{m(\max)} > G_{\text{табл}}$, то соответствующее $(S_{ml}^2)_{\max}$ из дальнейших расчетов исключали и процедуру повторяли до следующего по величине S_{ml}^2 и так далее до тех пор, пока $G_{m(\max)}$ не станет меньше либо равно $G_{\text{табл}}$.

Не исключённые из расчетов S_{ml}^2 считали однородными, по ним оценивали средние квадратические отклонения (далее-СКО), характеризующие повторяемость результатов единичного анализа (параллельных определений), полученных для содержания, соответствующего содержанию определяемых компонентов в m -ом ОО. Эти СКО- S_{rm} рассчитывали по формуле 4:

$$S_m = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L S_{ml}^2}{L}}, \quad (\text{A4})$$

где в числе слагаемых нет отброшенных значений.

Показатель повторяемости методики анализа в виде СКО - σ_{rm} для содержания, соответствующего содержанию определяемых компонентов в m -ом ОО, устанавливали, принимая равным S_m :

$$\sigma_{rm} \approx S_m,$$

Показатель повторяемости методики анализа в виде предела повторяемости r_{nm} для содержания, соответствующего содержанию определяемых компонентов в m -ом ОО, рассчитывали по формуле 5:

$$r_{nm} = Q(P;n) \cdot \sigma_{rm}, \quad (\text{A5})$$

где n - число параллельных определений, предусмотренных методикой анализа для получения результата анализа.

При $n=2$, $P=0,95$ $Q(P;n)=2,77$.

Оценка показателя воспроизводимости. Рассчитывали выборочное СКО результатов анализа m -го ОО, полученных в условиях воспроизводимости - S_{Rm} по формуле 6:

$$S_{Rm} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{L-1} + \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{N}\right) S_m^2}, \quad (\text{A6})$$

$m=1, \dots, M$.

где X_m - общее среднее арифметическое результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости.

X_m рассчитывали по формуле 7:

$$X_m = \frac{\sum_{l=1}^L X_{ml}}{L} \quad (\text{A7})$$

Показатель воспроизводимости методики анализа в виде среднего квадратичного отклонения σ_{Rm} для содержания, соответствующего содержанию определяемых компонентов в m -ом ОО, устанавливали, принимая равным S_{Rm} :

$$\sigma_{Rm} \approx S_{Rm}$$

Показатель воспроизводимости в виде предела воспроизводимости R_m для содержания, соответствующего содержанию определяемых компонентов в m -ом ОО, рассчитывали по формуле 8:

$$R_m = Q(P,2) \cdot \sigma_{Rm} \quad (\text{A8})$$

где $Q(P,2)=2,77$ при $P=0,95$.

Оценивание показателя правильности методики анализа. Рассчитывали оценку математического ожидания систематической погрешности методики анализа Θ_m как разность между средним значением результата анализа X_m и аттестованным значением m -го ОО – C_m (Формула 9):

$$\Theta_m = X_m - C_m, \quad (\text{A9})$$

$$m=1, \dots, M.$$

Проверяли значимость вычисленных значений Θ_m по критерию Стьюдента. Для этого рассчитывали значение t -критерия для m -го ОО – t_m (Формула 10):

$$t_m = \frac{|\Theta_m|}{\sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{om}^2}{3}}}, \quad (\text{A10})$$

где $S_m^2 = \frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{L-1}$ – дисперсия, характеризующая разброс средних

арифметических значений результатов единичного анализа X_{ml} относительно среднего значения результатов анализа X_m ;

Δ_{om} – погрешность аттестованного значения m -го ОО.

Полученное значение t_m сравнивали с $t_{табл}$ при числе степеней свободы $f=L-1$ для доверительной вероятности $P=0,95$ (Значения $t_{табл}$ приведены в РМГ 61-2003, Приложении Е, таблица Е.2). Если $t_m \leq t_{табл}$, то значение систематической составляющей погрешности незначимо на фоне случайного разброса, и в этом случае его принимали равным нулю ($\Theta_m=0$). Если $t_m > t_{табл}$, то оценка систематической составляющей погрешности значима на фоне случайного разброса, и для принятия решения о приемлемости методики анализа вводили еще один дополнительный критерий:

$$|\Theta_{om}| \leq \zeta \sigma_{R,m},$$

где ζ – может принимать от 0,5 до 1 в зависимости от используемых в методике анализа метода, условий, средств измерений и т.п., а также характеристик объекта анализа.

При выполнении данного критерия может быть принято решение о введении в результаты анализа, получаемые при реализации данной методики, поправки на величину Θ , то есть значение Θ , соответствующее содержанию $C - \Theta(C)$, вычитали из любого результата анализа, полученного по методике. Если данный критерий не выполняется, принимали решение о доработке методики для всех пяти ОО $t_m \leq t_{табл}$. Следовательно, оценка систематической составляющей погрешности не значима на фоне случайного разброса, и ее принимали равной нулю ($\Theta_m=0$).

Показатель правильности методики анализа (верхнюю ($\Delta_{в,m}$) и нижнюю ($\Delta_{сн,m}$) границы интервала, в которых неисключенная систематическая погрешности результатов методики анализа (для содержаний, соответствующих содержанию определяемого компонента в m -ном ОО) находится с принятой доверительной вероятностью $P=0,95$), рассчитывали по формуле 11:

$$\Delta_{св,m} = |\Delta_{сн,m}| = \Delta_{с,m} = 1,96 \cdot \sigma_{с,m} = 1,96 \sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{om}^2}{3}} \quad (A11)$$

Оценка показателя точности методики анализа (при ее реализации в лаборатории). При выполнении условия $\frac{\Delta_{с,m}}{\sigma_{Rm}} \geq 0,8$ верхнюю ($\Delta_{в,m}$) и нижнюю

($\Delta_{n,m}$) границы интервала, в которых погрешность результата анализа (для содержания, соответствующего содержанию определяемого компонента в m -ом ОО) находится с принятой вероятностью $P=0,95$, рассчитывали по формуле 12:

$$\Delta_{\delta,m} = |\Delta_{n,m}| = \Delta_m = 1,96 \cdot \sigma_m = 1,96 \sqrt{\sigma_{Rm}^2 + \sigma_{c,m}^2}, \quad (A12)$$

Анализируя полученные значения σ_{rm} , σ_{Rm} , Δ_{cm} , Δ_m для всех ОО приписывали конкретной методике измерений значения характеристик погрешности.

Приложение Б
(обязательное)

СТО 00668034-030-2011 «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания ароматических альдегидов и кислот методом капиллярного электрофореза»

**Государственное научное учреждение
«Северо-Кавказский зональный научно-
исследовательский институт
садоводства и виноградарства»
Российской академии сельскохозяйственных наук**

Стандарт СТО 00668034-30-2011
организации

Методика (метод) измерений

**Коньячные дистилляты.
Методика измерений содержания
ароматических альдегидов и кислот
методом капиллярного электрофореза**

Методика аттестована
ООО «Региональный центр
сертификации и метрологии»

Регистрационный номер в
Информационном фонде
по обеспечению единства измерений
ФР.1.31.2011.11241

Краснодар
2011

Сведения о методике (методе) измерений

Сведения о разработке

1 Разработана Государственным научным учреждением «Северо-Кавказский
полное наименование организации-разработчика
зональный научно-исследовательский институт садоводства и вино-
полное наименование организации-разработчика
градарства» Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ СКЗ
полное наименование организации-разработчика
НИИСиВ Россельхозакадемии)
полное наименование организации-разработчика
350901, г. Краснодар, ул. 40 лет Победы, д. 39
почтовый адрес организации-разработчика

Руководитель организации-разработчика: Егоров Евгений Алексеевич
Фамилия, Имя, Отчество

Сведения об аттестации

2 Аттестована ООО «Региональный центр сертификации и метрологии»
полное наименование юридического лица, аттестовавшего методику (метод) измерений
 Номер и дата выдачи аттестата аккредитации юридического лица,
 аттестовавшего методику (метод) измерений № 01.00218-2008 от 27.11.2008
г.

Свидетельство об аттестации методики измерений
№ 121-01.00218-2011 от 18.10.2011 г.

номер свидетельства и дата его оформления
400131, г. Волгоград, ул. им. Скобелева, д.5, офис № 1,
почтовый адрес юридического лица, аттестовавшего методику (метод) измерений
 тел/факс (8442)-26-49-56

Руководитель юридического лица, аттестовавшего методику (метод)
 измерений Балашов Алексей Тимофеевич
Фамилия, Имя, Отчество

3 Утверждена Приказом директора № 61 от 08.11.2011 г.
наименование, номер и дата документа, содержащего решение об утверждении методики (метода) измерений

4 Введена впервые

Сведения о регистрации

Регистрационный код методики измерений по Федеральному реестру

ФР.1.31.2011.11241

СТО 00668034-030-2011

Обозначение документа регламентирующего методику измерений

УДК 663.2.001.4:006.354

Ключевые слова: коньячный дистиллят, ароматические альдегиды, ароматические кислоты, капиллярный электрофорез, электрофореграмма, массовая концентрация

Руководители разработки:

Заведующая научным центром виноделия, доктор с.-х. наук, профессор


 подпись, дата

Т.И. Гугучкина

Исполнители:

Старший научный сотрудник научного центра виноделия, кандидат техн. наук, доцент


 подпись, дата

И.В. Оселедцева

Зав. сектором технологии вин, коньяков и вторичных продуктов брожения, кандидат техн. наук


 подпись, дата

М.В. Антоненко

Младший научный сотрудник научного центра виноделия, аспирант


 подпись, дата

К.В. Резниченко

Утверждена приказом директора
 наименование документа об утверждении методики измерений

№ 61
 номер документа

01.08.11.2011 г.
 дата принятия документа

Руководитель
 предприятия- разработчика

Директор ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии,
доктор экон. наук, член-корр. Россельхозакадемии,
профессор

М.П.

должность

28

Лист

личная подпись

Е.А. Егоров
 инициалы, фамилия

Приложение В
(обязательное)
Копия свидетельства № 121-01.00218-2011
об аттестации методики измерений



Общество с ограниченной ответственностью
«Региональный центр сертификации и метрологии»
(ООО «Региональный ЦСМ»)

Юридический адрес: 400131, г. Волгоград, ул. им. Скобелева, д.5, офис № 1, тел. 8-960-870-28-95,
тел/факс (8442)-26-59-46, ОГРН 1073444008615, ИНН / КПП 3444148607 / 344401001,
Метрологическая служба аккредитована на право аттестации методик (методов) измерений
и зарегистрирована в Реестре аккредитованных метрологических служб
юридических лиц под № 01.00218-2008

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 121-01.00218-2011
об аттестации методики (метода) измерений

Методика измерений «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания ароматических альдегидов и кислот методом капиллярного электрофореза», разработанная Государственным научным учреждением Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии)

юридический адрес: 350901, г. Краснодар, ул. 40-лет Победы, д. 39
и регламентированная в СТО 00668034-030-2011 «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания ароматических альдегидов и кислот методом капиллярного электрофореза»

(год утверждения -2011 г.; число страниц-28), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений».

Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных исследований методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в Приложении.

Дата выдачи свидетельства: 18.10.2011 г.

Генеральный директор
ООО «Региональный ЦСМ», к.т.н.
М.П.

А.Т. Балашов



**Приложение к свидетельству № 121-01.00218-2011 от 18.10.2011 г.
об аттестации методики измерений «Коньячные дистилляты. Методика
измерений содержания ароматических альдегидов и кислот методом
капиллярного электрофореза»**

1 Определяемые компоненты, диапазоны измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности методики анализа

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), $\sigma_R, \%$	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при P=0,95), $\pm\delta_c, \%$	Показатель точности* (границы относительной погрешности при P= 0,95), $\pm\delta, \%$
Синаповый альдегид, кониферилловый альдегид, сиреневый альдегид, ванилин, сиреневая кислота, ванилиновая кислота, галловая кислота				
от 0,1 до 1,0 вкл.	5	6	8	15
св. 1,0 до 200 вкл.	3	4	5	10

* - соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k=2$.

2 Определяемые компоненты, диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), г, мг/дм ³	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений), R, мг/дм ³
Синаповый альдегид, кониферилловый альдегид, сиреневый альдегид, ванилин, сиреневая кислота, ванилиновая кислота, галловая кислота		
от 0,1 до 1,0 вкл.	$0,14 \cdot \bar{X}$	$0,17 \cdot \bar{\bar{X}}$
св. 1,0 до 200 вкл.	$0,08 \cdot \bar{X}$	$0,11 \cdot \bar{\bar{X}}$

\bar{X} – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений содержания определяемого компонента в пробе коньячного дистиллята, мг/дм³;

$\bar{\bar{X}}$ - среднее арифметическое значение двух результатов измерений содержания определяемого компонента в пробе коньячного дистиллята, полученных в условиях воспроизводимости, мг/дм³.

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

-оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности результатов анализа при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

-контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрिलाбораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются во внутренних документах лаборатории.

Приложение Г
(обязательное)

Результаты межлабораторных сравнительных испытаний

стр. 1 из 1

Таблица межлабораторных сравнительных испытаний
2011 год

N п/п	Дата проведения контроля	Контрольный образец для испытания	Виды испытаний	НД на метод испытаний	Результаты испытаний		Норматив межлабораторной воспроизводимости	Фактическое расхождение	Примечание	
					ИЛ УНПК «Аналит»	Научный центр виноделия ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии				
1	07.11.2011	Спирт коньячный выдержанный, контрольная проба	Массовая концентрация ароматических альдегидов, мг/дм ³ ;	СТО 00668034-030-2011	0,9	0,8	0,1	0,1	Фактическое расхождение результатов меньше или равно нормативу воспроизводимости	
					0,4	0,5	0,1	0,1		
					2,8	3,0	0,5	0,2		
					1,2	1,3	0,2	0,1		
					1,7	1,6	0,3	0,1		
					0,3	0,3	0,1	0		
					0,7	0,6	0,1	0,1		
					7,0	6,5	1,1	0,5		

Согласовано:

Зав. научным центром виноделия

Подпись Гугучкиной Т.И. заверяю

Руководитель ИЛ УНПК «Аналит»

Т. И. Гугучкина

А.Б. Рубан

З.А. Темердашев



Зав. научным центром виноделия

Приложение Д
(обязательное)

СТО 00668034-027-2011 «Методика оценки подлинности российских
коньяков методом капиллярного электрофореза»

**Государственное научное учреждение
«Северо-Кавказский зональный научно-
исследовательский институт
садоводства и виноградарства»
Российской академии сельскохозяйственных наук**

**Стандарт
организации** **СТО 00668034-027-2011**

Методика (метод) измерений

**Методика оценки подлинности
российских коньяков методом
капиллярного электрофореза**

Методика аттестована
ООО «Региональный центр
сертификации и метрологии»

Регистрационный номер в
Информационном фонде
по обеспечению единства измерений
ФР.1.31.2011.11239

Краснодар
2011

Сведения о методике (методе) измерений

Сведения о разработке

1 Разработана Государственным научным учреждением «Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства» Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии)
полное наименование организации-разработчика
полное наименование организации-разработчика
полное наименование организации-разработчика
полное наименование организации-разработчика
 350901, г. Краснодар, ул. 40 лет Победы, д. 39
почтовый адрес организации-разработчика

Руководитель организации-разработчика: Егоров Евгений Алексеевич
Фамилия, Имя, Отчество

Сведения об аттестации

2 Аттестована ООО «Региональный центр сертификации и метрологии»
полное наименование юридического лица, аттестовавшего методику (метод) измерений
 Номер и дата выдачи аттестата аккредитации юридического лица, аттестовавшего методику (метод) измерений № 01.00218-2008 от 27.11.2008 г.

Свидетельство об аттестации методики измерений № 113-01.00218-2011 от 25.07.2011 г.

номер свидетельства и дата его оформления
 400131, г. Волгоград, ул. им. Скобелева, д. 5, офис № 1,
почтовый адрес юридического лица, аттестовавшего методику (метод) измерений
 тел/факс (8442)-26-49-56

Руководитель юридического лица, аттестовавшего методику (метод) измерений Балашов Алексей Тимофеевич
Фамилия, Имя, Отчество

3 Утверждена приказом директора № 47 от 05.09.2011 г.
наименование, номер и дата документа, содержащего решение об утверждении методики (метода) измерений

4 Введена впервые

Сведения о регистрации

Регистрационный код методики измерений по Федеральному реестру

ФР.1.31.2011.11239

СТО 00668034-027-2011

Обозначение документа регламентирующего методику измерений

УДК 663.2.001.4:006.354Ключевые слова: российский коньяк, подлинность, ароматические альдегиды, ароматические кислоты, капиллярный электрофорез, электрофореграмма

Руководители разработки:

Заведующая научным центром виноделия, доктор с.-х. наук, профессор


 31.08.2011 Т.И. Гугучкина
 подпись, дата

Исполнители:

Старший научный сотрудник научно-го центра виноделия, кандидат техн. наук, доцент


 31.08.2011 И.В. Оселедцева
 подпись, дата

Зав. сектором технологии вин, коньяков и вторичных продуктов брожения, кандидат техн. наук


 31.08.2011 М.В. Антоненко
 подпись, дата

Младший научный сотрудник научно-го центра виноделия, аспирант


 31.08.2011 К.В. Резниченко
 подпись, дата

 Утверждена приказом директора № 47 от 05.09.2011 г.
 наименование документа об утверждении методики измерений номер документа дата принятия документа

Руководитель предприятия- разработчика

Директор ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии,

должность

доктор экон. наук, профессор

должность

М.П.


 личная подпись
Е.А. Егоров

инициалы, фамилия

21
Лист

Приложение Е
(обязательное)

Копия свидетельства № 113-01.00218-2011
об аттестации методики измерений



Общество с ограниченной ответственностью
«Региональный центр сертификации и метрологии»
(ООО «Региональный ЦСМ»)

Юридический адрес: 400131, г. Волгоград, ул. им. Скобывева, д.5, офис № 1, тел. 8-960-870-28-95,
тел/факс (8442)-26-59-46, ОГРН 1073444008615, ИНН / КПП 3444148607 / 344401001,
Метрологическая служба аккредитована на право аттестации методик (методов) измерений
и зарегистрирована в Реестре аккредитованных метрологических служб
юридических лиц под № 01.00218-2008

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 113-01.00218-2011
об аттестации методики (метода) измерений

Методика оценки подлинности российских коньяков методом капиллярного электрофореза,
разработанная Государственным научным учреждением «Северо-кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства» Россельхозакадемии (ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии)
юридический адрес: 350901, г. Краснодар, ул. 40-лет Победы, д. 39
и регламентированная в СТО 00668034-027-2011 «Методика оценка подлинности российских коньяков методом капиллярного электрофореза»
(год утверждения -2011 г.; число страниц-21), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений».
Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных исследований методики измерений.
В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в Приложении.

Дата выдачи свидетельства: 25.07.2011 г.



Генеральный директор
ООО «Региональный ЦСМ», к.т.н.

А.Т. Балашов

**Приложение к свидетельству № 113-01.00218-2011 от 25.07.2011 г.
об аттестации методики измерений «Оценка подлинности российских
коньяков методом капиллярного электрофореза»**

1 Определяемые компоненты, диапазоны измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности методики анализа

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), $\sigma_R, \%$	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при P=0,95), $\pm\delta_c, \%$	Показатель точности* (границы относительной погрешности при P= 0,95), $\pm\delta, \%$
Синаповый альдегид, кониферилловый альдегид, сиреневый альдегид, ванилин				
от 0,1 до 1,0 вкл.	5	6	8	15
св. 1,0 до 200 вкл.	3	4	5	10
Сиреневая кислота, ванилиновая кислота, галловая кислота				
от 1,0 до 200 вкл.	3	4	5	10

* - соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k=2$.

2 Определяемые компоненты, диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), г, мг/дм ³	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений), R, мг/дм ³
Синаповый альдегид, кониферилловый альдегид, сиреневый альдегид, ванилин		
от 0,1 до 1,0 вкл.	$0,14 \cdot \bar{X}$	$0,17 \cdot \bar{\bar{X}}$
св. 1,0 до 200 вкл.	$0,08 \cdot \bar{X}$	$0,11 \cdot \bar{\bar{X}}$
Сиреневая кислота, ванилиновая кислота, галловая кислота		
от 1,0 до 200 вкл.	$0,08 \cdot \bar{X}$	$0,11 \cdot \bar{\bar{X}}$

\bar{X} – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений содержания определяемого компонента в пробе российского коньяка, мг/дм³;
 $\bar{\bar{X}}$ - среднее арифметическое значение двух результатов измерений содержания определяемого компонента в пробе российского коньяка, полученных в условиях воспроизводимости, мг/дм³.

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

-оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности результатов анализа при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

-контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются во внутренних документах лаборатории.

Приложение Ж
(обязательное)

СТО 00668034-031-2011 «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания дубильных веществ титриметрическим методом»

**Государственное научное учреждение
Северо-Кавказский зональный научно-
исследовательский институт
садоводства и виноградарства
Российской академии сельскохозяйственных наук**

**Стандарт
организации** СТО 00668034-031-2011

Методика (метод) измерений

**Коньячные дистилляты. Методика
измерений содержания дубильных
веществ титриметрическим методом**

Методика аттестована
ООО «Региональный центр
сертификации и метрологии»

Регистрационный номер в
Информационном фонде
по обеспечению единства измерений
ФР.1.31.2011.11237

Краснодар
2011

Сведения о методике (методе) измерений

Сведения о разработке

1 Разработана Государственным научным учреждением Северо-Кавказский
полное наименование организации-разработчика
зональный научно-исследовательский институт садоводства и вино-
полное наименование организации-разработчика
градарства Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ
полное наименование организации-разработчика
СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии)
полное наименование организации-разработчика
350901, г. Краснодар, ул. 40 лет Победы, д. 39
почтовый адрес организации-разработчика

Руководитель организации-разработчика: Егоров Евгений Алексеевич
Фамилия, Имя, Отчество

Сведения об аттестации

2 Аттестована ООО «Региональный центр сертификации и метрологии»
полное наименование юридического лица, аттестовавшего методику (метод) измерений
 Номер и дата выдачи аттестата аккредитации юридического лица,
 аттестовавшего методику (метод) измерений № 01.00218-2008 от 27.11.2008
г.

Свидетельство об аттестации методики измерений
 № 124-01.00218-2011 от 31.10.2011 г.
номер свидетельства и дата его оформления

400131, г. Волгоград, ул. им. Скобьрева, д.5, офис № 1,
почтовый адрес юридического лица, аттестовавшего методику (метод) измерений
 тел/факс (8442)-26-49-56

Руководитель юридического лица, аттестовавшего методику (метод)
 измерений Балашов Алексей Тимофеевич
Фамилия, Имя, Отчество

3 Утверждена Приказом директора № 60 от 08.11.2011 г.
наименование, номер и дата документа, содержащего решение об утверждении методики (метода) измерений

4 Введена впервые

Сведения о регистрации

Регистрационный код методики измерений по Федеральному реестру
ФР.1.31.2011.11237

СТО 00668034-031-2011

УДК 663.2.001.4:006.354

Ключевые слова: коньячный дистиллят, массовая концентрация, танин, дубильные вещества

Руководители разработки:
Заведующая научным центром виноделия, доктор с.-х. наук, профессор


_____ Т.И. Гугучкина
подпись, дата

Исполнители:
Старший научный сотрудник научного центра виноделия,
кандидат техн. наук, доцент


_____ И.В. Оселедцева
подпись, дата

Младший научный сотрудник научного центра виноделия, аспирант


_____ К.В. Резниченко
подпись, дата

Старший научный сотрудник научного центра виноделия,
кандидат техн. наук


_____ М.Г. Марковский
подпись, дата

Утверждена приказом директора _____ № 60 _____ от 08.11.2011 г.
наименование документа об утверждении методик измерений номер документа дата принятия документа

Руководитель
предприятия- разработчика

Директор ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии,
доктор экон. наук, член-корр. Россельхозакадемии,
профессор



М.П.

15

Лист

должность

личная подпись

Е.А. Егоров
инициалы, фамилия

Приложение И
(обязательное)
Копия свидетельства № 124-01.00218-2011
об аттестации методики измерений



Общество с ограниченной ответственностью
«Региональный центр сертификации и метрологии»
(ООО «Региональный ЦСМ»)

Юридический адрес: 400131, г. Волгоград, ул. им. Скворцова, д.5, офис № 1, тел. 8-960-870-28-95,
тел/факс (8442)-26-59-46, ОГРН 1073444008615, ИНН / КПП 3444148607 / 344401001,
Метрологическая служба аккредитована на право аттестации методик (методов) измерений
и зарегистрирована в Реестре аккредитованных метрологических служб
юридических лиц под № 01.00218-2008

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 124-01.00218-2011
об аттестации методики (метода) измерений

Методика измерений «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания дубильных веществ титриметрическим методом», разработанная Государственным научным учреждением Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии) юридический адрес: 350901, г. Краснодар, ул. 40-лет Победы, д. 39 и регламентированная в СТО 00668034-031-2011 «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания дубильных веществ титриметрическим методом» (год утверждения - 2011 г.; число страниц-15), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений». Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных исследований методики измерений. В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в Приложении.

Дата выдачи свидетельства: 31.10.2011 г.

Генеральный директор
ООО «Региональный ЦСМ», к.т.н.
М.П.



 А.Т. Балашов

**Приложение к свидетельству № 124-01.00218-2011 от 31.10.2011 г.
об аттестации методики измерений «Коньячные дистилляты. Методика
измерений содержания дубильных веществ титриметрическим методом»**

1 Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности методики анализа

Диапазон измерений, г/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R, \%$	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при P=0,95), $\pm\delta_c, \%$	Показатель точности* (границы относительной погрешности при P= 0,95), $\pm\delta, \%$
от 0,1 до 10 вкл.	3	6	9	15

* - соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k=2$.

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, г/дм ³	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), г, г/дм ³	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений), R, г/дм ³
от 0,1 до 10 вкл.	$0,08 \cdot \bar{X}$	$0,17 \cdot \bar{\bar{X}}$

\bar{X} – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений содержания дубильных веществ (танина) в пробе коньячного дистиллята, г/дм³;

$\bar{\bar{X}}$ - среднее арифметическое значение двух результатов измерений содержания дубильных веществ (танина) в пробе коньячного дистиллята, полученных в условиях воспроизводимости, г/дм³.

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

-контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности).

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Приложение К
(обязательное)

Результаты межлабораторных сравнительных испытаний

стр. 1 из 1

Таблица межлабораторных сравнительных испытаний
2011 год

N п/п	Дата проведения контроля	Контрольный образец для испытания	Виды испытаний	НД на метод испытаний	Результаты испытаний		Норматив межлабораторной воспроизводимости	Фактическое расхождение	Примечание
					ИЛ УНПК «Аналит»	Научный центр виноделия ГНУ СКЗНИИСиб Россельхозакадемии			
1	07.11.2011	Спирт коньячный выдержанный, контрольная проба	Массовая концентрация дубильных веществ, г/дм ³	СТО 00668034-031-2011	0,62	0,68	0,11	0,06	Фактическое расхождение результатов меньше норматива воспроизводимости

Согласовано:

Зав. научным центром виноделия

Подпись Гугучкиной Т.И. заверяю

Руководитель ИЛ УНПК «Аналит»



Т. И. Гугучкина

А.Б. Рубан

З.А. Темердашев

Приложение Л
(обязательное)

СТО 00668034-032-2011 «Коньячные дистилляты. Методика определения качественного и количественного состава легколетучей фракции ароматических компонентов газохроматографическим методом»

**Государственное научное учреждение
Северо-Кавказский зональный научно-
исследовательский институт
садоводства и виноградарства
Российской академии сельскохозяйственных наук**

Стандарт организации **СТО 00668034-032-2011**

Методика (метод) измерений

**Коньячные дистилляты. Методика
определения качественного и
количественного состава
легколетучей фракции
ароматических компонентов
газохроматографическим методом**

Методика аттестована
ООО «Региональный центр
сертификации и метрологии»

Регистрационный номер в
Информационном фонде
по обеспечению единства измерений
ФР.1.31.2011.11238

Краснодар
2011

Сведения о методике (методе) измерений

Сведения о разработке

1 Разработана Государственным научным учреждением Северо-Кавказский
наименование заказчика
зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарст-
наименование заказчика
ва Россельхозакадемии (ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии)
наименование заказчика

Исполнитель ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии
полное наименование организации-разработчика
350901, г. Краснодар, ул. 40-лет Победы, д. 39
почтовый адрес организации-разработчика

Руководитель организации-разработчика: Егоров Евгений Алексеевич
Фамилия, Имя, Отчество

Сведения об аттестации

2 Аттестована ООО «Региональный центр сертификации и метрологии»
полное наименование юридического лица, аттестовавшего методику (метод) измерений
 Номер и дата выдачи аттестата аккредитации юридического лица, аттесто-
 вавшего методику (метод) измерений № 01.00218-2008 от 27.11.2008 г.

Свидетельство об аттестации методики измерений
№ 125-01.00218-2011 от 08.11.2011 г.

номер свидетельства и дата его оформления
400131, г. Волгоград, ул. им. Скобелева, д.5, офис № 1,
почтовый адрес юридического лица, аттестовавшего методику (метод) измерений
 тел/факс (8442)-26-49-56

Руководитель юридического лица, аттестовавшего методику (метод)
 измерений Балашов Алексей Тимофеевич
Фамилия, Имя, Отчество

3 Утверждена Приказом директора № 62 от 14.11.2011 г.
наименование, номер и дата документа, содержащего решение об утверждении методики (метода) измерений

4 Введена впервые

Сведения о регистрации

Регистрационный код методики измерений по Федеральному реестру
ФР.1.31.2011.11238

УДК 663.2.001.4:006.354СТО 00668034-032-2011

Обозначение документа регламентирующего методику измерений

Ключевые слова: диэтиловый (этиловый) эфир, уксусный альдегид (ацетальдегид), ацетон, фурфурол, 2-бутанон, бензальдегид, кротоновый альдегид, диацетил, метилацетат, этилацетат, изобутилацетат, этилбутират, этилацеталь (ацеталь), этиллактат, этилкаприлат; метанол, 2-пропанол, 2-бутанол, 1-пропанол, изобутанол, 1-бутанол, изоамиловый спирт, 1-амиловый (пентанол) спирт, 1-гексанол, бензиловый спирт, 2-фенилэтанол, 1,2-пропиленгликоль, кислоты уксусная, пропионовая, изомасляная, масляная, изовалериановая, валериановая, хроматограмма

Руководитель разработки:
Заведующая научным центром виноделия, доктор с.-х. наук, профессор


_____ Т.И. Гугучкина
подпись, дата

Исполнители:
Ведущий научный сотрудник научного центра виноделия, доктор техн. наук, профессор
Зав. проблемно-исследовательской лабораторией, кандидат техн. наук


_____ Н.М. Агеева
подпись, дата


_____ Ю.Ф. Якуба
подпись, дата

Научный сотрудник научного центра виноделия, кандидат техн. наук
Старший научный сотрудник научного центра виноделия, кандидат техн. наук, доцент


_____ М.Г. Марковский
подпись, дата


_____ И.В. Оселедцева
подпись, дата

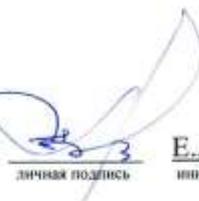
Утверждена приказом директора № 62 от 14.11.2011 г.
наименование документа об утверждении методики измерений номер документа дата принятия документа

Руководитель
предприятия-разработчика



Директор ФГБУН СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии,
доктор экон. наук, член-корр. Россельхозакадемии,
профессор
М.И. _____

должность


_____ Е.А. Еролов
личная подпись инициалы, фамилия

Настоящая методика измерений не может быть полностью или частично воспроизведена, тиражирована и распространена без разрешения ФГБУН СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии

Приложение М
(обязательное)

Копия свидетельства № 125-01.00218-2011
об аттестации методики измерений



Общество с ограниченной ответственностью
«Региональный центр сертификации и метрологии»
(ООО «Региональный ЦСМ»)

Юридический адрес: 400131, г. Волгоград, ул. им. Скобелева, д.5, офис № 1, тел. 8-960-870-28-95,
тел/факс (8442)-26-59-46, ОГРН 1073444008615, ИНН / КПП 3444148607 / 344401001,
Метрологическая служба аккредитована на право аттестации методик (методов) измерений
и зарегистрирована в Реестре аккредитованных метрологических служб
юридических лиц под № 01.00218-2008

С В И Д Е Т Е Л Ь С Т В О № 125-01.00218-2011
об аттестации методики (метода) измерений

Методика измерений «Коньячные дистилляты. Методика определения качественного и количественного состава легколетучей фракции ароматических компонентов газохроматографическим методом», разработанная Государственным научным учреждением Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии)

юридический адрес: 350901, г. Краснодар, ул. 40-лет Победы, д. 39 и регламентированная в СТО 00668034-032-2011 «Коньячные дистилляты. Методика определения качественного и количественного состава легколетучей фракции ароматических компонентов газохроматографическим методом» (год утверждения -2011 г.; число страниц-27), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений».

Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных исследований методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в Приложении.

Дата выдачи свидетельства: 08.11.2011 г.

Генеральный директор
ООО «Региональный ЦСМ», к.т.н.
М.П.



А.Т. Балашов

**Приложение к свидетельству № 125-01.00218-2011 от 08.11.2011 г.
об аттестации методики измерений «Коньячные дистилляты. Методика
определения качественного и количественного состава легколетучей фракции
ароматических компонентов газохроматографическим методом»**

1 Определяемые вещества, диапазоны измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности методики анализа

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), $\sigma_R, \%$	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при $P=0,95$), $\pm\delta_c, \%$	Показатель точности* (границы относительной погрешности при $P= 0,95$), $\pm\delta, \%$
Альдегиды и кетоны - уксусный альдегид, фурфурол, бензальдегид, кротоновый альдегид, ацетон, 2-бутанон, диацетил				
от 1,0 до 10 вкл.	6	7	12	18
св. 10 до 1000 вкл.	3	4	10	12
Спирты - метанол, 2-пропанол, 1-пропанол, 2-бутанол, 1-бутанол, изобутанол, изоамиловый спирт, н-амиловый спирт, 1-гексанол, бензиловый спирт, 2-фенилэтанол, 1,2-пропиленгликоль				
от 1,0 до 10 вкл.	6	7	12	18
св. 10 до 1000 вкл.	3	4	10	12
Сложные и простые эфиры - диэтиловый эфир, метилацетат, этилацетат, изобутилацетат, этилбутират, этиллактат, этилкаприлат, этилацеталь				
от 1,0 до 1000 вкл.	6	7	12	18
Летучие кислоты - уксусная, пропионовая, изомасляная, масляная, изовалериановая, валериановая				
от 1,0 до 1000 вкл.	6	7	12	18

*- соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k=2$.

2 Определяемые вещества, диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), г, мг/дм ³	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений), R, мг/дм ³
Альдегиды и кетоны - уксусный альдегид, фурфурол, бензальдегид, кротоновый альдегид, ацетон, 2-бутанон, диацетил		
от 1,0 до 10 вкл.	$0,17 \cdot \bar{X}$	$0,19 \cdot \bar{\bar{X}}$
св. 10 до 1000 вкл.	$0,08 \cdot \bar{X}$	$0,11 \cdot \bar{\bar{X}}$
Спирты - метанол, 2-пропанол, 1-пропанол, 2-бутанол, 1-бутанол, изобутанол, изоамиловый спирт, n-амиловый спирт, 1-гексанол, бензиловый спирт, 2-фенилэтанол, 1,2-пропиленгликоль		
от 1,0 до 10 вкл.	$0,17 \cdot \bar{X}$	$0,19 \cdot \bar{\bar{X}}$
св. 10 до 1000 вкл.	$0,08 \cdot \bar{X}$	$0,11 \cdot \bar{\bar{X}}$
Сложные и простые эфиры - метилацетат, этилацетат, изобутилацетат, этилбутират, этиллактат, этилкаприлат, этилацеталь		
от 1,0 до 1000 вкл.	$0,17 \cdot \bar{X}$	$0,19 \cdot \bar{\bar{X}}$
Летучие кислоты - уксусная, пропионовая, изомасляная, масляная, изовалериановая, валериановая		
от 1,0 до 1000 вкл.	$0,17 \cdot \bar{X}$	$0,19 \cdot \bar{\bar{X}}$

\bar{X} – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений содержания ароматического компонента легколетучей фракции в пробе коньячного дистиллята, мг/дм³;

$\bar{\bar{X}}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений содержания ароматического компонента легколетучей фракции в пробе коньячного дистиллята, полученных в условиях воспроизводимости, г/дм³.

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

-контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности).

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Приложение Н
(обязательное)

Материалы межлабораторных сравнительных испытаний

стр. 1 из 2

Таблица межлабораторных сравнительных испытаний
2011 год

N п/п	Дата проведения контроля	Контрольный образец для испытания	Виды испытаний	ИД на метод испытаний	Результаты испытаний		Норматив межлабораторной воспроизводимости	Фактическое расхождение	Примечание
					ИЛ УНИК «Аладит»	ИЛ переработки винограда ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхоз-академии			
1	2 07.11.2011	3 Спирт коньячный выдержанный, контрольная проба	4 Массовая концентрация карбонильных соединений (альдегидов и кетонов), мг/дм ³ ; уксусный альдегид фурфурол Массовая концентрация спиртов, мг/дм ³ метанол 2-пропанол 1-пропанол 2-бутанол 1-бутанол изобутанол 1-гексанол изоамиловый спирт Массовая концентрация сложных и простых эфиров, мг/дм ³ : этилацетат этилacetаль этилcapилат	5 СТО 00668034-032-2011	6 117 7,0	7 126 7,3	8 13 1,4	9 9 0,3	10 Фактическое расхождение результатов меньше норматива воспроизводимости
					240	259	27	19	
					3,0	3,2	0,3	0,2	
					198	184	21	15	
					18	19	2	1	
					18	17	2	1	
					307	296	33	11	
					58	54	6	4	
					1034	1138	116	104	
					850	798	91	52	
					28	26	3	2	
					4,1	3,9	0,4	0,2	

стр. 2 из 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
			Массовая концентрация летучих кислот, мг/дм ³ : уксусная		39	37	4	2	Фактическое расхождение результатов меньше норматива востребованности
			масляная		3,6	3,4	0,7	0,2	
			изовалериановая		1,7	1,5	0,3	0,2	

Согласовано:

Зав. научным центром виноделия

Подпись Гугучкиной Т.И. заверяю

Руководитель ИЛ УНПК «Аналит»

Т. И. Гугучкина

А.Б. Рубан

А.А. Темердашев

Приложение П
(обязательное)

Профили оттенков цвета коньяков и коньячных дистиллятов

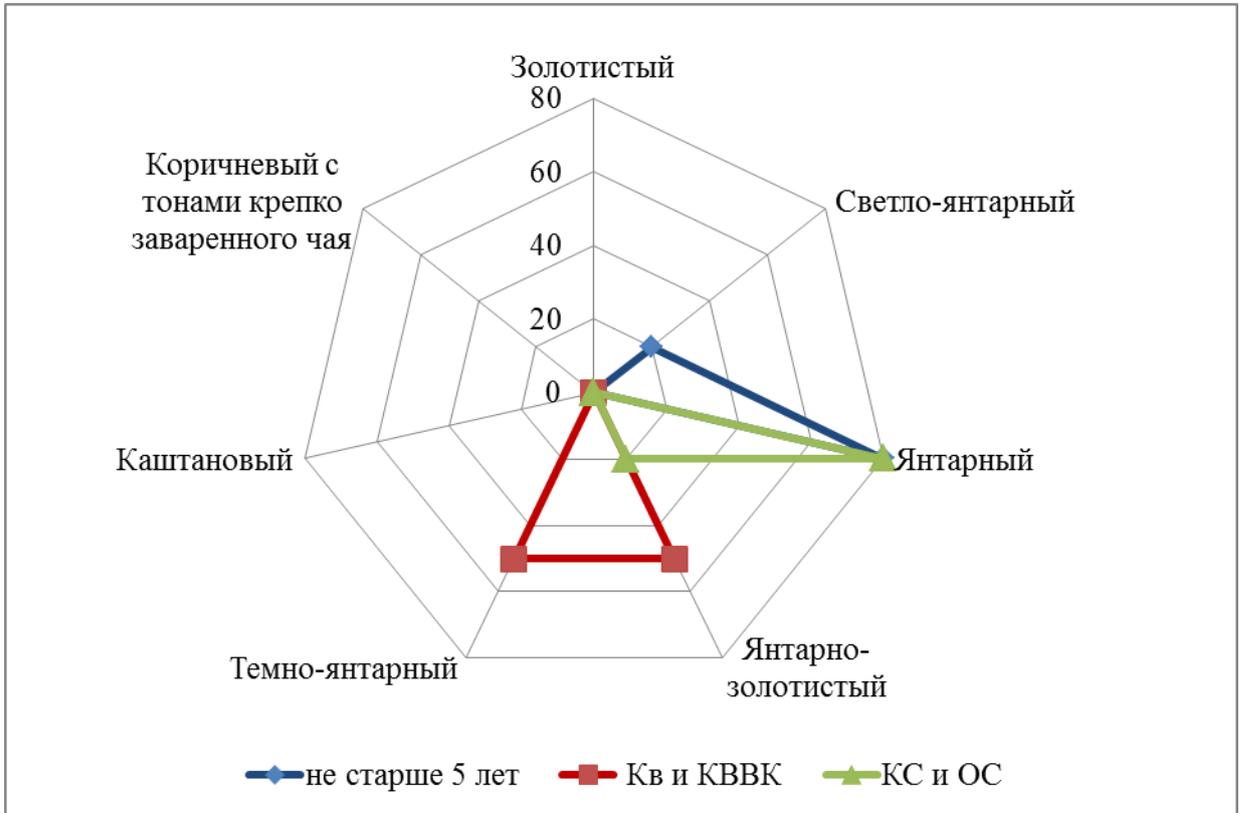


Рисунок П1 - Профиль цвета коньяков ООО "Коньячный завод "Темрюк"

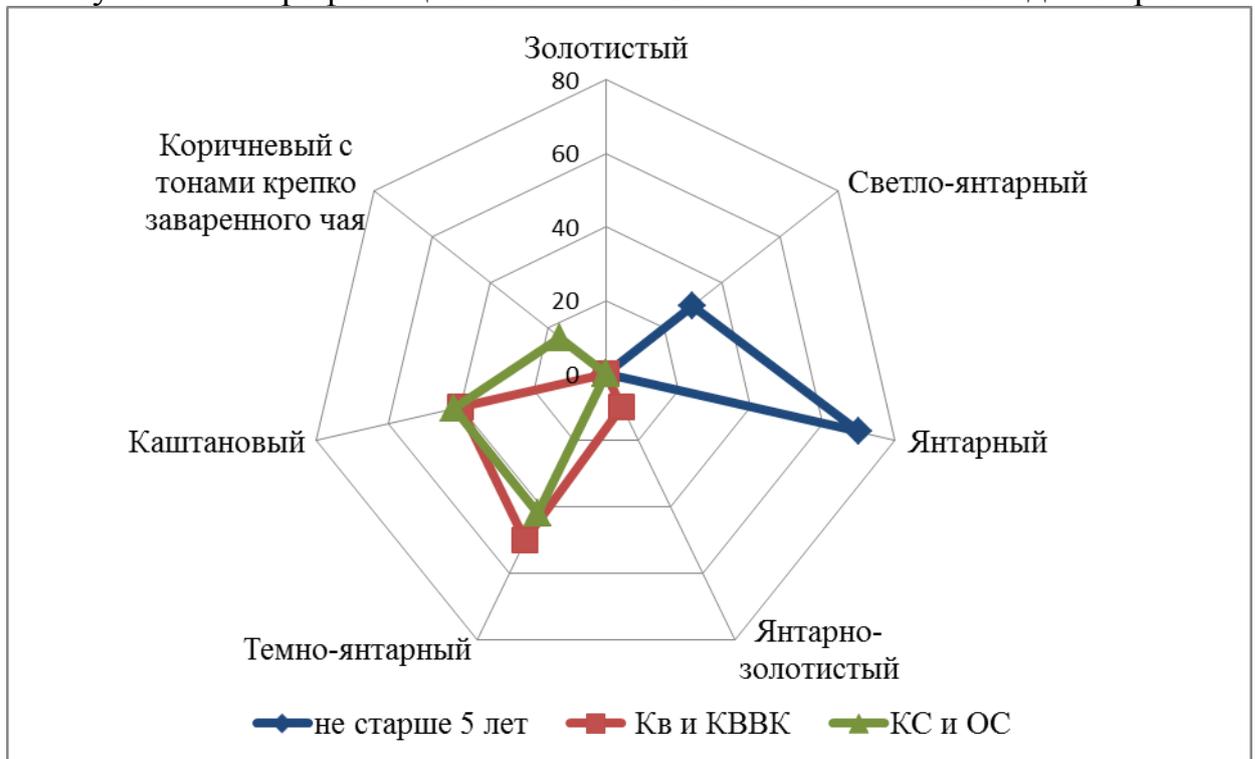


Рисунок П2 - Профиль цвета коньяков
АО (ГУП) "Дербентский коньячный комбинат"

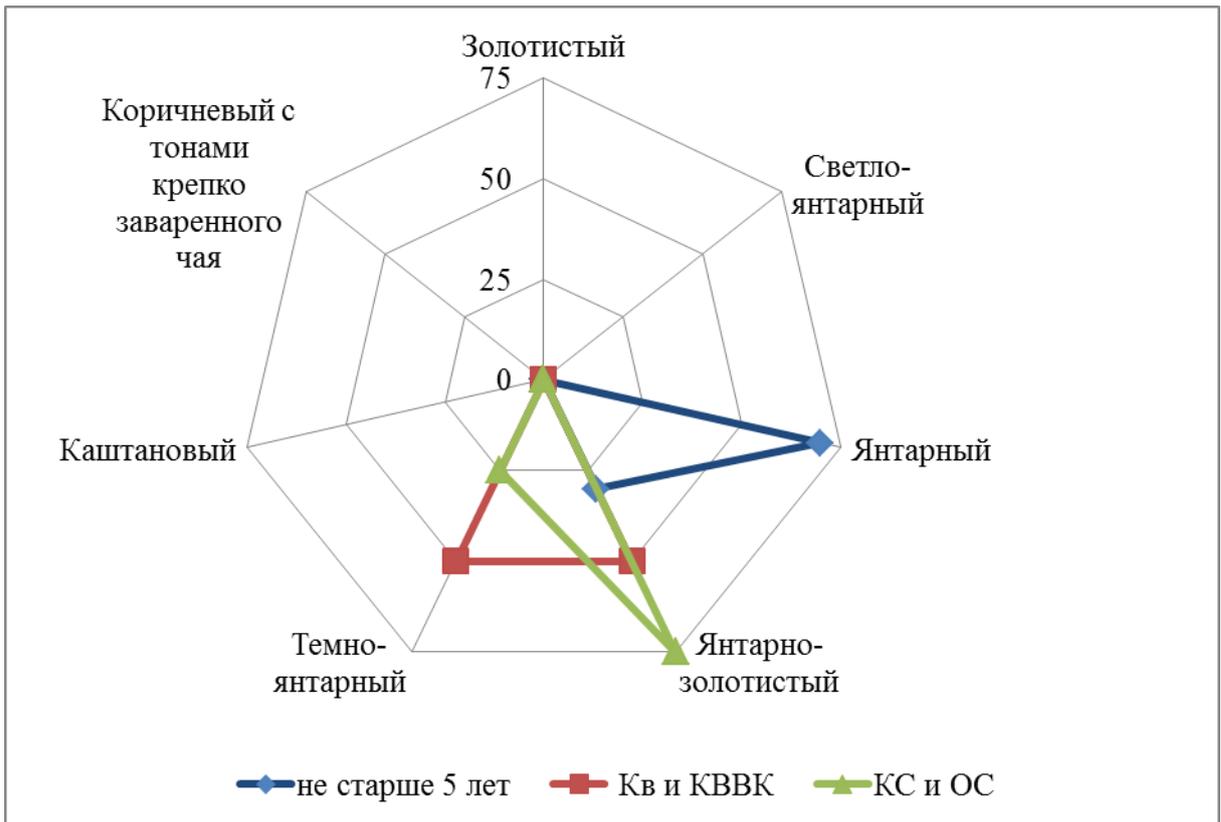


Рисунок ПЗ - Профиль цвета коньяков ЗАО «Прасковейское»

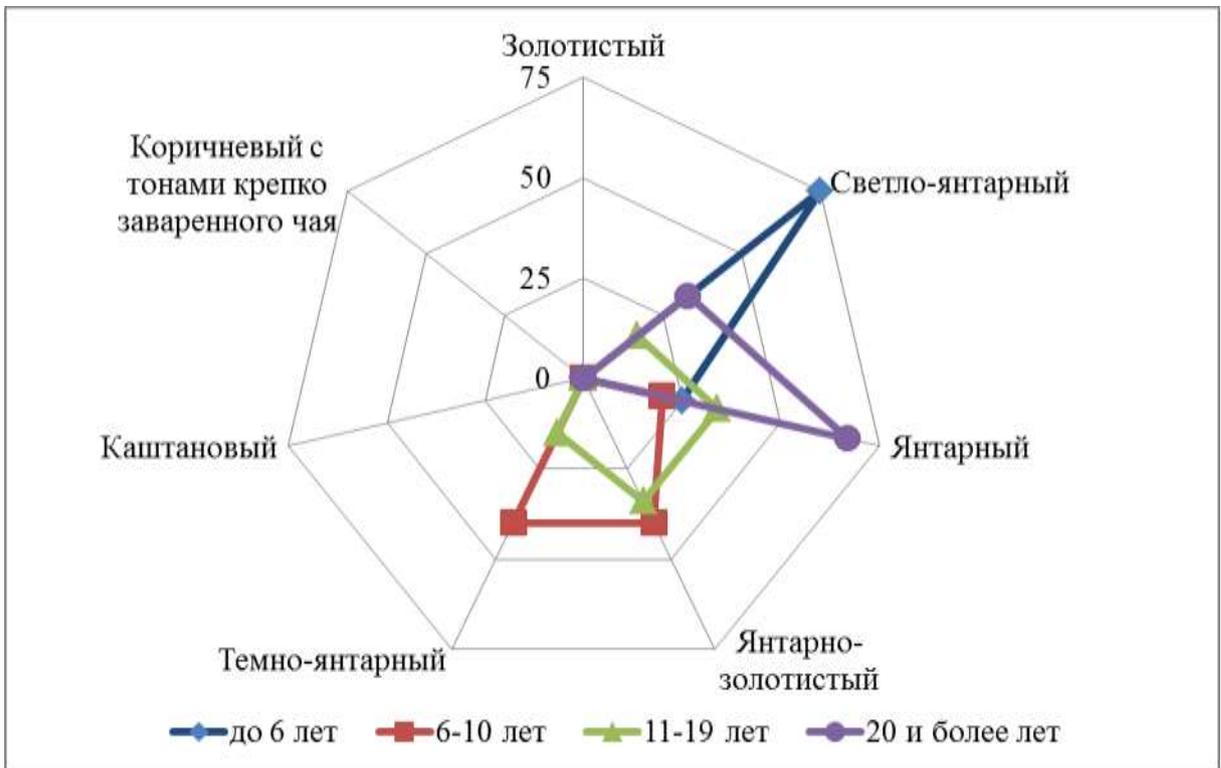


Рисунок П4 - Профиль цвета коньячных дистиллятов АО (ГУП) "Дербентский коньячный комбинат"

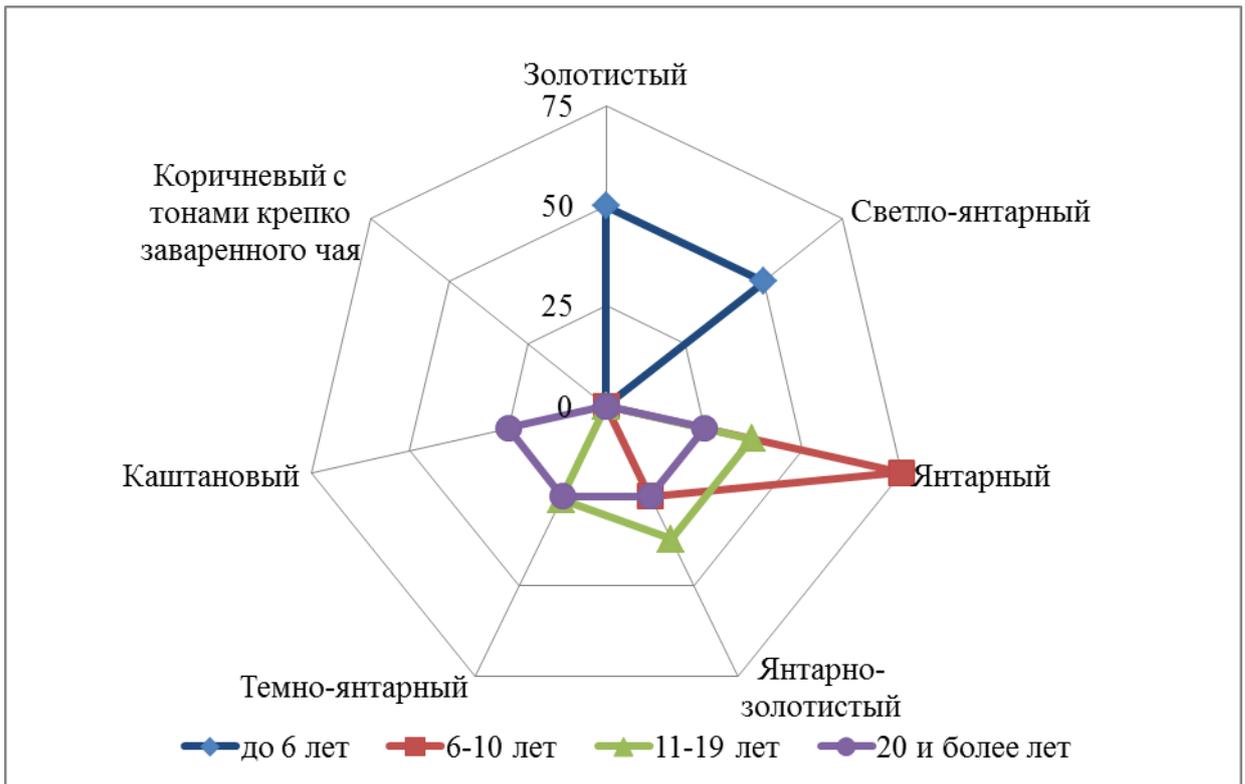


Рисунок П5 - Профиль цвета коньячных дистиллятов ЗАО "Прасковейское"

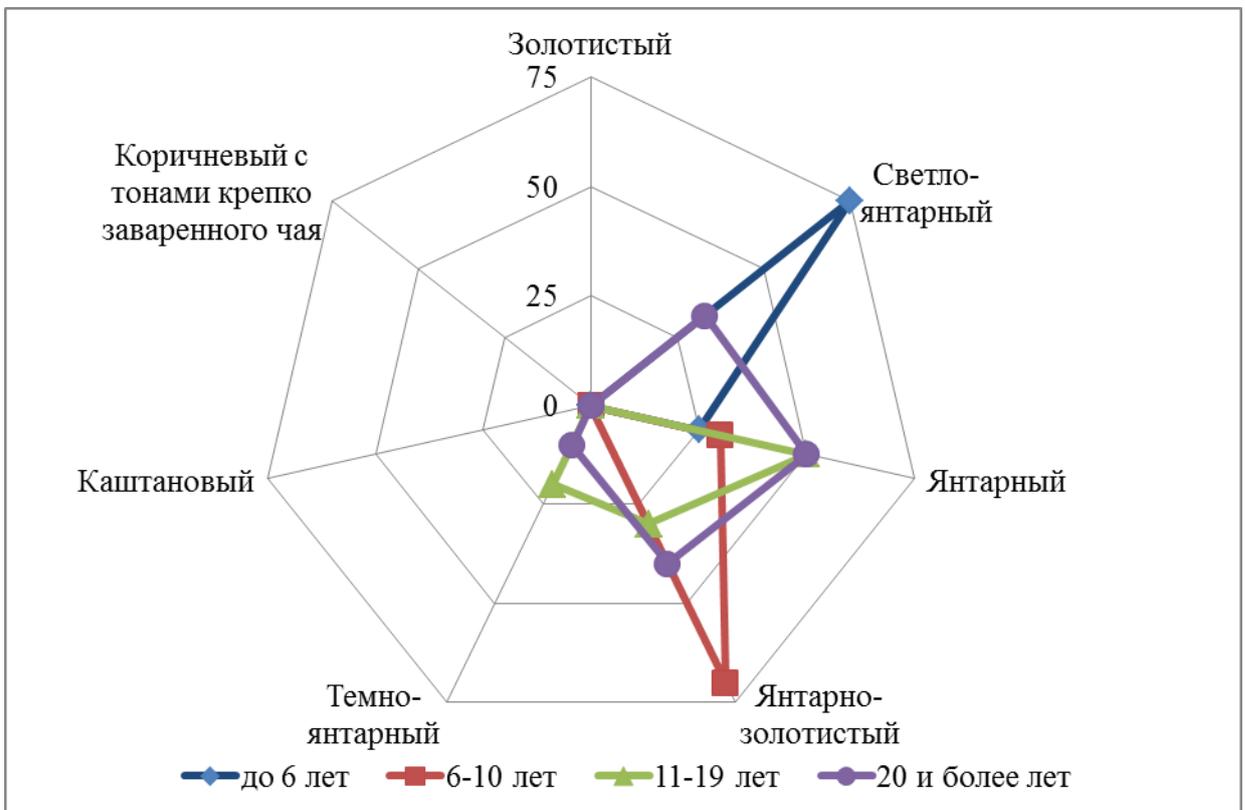


Рисунок П6 - Профиль цвета коньячных дистиллятов ЗАО "Новокубанское"

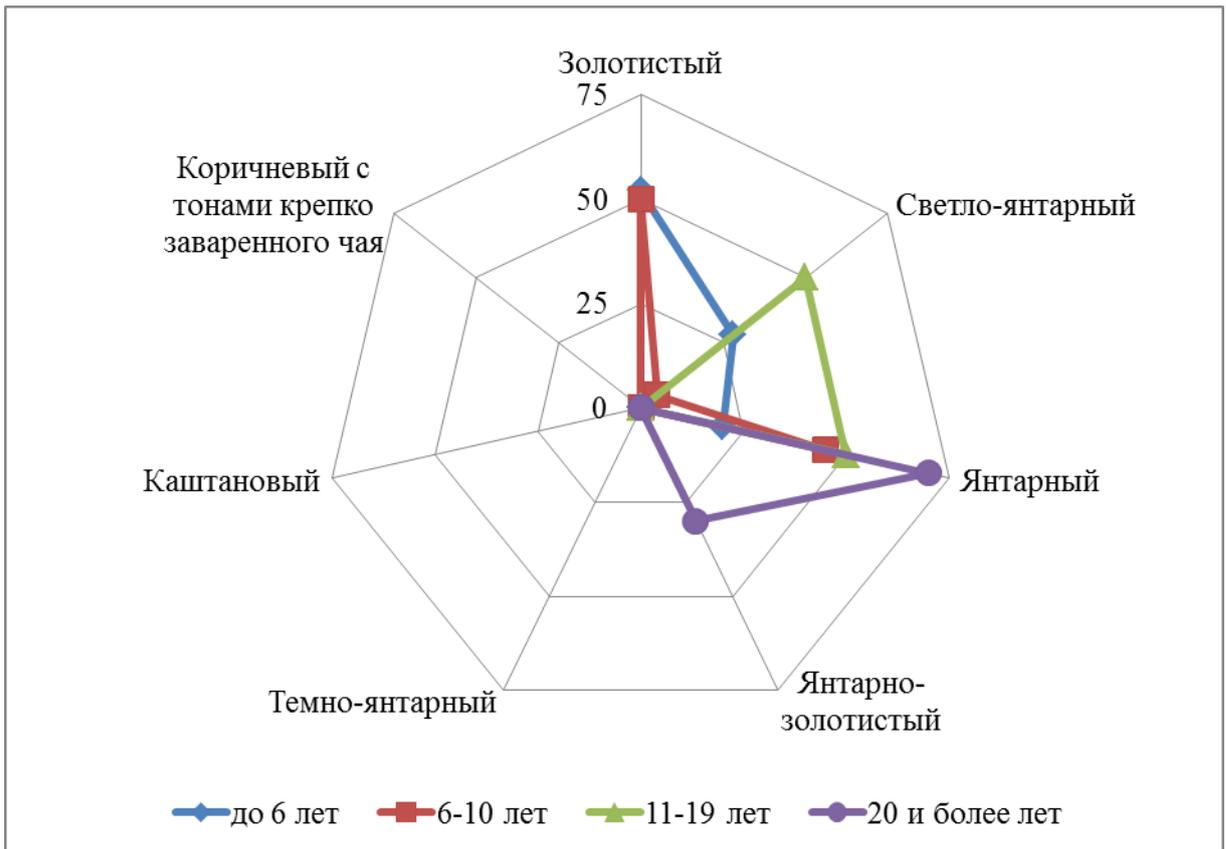


Рисунок П7 - Профиль цвета коньячных дистиллятов (Армения)

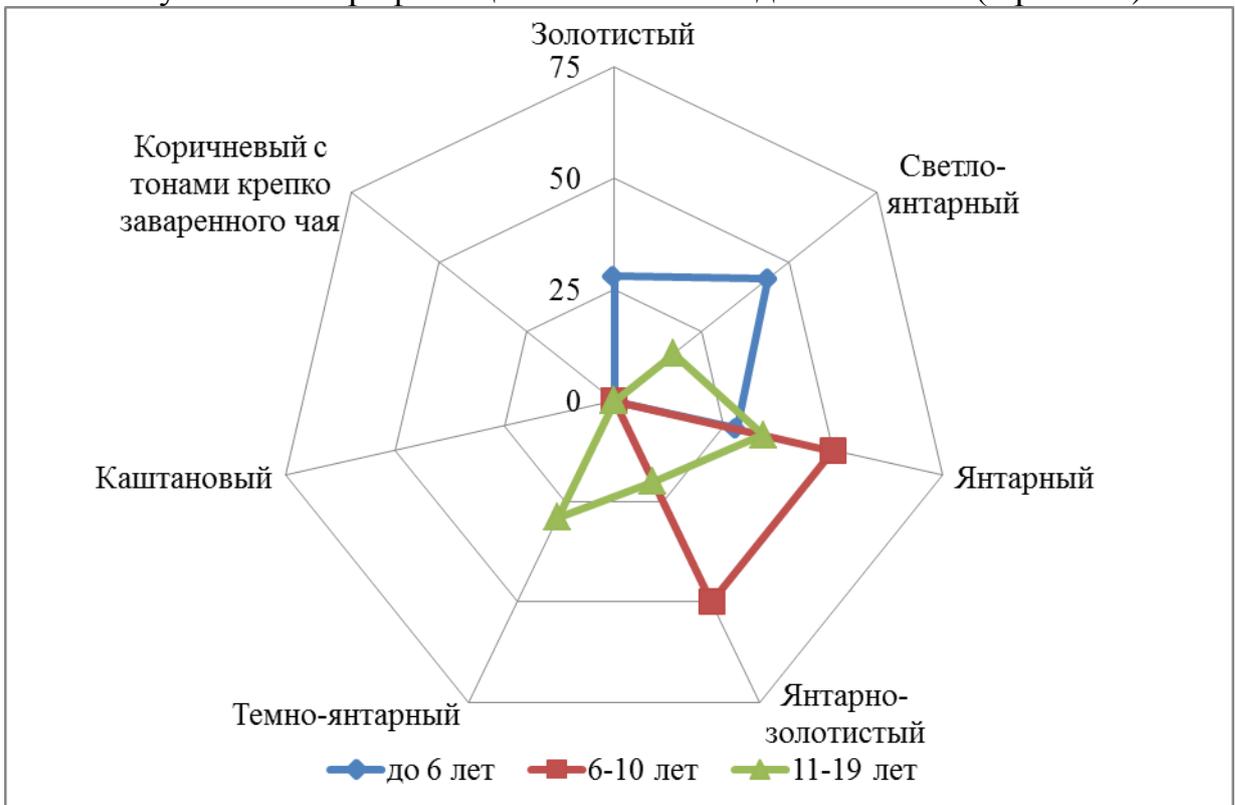


Рисунок П8 - Профиль цвета коньячных дистиллятов (Франция, Коньяк)

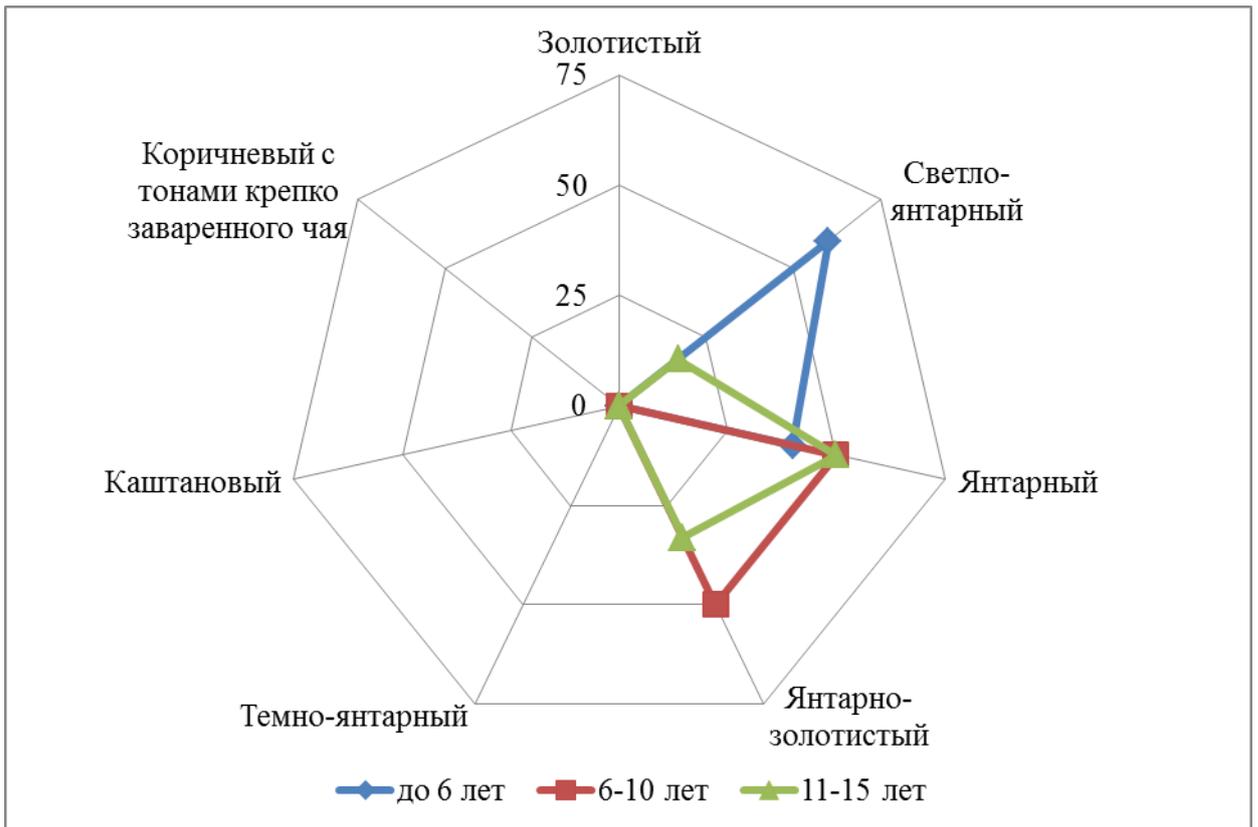


Рисунок П9 - Профиль цвета коньячных дистиллятов (Испания)

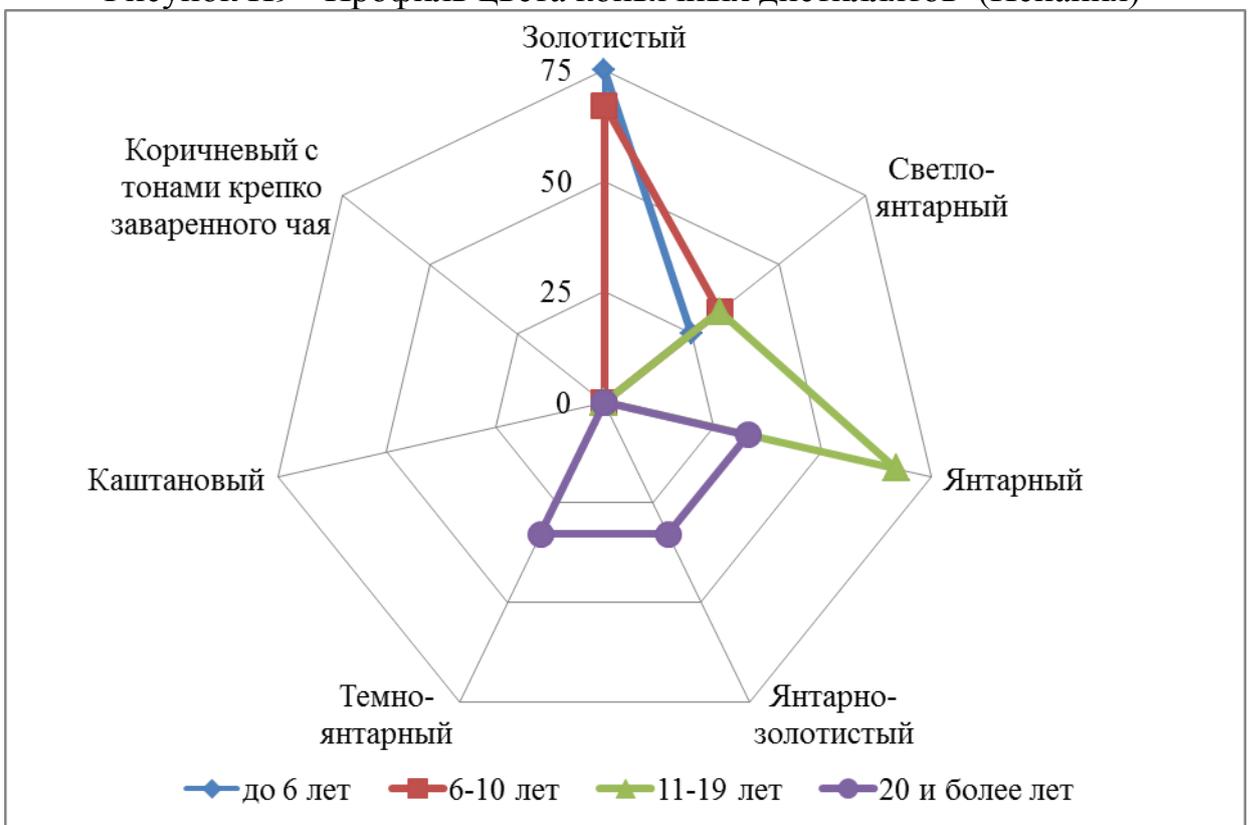


Рисунок П10- Профиль цвета коньячных дистиллятов
ТОД «Коньячный дом «Коктебель»

Приложение Р
(обязательное)

Профили оттенков букета коньяков и коньячных дистиллятов

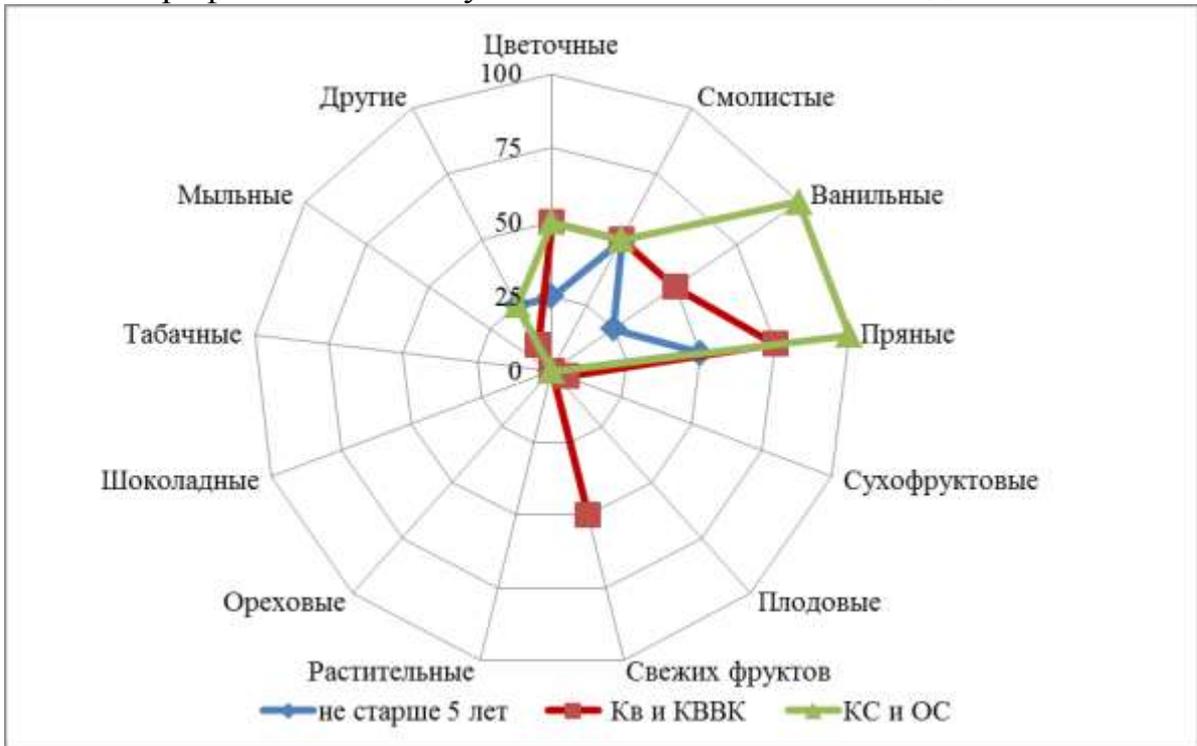


Рисунок Р1 - Профиль оттенков букета коньяков ЗАО "Прасковейское"

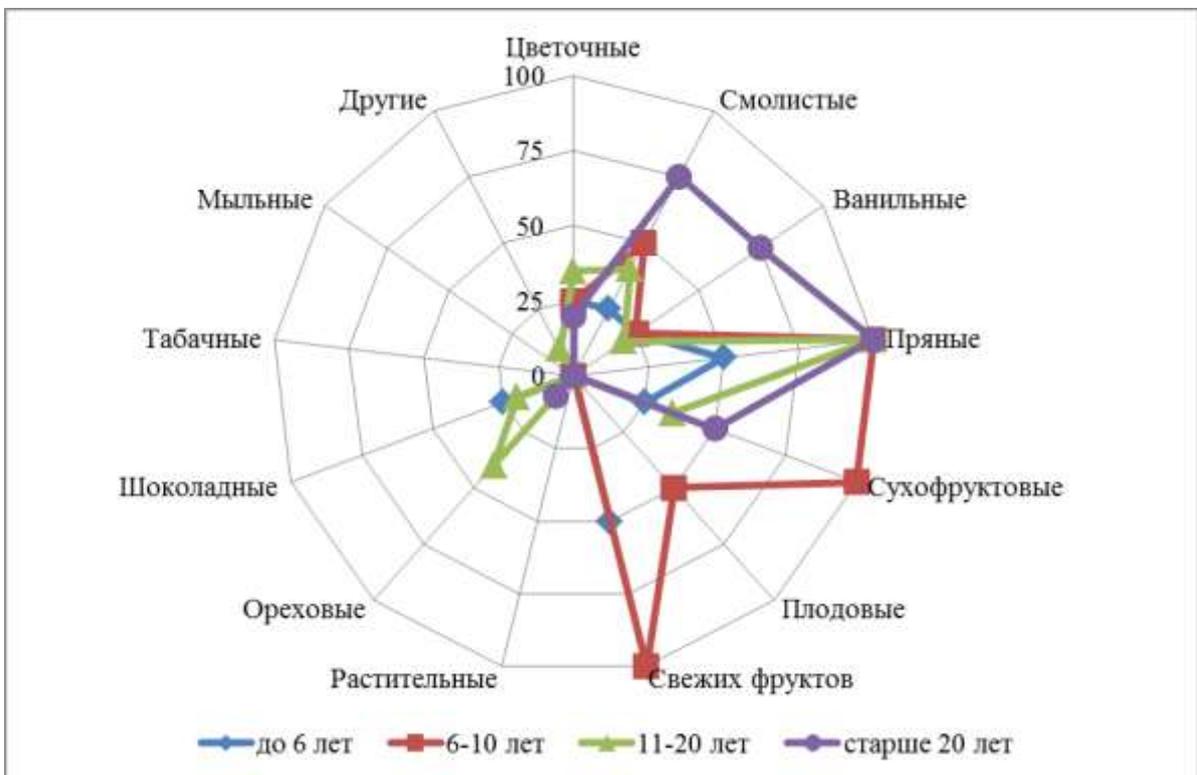


Рисунок Р2 - Профиль оттенков букета коньячных дистиллятов
ЗАО "Прасковейское"

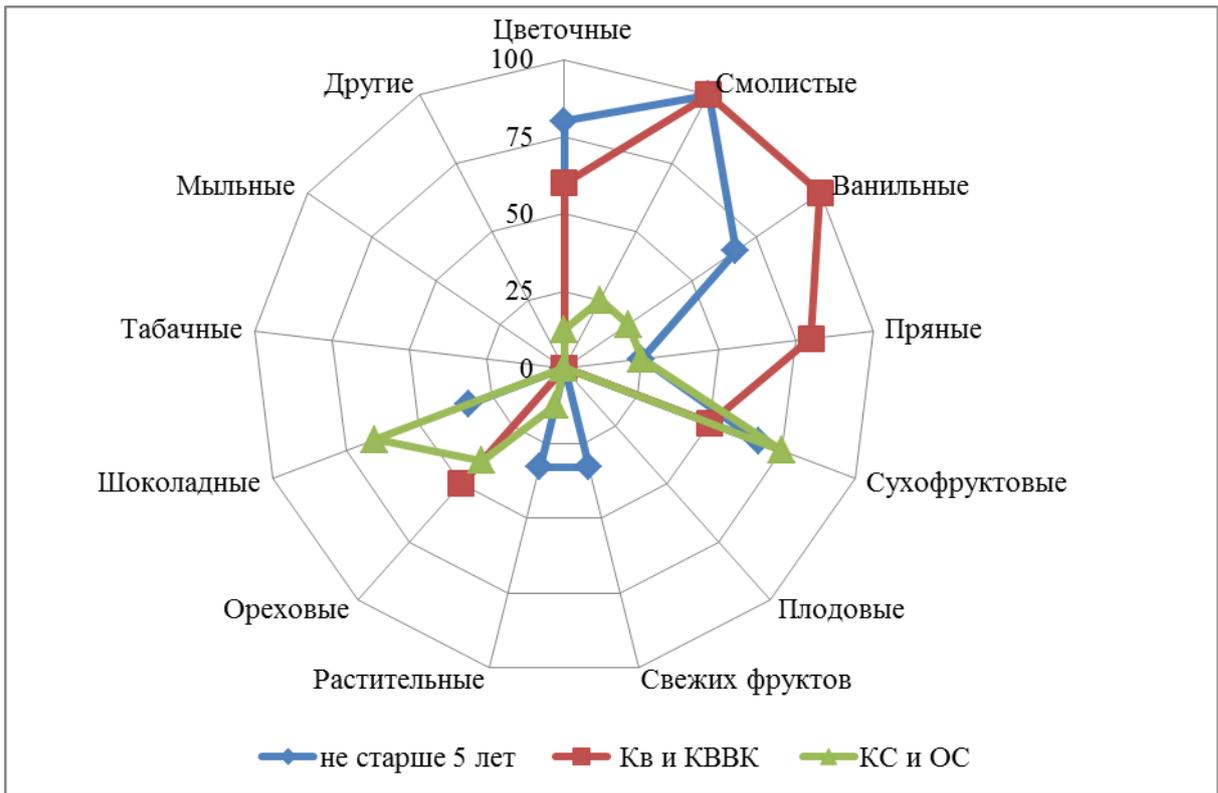


Рисунок Р3 - Профиль оттенков букета коньяков АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат»

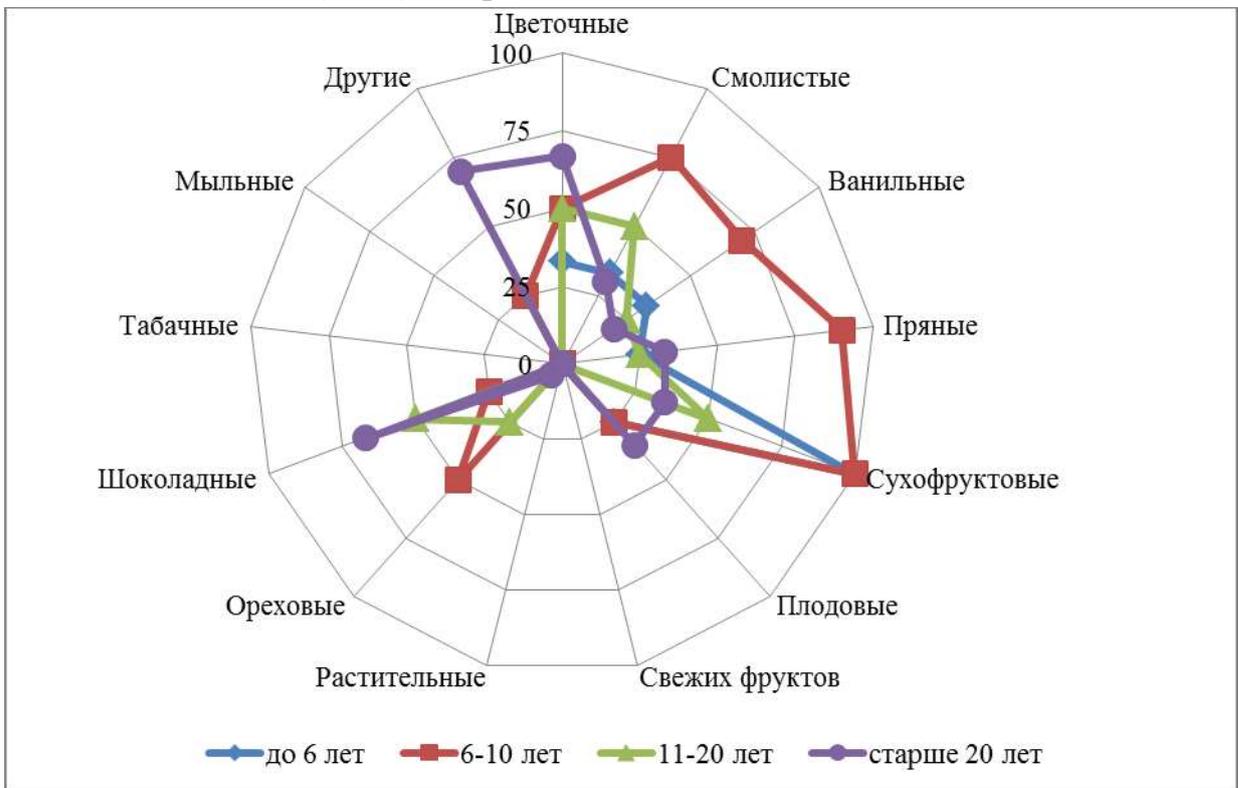


Рисунок Р4 - Профиль оттенков букета коньячных дистиллятов АО (ГУП) "Дербентский коньячный комбинат"

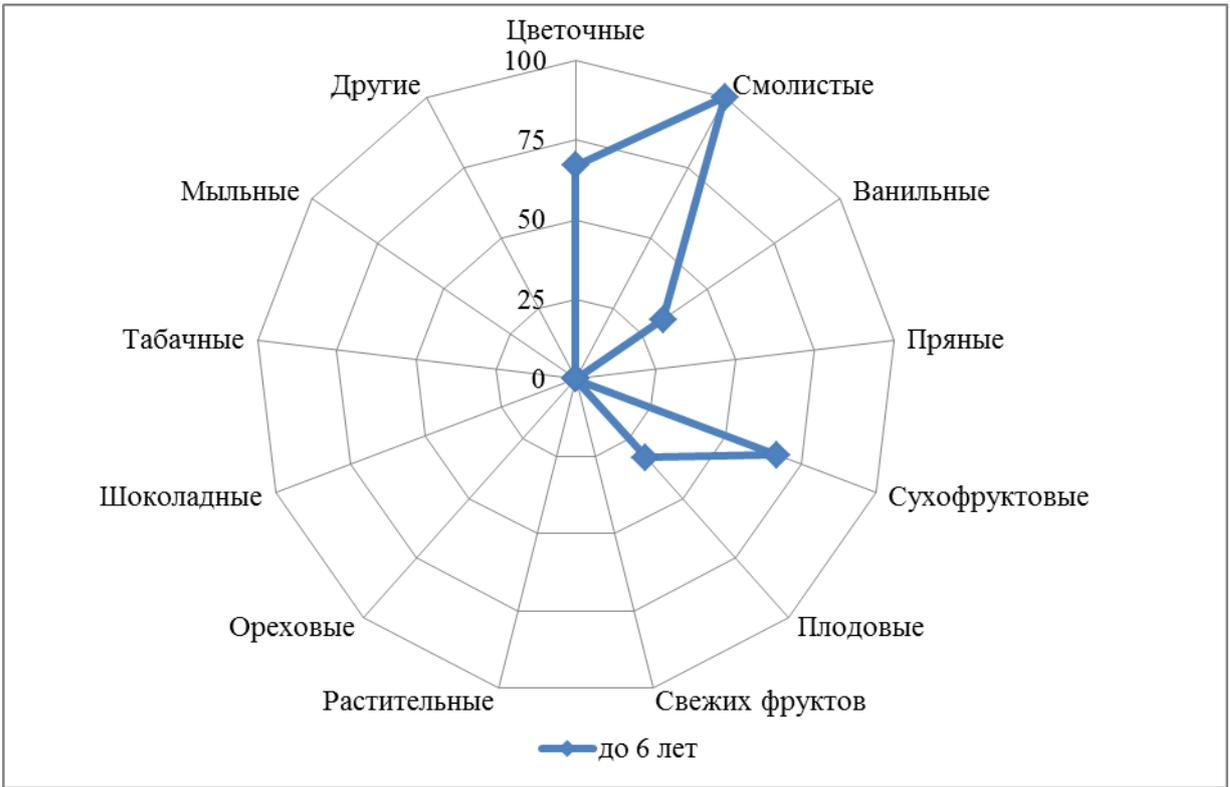


Рисунок Р5 - Профиль оттенков букета коньяков
ООО "Коньячный завод "Темрюк"

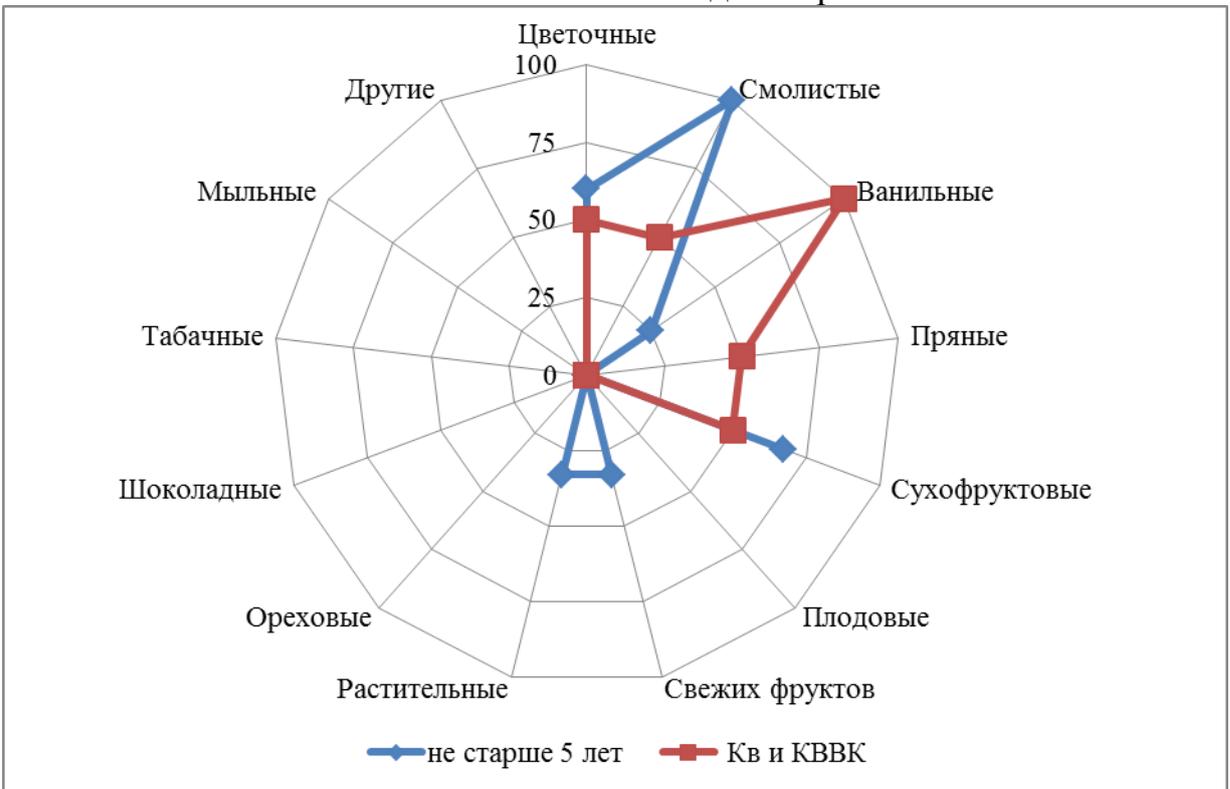


Рисунок Р6 - Профиль оттенков букета коньячных дистиллятов
ООО "Коньячный завод "Темрюк"

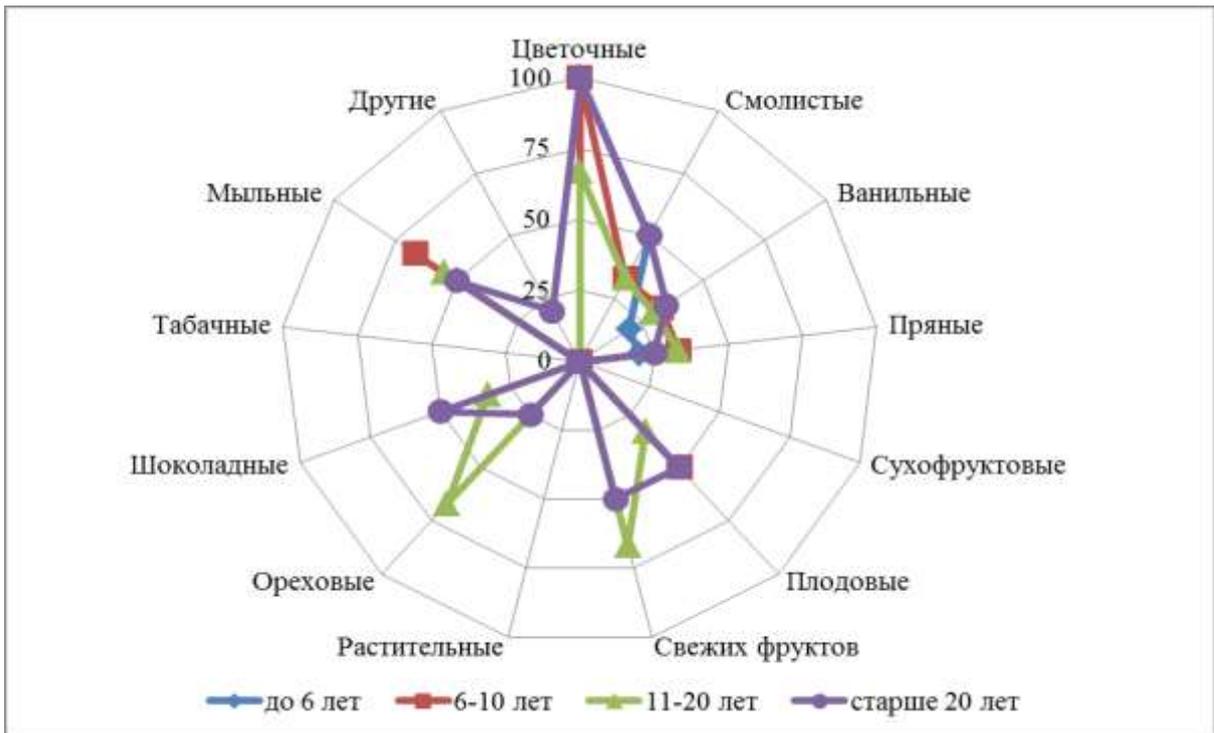


Рисунок Р7- Профиль оттенков букета коньячных дистиллятов ЗАО «Новокубанское»

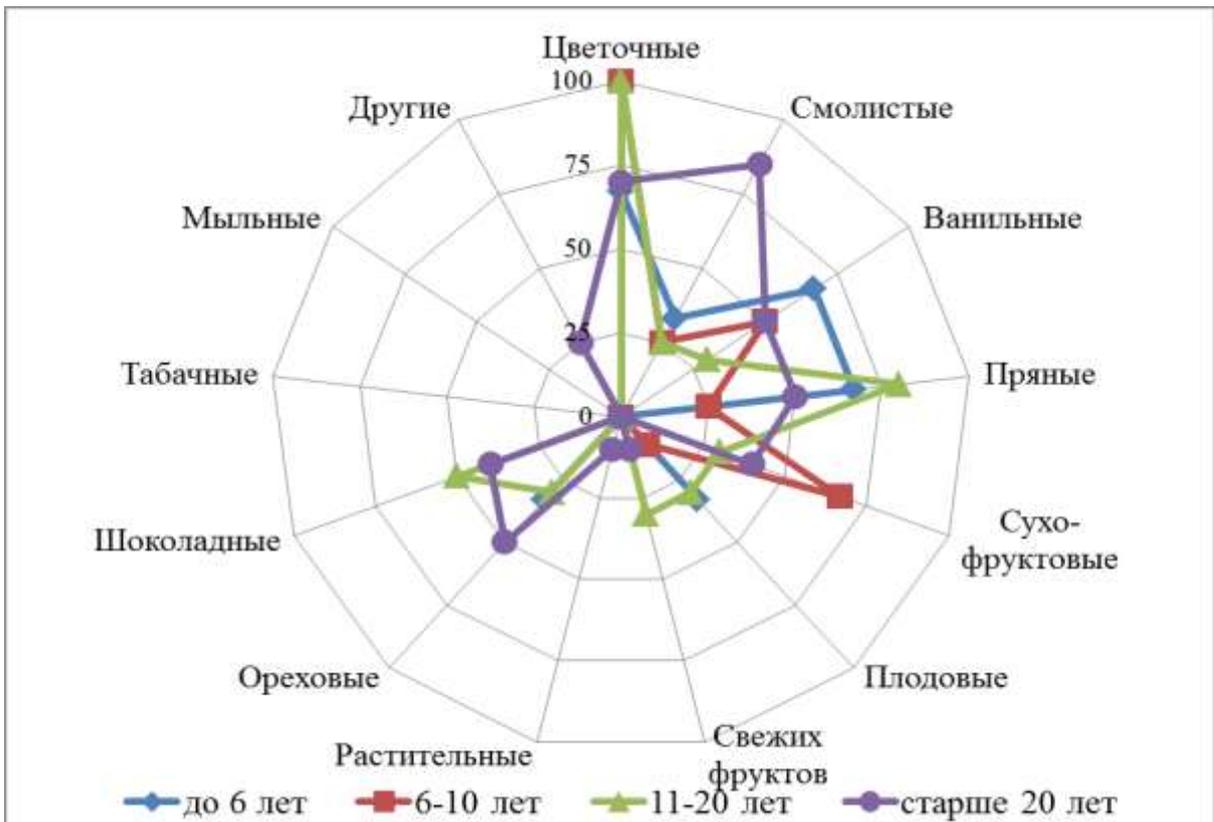


Рисунок Р8 - Профиль оттенков букета коньячных дистиллятов ТОД «Коньячный дом «Коктебель» (Крым)

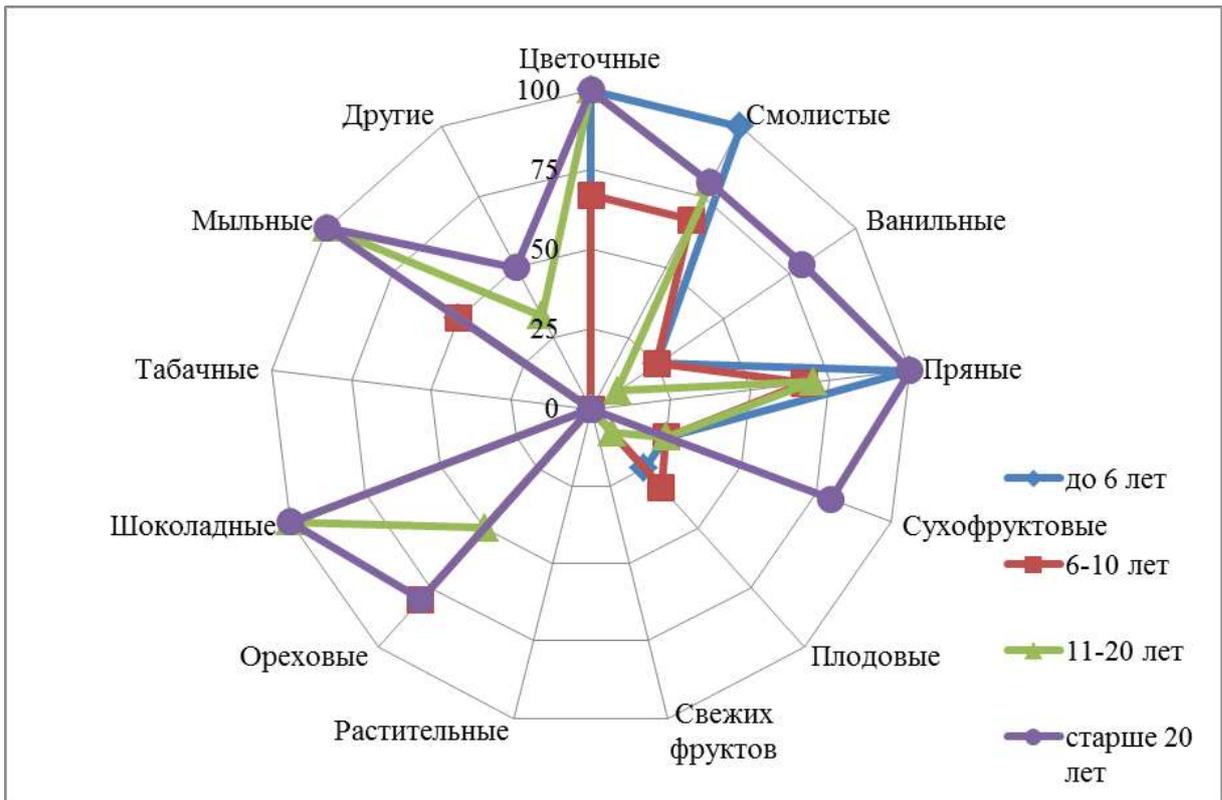


Рисунок Р9 - Профиль оттенков букета коньячных дистиллятов «Араратский винзавод» (Армения)

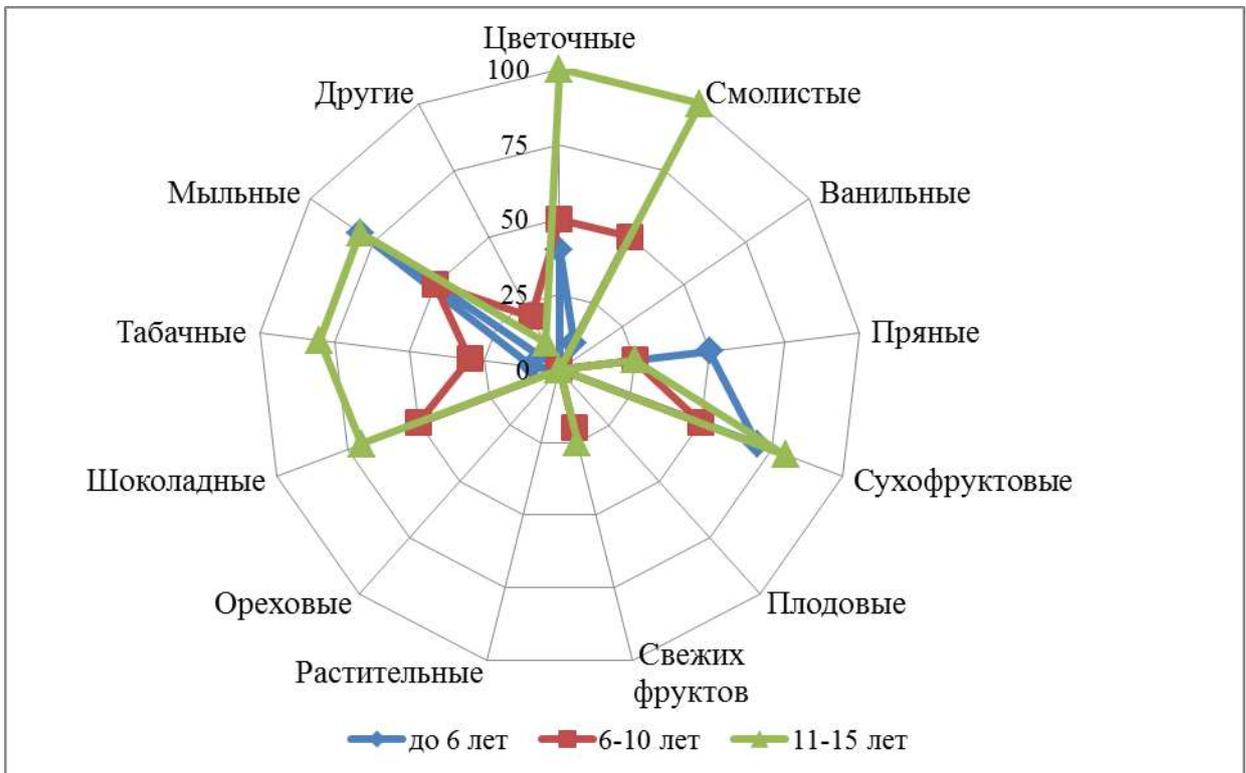


Рисунок Р10 - Профиль оттенков букета коньячных дистиллятов Провинции Коньяк (Франция)

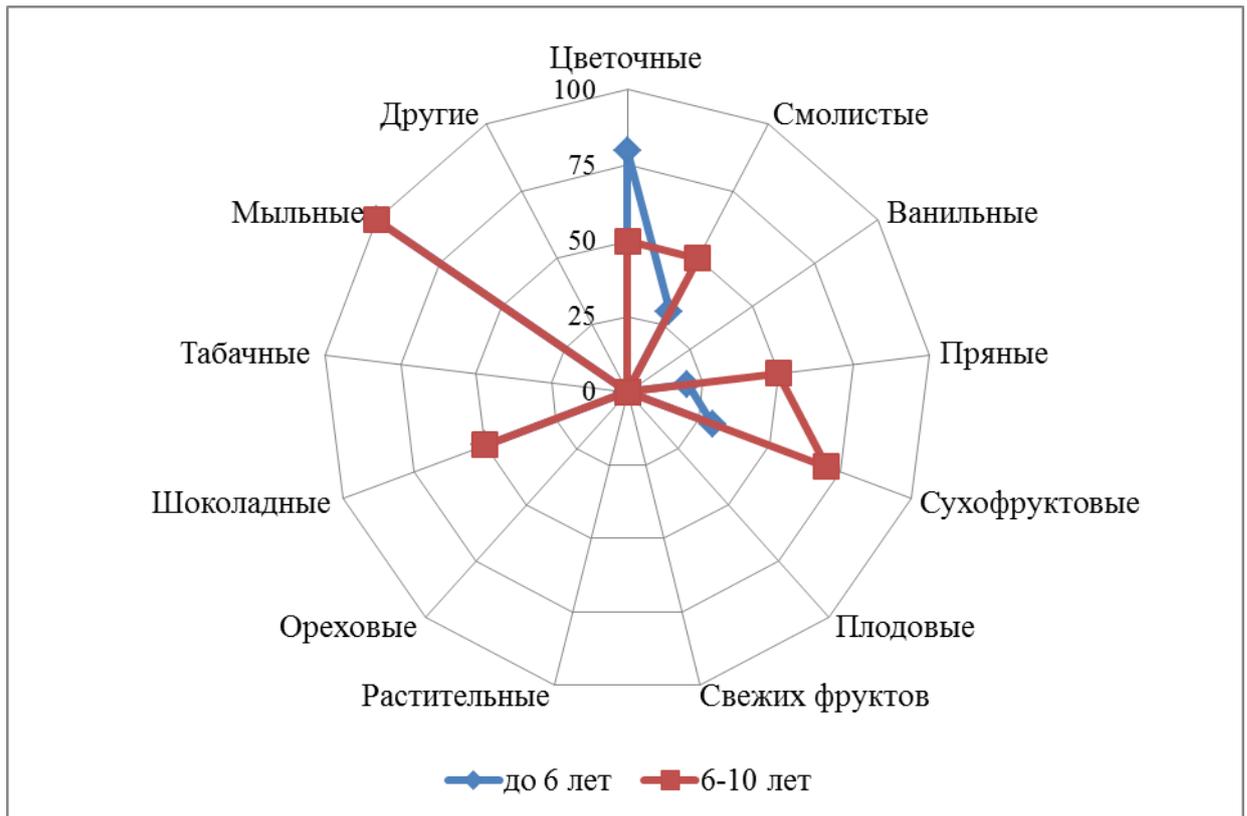


Рисунок Р11 - Профиль оттенков букета коньячных дистиллятов
Провинции Ла Манча (Испания)

Приложение С
(обязательное)

Профили оттенков вкуса коньяков и коньячных дистиллятов

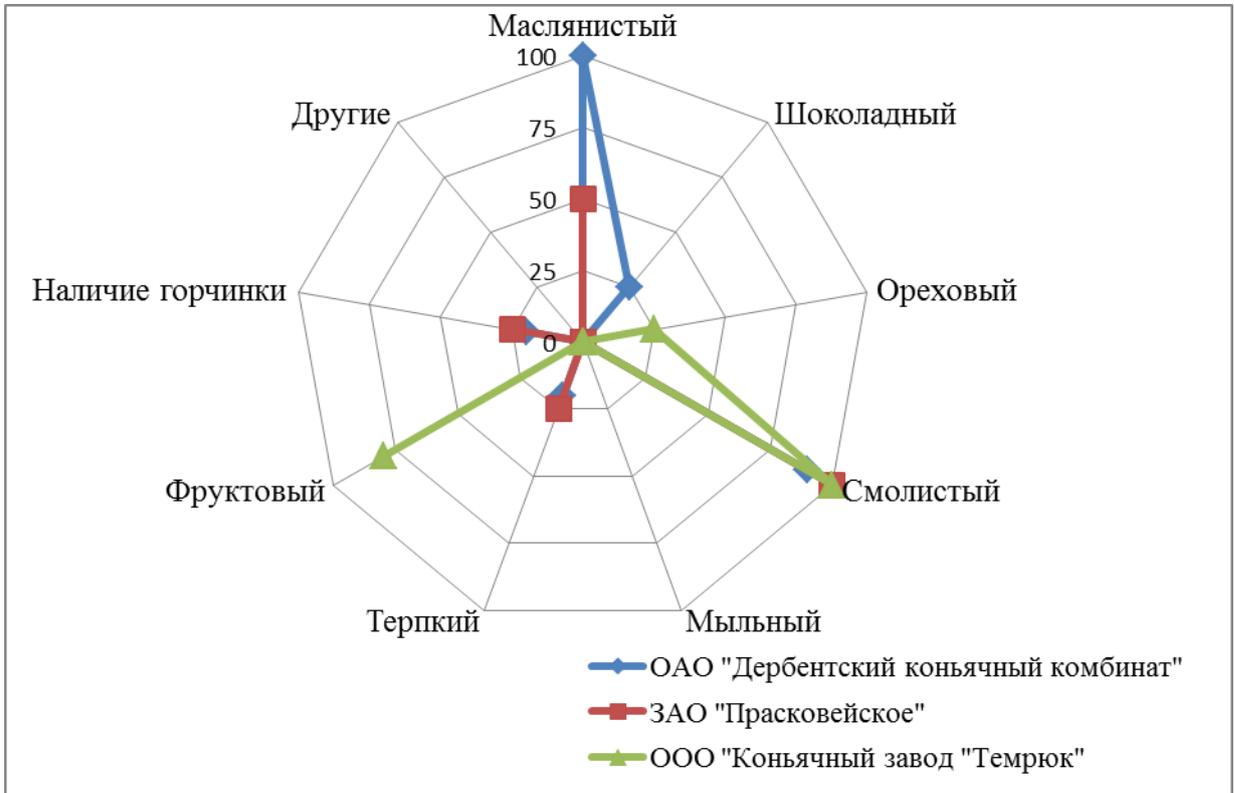


Рисунок С1 - Профиль оттенков вкуса российских коньяков



Рисунок С2 - Профиль оттенков вкуса коньячных дистиллятов ЗАО «Новокубанское» (срок выдержки 6 лет и более)



Рисунок С3 - Профиль оттенков вкуса коньячных дистиллятов АО (ГУП) «Дербентский коньячный комбинат» (срок выдержки 6 лет и более)



Рисунок С4 - Профиль оттенков вкуса коньячных дистиллятов ООО «Коньячный завод «Темрюк» (срок выдержки 6 лет и более)

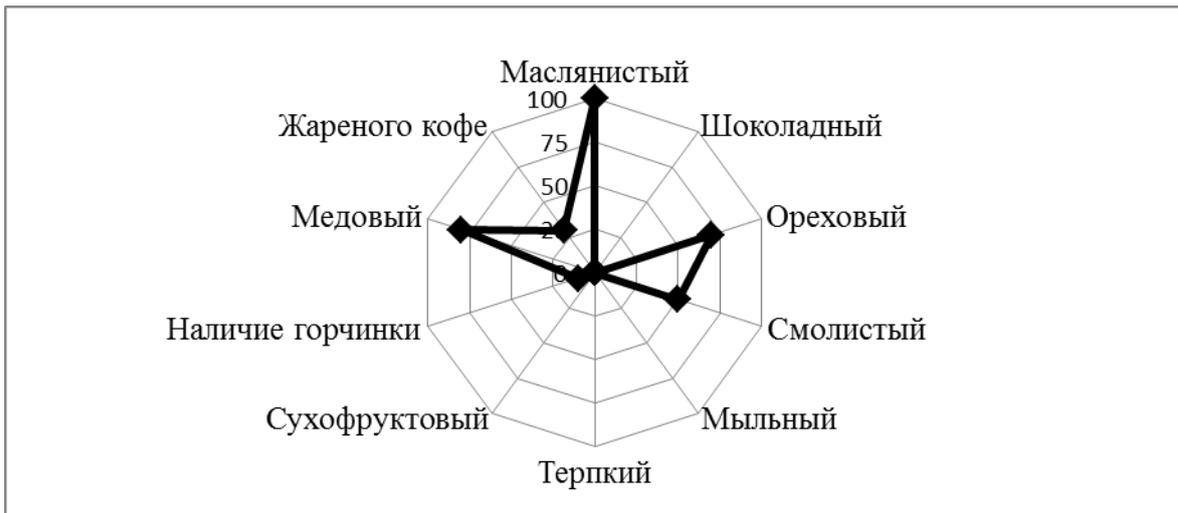


Рисунок С5 - Профиль оттенков вкуса коньячных дистиллятов ЗАО «Прасковейское» (срок выдержки 6 лет и более)



Рисунок С6 - Профиль оттенков вкуса коньячных дистиллятов «Коньячный дом «Коктебель» (срок выдержки 6 лет и более)



Рисунок С7 - Профиль оттенков вкуса коньячных дистиллятов Араратский винзавод (Армения) (срок выдержки 6 лет и более)



Рисунок С8 - Профиль оттенков вкуса коньячных дистиллятов (Азербайджан, срок выдержки 6 лет и более)

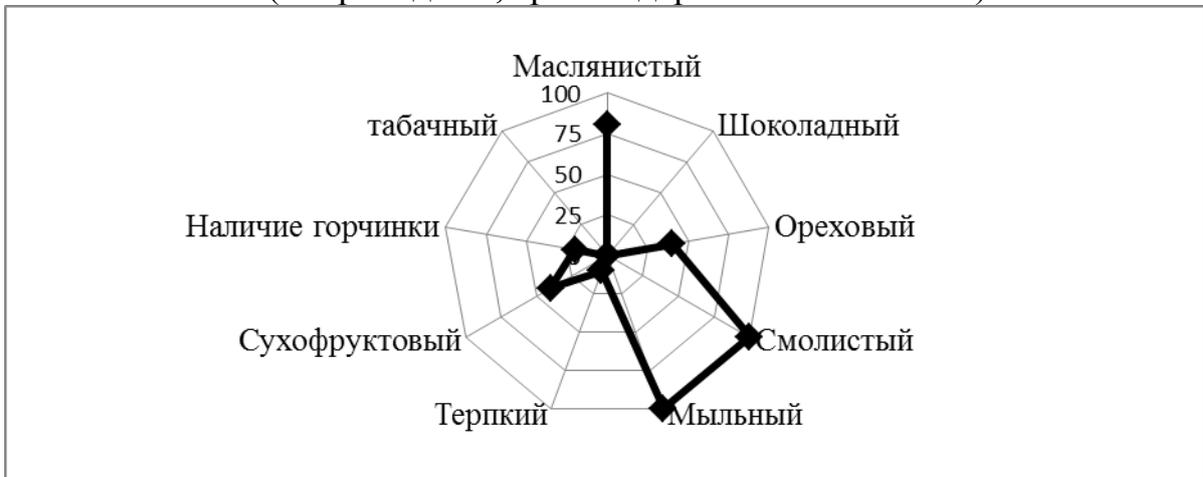


Рисунок С9 - Профиль оттенков вкуса коньячных дистиллятов провинции Коньяк (Франция, срок выдержки 6 лет и более)



Рисунок С10 - Профиль оттенков вкуса коньячных дистиллятов провинция Ла Манча (Испания, срок выдержки 6 лет и более)

Приложение Т
(обязательное)
Акт производственных испытаний (ОАО АПФ «Фанагория»)



АКТ

производственного испытания новых технологических приемов производства
российских коньяков

Мы, нижеподписавшиеся, представитель ОАО АПФ "Фанагория", зам. генерального директора по качеству Попандопуло В.Г., с одной стороны, и представители ГНУ СКЗНИИСиВ, зав. НЦ виноделия, д.т.н., Гугучкина Т.И., зав. лабораторией стабилизации, химии и микробиологии вина, д.т.н., профессор Агеева Н.М., старший научный сотрудник Оселедцева И.В. и аспирант Резниченко К.В., с другой стороны, составили настоящий акт в том, что в период с 2010 по 2012 годы включительно были проведены испытания новых технологических приемов производства коньячной продукции и подготовки вспомогательного сырья, в том числе:

- нового способа обработки дубовой клепки, используемой для созревания коньячных дистиллятов;
- нового способа регулирования процесса выдержки коньячных дистиллятов;
- модифицированной технологии производства российских коньяков на основе использования биохимически активированной древесины.

Внедрение разработки обеспечило получение следующих преимуществ:

- снижение энергозатрат на 10-15% за счет сокращения цикла подготовки дубовой клепки и за счет исключения операции по обработке продукции теплом;
- экономия сырья и дубовой древесины;
- повышение качества и органолептической характеристики готового коньяка;
- улучшение условий труда за счет исключения использования токсичных химических реактивов.

От ГНУ СКЗНИИСиВ
Россельхозакадемии:

Гугучкина Т.И.

Агеева Н.М.

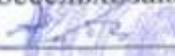
Оселедцева И.В.

Резниченко К.В.

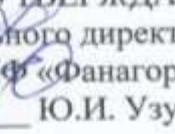
От ОАО АПФ «Фанагория»:

В.Г. Попандопуло

Приложение У
(обязательное)
Акт внедрения (ОАО АПФ «Фанагория»)

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ГНУ СКЗНИИСиВ
Россельхозакадемии

Е.А.Егоров

«23» ноября 2012г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Зам генерального директора
ОАО АПФ «Фанагория»
Ю.И. Узунов


«23» ноября 2012г.

Акт внедрения

результатов научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ ГНУ Северо-Кавказским зональным НИИ садоводства и виноградарства Россельхозакадемии

Заказчик ОАО АПФ «Фанагория» в лице заместителя генерального директора Ю.И.Узунова.

Настоящим актом подтверждается, что результаты работы по совершенствованию технологии производства российских коньяков, технологии выдержки дистиллятов и технологии обработки дубовой древесины, выполненной сотрудниками Научного центра виноделия: зав. центром, д.т.н. Гугучкиной Т.И., зав. лабораторией стабилизации, химии и микробиологии вина, д.т.н. Агеевой Н.М., старшим научным сотрудником Оселедцевой И.В., аспирантом Резниченко К.В.

стоимостью _____ (тыс. руб.)

выполняемой в срок с 10.01.2010г. по 10.10.2012г.

внедрены в коньячном цехе ОАО АПФ «Фанагория»

1. Вид внедренных результатов:

- новый способ обработки дубовой клепки, используемой для созревания коньячных дистиллятов;
- новый способ регулирования процесса выдержки коньячных дистиллятов;
- модифицированная технология производства российских коньяков на основе использования биохимически активированной древесины.

2. Характеристика масштаба внедрения

объем производства: обработано 10 тыс. дал коньячных дистиллятов, 800 м² дубовой клепки (6520 кг)

3. Форма внедрения, методика. Акт внедрения

4. Новизна результатов НИР: апробирована принципиально новая технология производства российских коньяков на основе использования биохимически активированной древесины

5. Опытно-производственная проверка. Акт производственных испытаний

6. Внедрены:

- в производство коньячных дистиллятов и российских коньяков
- в проектные работы

7. Годовой экономический эффект:

- ожидаемый
 - фактический 47,4 руб./дал готовой продукции
 - в т.ч. доленое участие науки и производства
8. Удельная экономическая эффективность внедренных результатов
9. Объем внедрения: 10 тыс дал (по коньячному дистилляту)

КРАТКИЙ РАСЧЕТ
ЭКОНОМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ПО ЗАКОНЧЕННОЙ НИР

Общий экономический эффект составил **711 000 руб**

10. Социальный и научно-технический эффект. Экономия топливно-энергетических ресурсов, сокращение цикла подготовки дубовой клепки к выдержке коньячных дистиллятов, улучшение органолептических свойств и качества продукции.

ПРИМЕЧАНИЕ: Настоящий акт внедрения заверяется гербовой печатью со стороны Заказчика и со стороны Исполнителя.

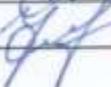
ПРИЛОЖЕНИЯ: 1. Расчет фактического (ожидаемого от внедрения в проект) годового экономического эффекта, подписанный начальником планового отдела (начальником технико-экономического отдела для НИИ), технического отдела, главным бухгалтером (для расчетов фактического эффекта) и заверенный гербовой печатью.

От ГНУ СКЗНИИСиВ

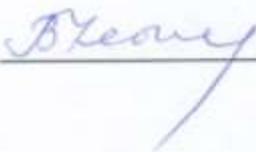
Россельхозакадемии:


Гугучкина Т.И.

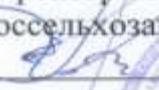
Агеева Н.М.

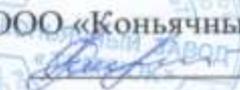
Оселедцева И.В.

Резниченко К.В.

От ОАО АПФ «Фанагория»:


В.Г.Попандопуло

Приложение X
(обязательное)
Акт внедрения (ООО «Коньячный завод «Темрюк»)

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ГНУ СКЗНИИСиВ
Россельхозакадемии

Е.А.Егоров

«УТВЕРЖДАЮ»
Генеральный директор
ООО «Коньячный завод «Темрюк»

Г.С. Саркисов

«20» ноября 2012г.

«20» ноября 2012г.

Акт внедрения

результатов научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ ГНУ Северо-Кавказским зональным НИИ садоводства и виноградарства Россельхозакадемии

Заказчик: ООО «Коньячный завод «Темрюк» в лице генерального директора Г.С. Саркисова

Настоящим актом подтверждается, что результаты работы по совершенствованию технологии производства российских коньяков, технологии выдержки дистиллятов и технологии обработки дубовой древесины, выполненной сотрудниками Научного центра виноделия: зав. центром, д.т.н. Гугучкиной Т.И., зав. лабораторией стабилизации, химии и микробиологии вина, д.т.н. Агеевой Н.М., старшим научным сотрудником Оселедцевой И.В., аспирантом Резниченко К.В.

стоимостью _____ - _____ (тыс. руб.)

выполняемой в срок с 10.01.2010г. по 10.10.2012г.

внедрены в коньячном цехе ООО «Коньячный завод «Темрюк»

1. Вид внедренных результатов:

- новый способ обработки дубовой клепки, используемой для созревания коньячных дистиллятов;
- новый способ регулирования процесса выдержки коньячных дистиллятов;
- модифицированная технология производства российских коньяков на основе использования биологически активированной древесины.

2. Характеристика масштаба внедрения

объем производства: обработано 20 тыс. дал коньячных дистиллятов, 1600 м² дубовой клепки

3. Форма внедрения, методика. Акт внедрения

4. Новизна результатов НИР: апробирована принципиально новая технология производства российских коньяков на основе использования биохимически активированной древесины

5. Опытно-производственная проверка. Акт производственных испытаний

6. Внедрены:

- в производство коньячных дистиллятов и российских коньяков
- в проектные работы

7. Годовой экономический эффект:

- ожидаемый
- фактический 47,4 руб./дал готовой продукции
- в т.ч. доленое участие науки и производства

8. Удельная экономическая эффективность внедренных результатов

9. Объем внедрения: 20 тыс дал (по коньячному дистилляту)

**КРАТКИЙ РАСЧЕТ
ЭКОНОМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ПО ЗАКОНЧЕННОЙ НИР**

Общий экономический эффект составил **1 млн 422 тыс руб**

10. Социальный и научно-технический эффект. Экономия топливно-энергетических ресурсов, сокращение цикла подготовки дубовой клепки к выдержке коньячных дистиллятов, улучшение органолептических свойств и качества продукции.

ПРИМЕЧАНИЕ: Настоящий акт внедрения заверяется гербовой печатью со стороны Заказчика и со стороны Исполнителя.

ПРИЛОЖЕНИЯ: 1. Расчет фактического (ожидаемого от внедрения в проект) годового экономического эффекта, подписанный начальником планового отдела (начальником технико-экономического отдела для НИИ), технического отдела, главным бухгалтером (для расчетов фактического эффекта) и заверенный гербовой печатью.

От ГНУ СКЗНИИСиВ
Россельхозакадемии:

 Гугучкина Т.И.
 Агеева Н.М.
 Оселедцева И.В.
 Резниченко К.В.

От ООО «Коньячный завод
«Темрюк»:

 С.Ю. Завгородняя

Приложение Ц
(обязательное)

«Сборник методических рекомендаций по комплексному использованию методов установления компонентного состава коньячных дистиллятов с целью подтверждения подлинности»

Государственное научное учреждение
Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт
садоводства и виноградарства
Российской академии сельскохозяйственных наук
(ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии)

УТВЕРЖДАЮ

Директор ГНУ СКЗНИИСиВ
Россельхозакадемии
д-р экон. наук, профессор,
член-корреспондент
Россельхозакадемии

Е.А. Егоров

« 15 » ноября 2011г.



**Сборник методических рекомендаций
по комплексному использованию методов установления
компонентного состава коньячных дистиллятов с целью
подтверждения подлинности
и выявления признаков фальсификации**

Краснодар
2011 г.

Настоящий сборник методических рекомендаций разработан научным центром виноделия Государственного научного учреждения Северо-Кавказского зонального научно-исследовательского института садоводства и виноградарства Российской академии сельскохозяйственных наук.

Разработчики:

Зав. научным центром виноделия
ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии,
д-р с.-х. наук, профессор



Т.И. Гугучкина

Старший научный сотрудник
научного центра виноделия
ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии,
канд. техн. наук, доцент



И.В. Оселедцева

Зав. проблемно-исследовательской
лабораторией
ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии,
кандидат техн. наук



Ю.Ф. Якуба

Приложение Ш
(обязательное)

Рецензия на «Сборник методических рекомендаций по комплексному использованию методов установления компонентного состава коньячных дистиллятов с целью подтверждения подлинности»

Стр 1 из 2

Рецензия

на «Сборник методических рекомендаций по комплексному использованию методов установления компонентного состава коньячных дистиллятов с целью подтверждения подлинности и выявления признаков фальсификации» (авторы Т.И. Гугучкина, И.В. Оселедцева, Ю.Ф. Якуба), разработанный для использования Центральным экспертно-криминалистическим таможенным управлением РФ и экспертно-криминалистическими службами – региональными филиалами ЦЭКТУ при идентификации коньячных дистиллятов

Развитие коньячного производства в РФ влечет за собой увеличение ввоза импортных коньячных дистиллятов, от состава которых зависит качество и безопасность вырабатываемых алкогольных напитков, прежде всего российских коньяков. За последние три года резко возросло количество забракованных коньяков, достигнув 78 %. Для поддержки и развития отечественных производителей коньячной продукции с 1 января 2011 года законодательством Российской Федерации на коньячные дистилляты предусмотрена ставка акциза, равная 34 рубля за 1 литр безводного спирта, в то время как для иной спиртосодержащей продукции ставка акциза составляет 231 рубль за 1 литр безводного спирта. Этот факт дает дополнительное основание необходимости жесткого контроля подлинности коньячных дистиллятов во избежание недоплат денежных средств в бюджет Российской Федерации.

В связи с вышеизложенным, разработка в рамках выполнения НИР «РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОГО МЕТОДА УСТАНОВЛЕНИЯ ПОДЛИННОСТИ КОНЬЯЧНЫХ СПИРТОВ И ВЫЯВЛЕНИЯ ПРИЗНАКОВ ИХ ФАЛЬСИФИКАЦИИ» по Госконтракту № 65 от 10.05.2011 г. «Сборника методических рекомендаций по комплексному использованию методов установления компонентного состава коньячных дистиллятов с целью подтверждения подлинности и выявления признаков фальсификации» является особенно актуальной.

Разработанный «Сборник» включает:

- обзор нормативной документации по коньячным дистиллятам;
- порядок определения подлинности и выявления признаков фальсификации коньячных дистиллятов;
- определение основных физико-химических показателей, нормируемых ГОСТ Р 51145-2009;
- органолептическая оценка;
- определение дополнительных показателей с целью установления подлинности коньячных дистиллятов с комментариями;
- алгоритм оценки подлинности и выявления признаков фальсификации коньячных дистиллятов.

Несомненным достоинством работы является разработка номенклатуры легколетучих и экстрактивных единичных химических и комплексных расчетных показателей качества и подлинности коньячных молодых и выдержанных дистиллятов. При выработке критериев оценки подлинности и установлении допустимых диапазонов их концентраций использованы результаты многолетних исследований коньячной продукции, вырабатываемой ведущими

предприятиями с полным технологическим циклом России, Украины, Азербайджана, Армении, Франции, Испании. Объективность полученных идентификационных критериев подтверждается результатами статистической обработки экспериментальных данных методом сопряженных признаков.

Значительным вкладом в практику экспертизы коньячных дистиллятов является разработка комплекса аттестованных в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений» и внесенных в Федеральный реестр РФ Информационного фонда по обеспечению единства измерений методик:

- СТО 00668034-032-2011 «Коньячные дистилляты. Методика определения качественного и количественного состава легколетучей фракции ароматических компонентов газохроматографическим методом»;

- СТО 00668034-030-2011 «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания ароматических альдегидов и кислот методом капиллярного электрофореза»;

- СТО 00668034-031-2011 «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания дубильных веществ титриметрическим методом».

По каждой из разработанных методик представлены результаты межлабораторных сравнительных испытаний и акт апробации комплексного метода.

Большую практическую значимость имеет разработанная поэтапная технология установления подлинности и выявления признаков фальсификации коньячных дистиллятов, внедрение которой в практику позволит с высокой степенью точности устанавливать подлинность и выявлять фальсифицированные коньячную продукцию отечественного и импортного производства.

Зав. кафедрой Технологии и организации
виноделия и пивоварения
Кубанского государственного
технологического университета,
канд. техн. наук, доцент

Подпись В.Т. Христюка заверяю
Зам. начальника УК КубГТУ



В.Т. Христюк
Ф.М. Лещинер

Профессор кафедры Технологии жиров,
косметики и экспертизы товаров
Кубанского государственного
технологического университета,
д-р техн. наук, профессор

Подпись С.А. Калманович заверяю
Зам. начальника УК КубГТУ



С.А. Калманович
Ф.М. Лещинер

Приложение Щ
(обязательное)
«Методические рекомендации по контролю качества
коньячных дистиллятов и коньяков»

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский
институт садоводства и виноградарства»
(ФГБНУ СКЗНИИСиВ)

УТВЕРЖДАЮ

Директор
д-р экон. наук, профессор,
академик РАН



Е.А. Егоров
« 11 » ноября 2016г.

**Методические рекомендации
по контролю качества коньячных дистиллятов и
коньяков**

Заведующая научным
центром «Виноделие»
д-р с.-х. наук, профессор



Т.И. Гугучкина
« 11 » ноября 2016 г.

Краснодар
2016 г.

Настоящие методические рекомендации разработаны научным центром «Виноделие» Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства» (ФГБНУ СКЗНИИСиВ)

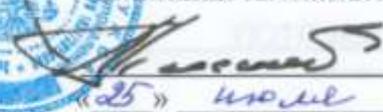
**Ответственный исполнитель
разработки:**

Старший научный сотрудник
научного центра «Виноделие»,
канд. техн. наук, доцент



И.В. Оселедцева

Приложение Э
(обязательное)
Акт о внедрении в экспертную практику


 УТВЕРЖДАЮ
 Начальник ЭКС - филиала ЦЭКТУ
 Ростов-на-Дону
 подполковник таможенной службы

 В.А. Писанов
 «25» июля 2012 г.
 М.П.

АКТ № _____
 о внедрении в экспертную практику
 комплексной методики установления компонентного состава коньячных дистиллятов
 с целью подтверждения подлинности и выявления признаков фальсификации
 от «25» июля 2012 г.

Комплексная методика установления компонентного состава коньячных дистиллятов с целью подтверждения подлинности и выявления признаков фальсификации внедрена в экспертную практику в ЭКС-филиале ЦЭКТУ г. Ростов-на-Дону.

Методика разработана научным центром виноделия Государственного научного учреждения Северо-Кавказского зонального научно-исследовательского института садоводства и виноградарства Российской академии сельскохозяйственных наук (г. Краснодар, 2011). Является составляющим Отчета о научно-исследовательской работе «Разработка комплексного метода установления подлинности коньячных спиртов (коньячных дистиллятов) и выявления признаков их фальсификации».

Отчет о научно-исследовательской работе «Разработка комплексного метода установления подлинности коньячных спиртов (коньячных дистиллятов) и выявления признаков их фальсификации», утвержден директором ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии, д-ром экон. наук, член-корр Россельхозакадемии, проф. Е.А. Егоровым 22.11.2011, рассмотрен и одобрен Научно-техническим советом ЦЭКТУ и утвержден председателем Научно-технического совета ЦЭКТУ начальником ЦЭКТУ П.И. Токаревым (протокол от 19.12.2011 № 01-18/81).

За период с января по август 2012 года комплексная методика была применена при производстве девяти экспертиз проб товара с заявленным наименованием

«коньячный дистиллят выдержанный». В одном случае был выявлен факт недостоверного декларирования товара с установлением признаков фальсификации продукции.

Начальник отдела ЭТОП

(должность)

(подпись)

/В.Е. Гольева/

(И.О. Фамилия)

ГТИ отдела ЭТОП

(должность)

(подпись)

/Н.Е. Черкашина/

(И.О. Фамилия)

Начальник ЭИО № 1 (г. Махачкала)

(должность)

(подпись)

/А.Р. Алискеров/

(И.О. Фамилия)

СГТИ ЭИО № 1 (г. Таганрог)

(должность)

(подпись)

/М.С. Ложникова/

(И.О. Фамилия)

Приложение Ю
(обязательное)

Справка о внедрении результатов работы в Центре качества вина НИИ Биотехнологии и сертификации пищевой продукции Кубанского государственного аграрного университета

СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационной работы И.В. Оселедцевой на тему: «НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗВИТИЕ МЕТОДОЛОГИИ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КОНЬЯЧНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ И КОНЬЯКОВ» в практику контролирующих организаций

Результаты диссертационного исследования Оселедцевой И.В. внедрены в практику деятельности лаборатории качества алкогольной продукции НИИ Биотехнологии и сертификации пищевой продукции Кубанского государственного аграрного университета.

Разработанная сотрудниками научного центра «Виноделие» ФГБНУ СКЗНИИСиВ в рамках государственного контракта (ГК № 37 от 14.06.2011 г.; заказчик: Управление по виноградарству, винодельческой промышленности и садоводству Краснодарского края; наименование разработки: «Разработка аттестованных методик идентификации подлинности винодельческой продукции с помощью высокоточного оборудования», ответственный исполнитель по блоку «Методика оценки подлинности российских коньяков методом капиллярного электрофореза»: Оселедцева И.В.) методика, реализованная в виде СТО 00668034-027-2011 «Методика оценки подлинности российских коньяков методом капиллярного электрофореза» (Свидетельство об аттестации метода измерений №113-01.00218-2011; ФР.1.31.2011.11239; введен в действие Приказом № 47 от 05.09.2011г.), передана Управлением по виноградарству, винодельческой промышленности и садоводству Краснодарского края научно-исследовательскому институту Биотехнологии и сертификации пищевой продукции ФГБОУ ВО «Кубанского государственного аграрного университета имени И.Т. Трубилина» и эффективно используется при проведении идентификации коньячной продукции в целях выявления признаков фальсификации с 2012 года по настоящее время.

Директор НИИ Биотехнологии
и сертификации пищевой продукции
ФГБОУ ВО «Кубанского государственного
аграрного университета имени И.Т. Трубилина»,
д-р техн. наук, профессор



И.В. Донченко

2017г.

Приложение Я
(обязательное)

Справка о внедрении результатов работы в ФГБНУ СКЗНИИСиВ

Стр 1 из 3

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт
садоводства и виноградарства»
(ФГБНУ СКЗНИИСиВ)

УТВЕРЖДАЮ

Директор

д-р экон. наук, профессор,
академик РАН

Е.А. Егоров

« » 2016г.



СПРАВКА

**о внедрении результатов диссертационной работы И.В. Оселедцевой
на тему: «НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗВИТИЕ МЕТОДОЛОГИИ
КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КОНЬЯЧНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ И КОНЬЯКОВ»
в научно-исследовательскую деятельность**

Результаты диссертационного исследования Оселедцевой И.В. нашли отражение в отчетах по научно-исследовательским работам, выполненным научным центром «Виноделие» с участием автора в соответствии с планами научно-исследовательских работ ФГБНУ СКЗНИИСиВ:

- 1) по теме «Разработка методологии управления качеством российских коньяков на основе использования комплексной системы контроля и регулирования качества коньячных дистиллятов» (2012-2013 гг.);
- 2) по теме «Разработать методологические положения формирования системы интегрального контроля качества и безопасности винодельческой продукции, обосновать систему критериальных показателей безопасности и качества» (2014-2016 гг.).

Результаты научных исследований теоретического и прикладного характера представлены в отчетах по научно-исследовательским работам, выполненным в рамках государственных контрактов:

- 1) отчет о НИР «Разработка комплексного метода установления подлинности коньячных спиртов и выявления признаков их фальсификации» (№ гос. регистрации 65 от 10.05.2011);
- 2) отчет о НИР «Разработка аттестованных методик идентификации подлинности винодельческой продукции с помощью высокоточного оборудования» ((№ гос. регистрации 37 от 14.06.2011г.).

Результаты диссертационного исследования использовались при подготовке методических документов:

- 1) Сборник методических рекомендаций по комплексному использованию методов установления компонентного состава коньячных дистиллятов с целью подтверждения подлинности» (Краснодар, ГНУ СКЗНИИСиВ, 2011 г.);
- 2) «Методические рекомендации по контролю качества коньячных дистиллятов и коньяков» (Краснодар, 2016 г.).

На основе, материалов, изложенных в диссертационной работе, подготовлены и введены в действие в ФГБНУ СКЗНИИСиВ следующие стандарты организации, базирующиеся на аттестованных в установленном порядке аналитических методиках:

- 1) СТО 00668034-032-2011 «Коньячные дистилляты. Методика определения качественного и количественного состава легколетучей фракции ароматических компонентов газохроматографическим методом» (Свидетельство об аттестации методики измерений № 125-01.00218-2011; ФР.1.31.2011.11238); введен в действие Приказом № 62 от 14.11.2011 г.;
- 2) СТО 00668034-030-2011 «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания ароматических альдегидов и кислот методом капиллярного электрофореза» (Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 121-01.00218-2011; ФР.1.31.2011.11241); введен в действие Приказом № 61 от 08.11.2011 г.;
- 3) СТО 00668034-031-2011 «Методика измерений «Коньячные дистилляты. Методика измерений содержания дубильных веществ титриметрическим методом» (Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 124-01.00218-2011; ФР.1.31.2011.11237); введен в действие Приказом № 60 от 08.11.2011 г.;
- 4) СТО 00668034-027-2011 Методика оценки подлинности российских коньяков методом капиллярного электрофореза (Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 113-01.00218-2011; ФР.1.31.2011.11239); введен в действие Приказом № 47 от 05.09.2011 г.

Материалы диссертационной работы были использованы при подготовке ряда конференций, организованных ФГБНУ СКЗНИИСиВ: «Роль экологизации и биологизации в повышении эффективности производства плодовых культур, винограда и продуктов его переработки» (2013 г.); «Новации в современных технологиях возделывания плодово-ягодных культур и винограда» (2015 г.).

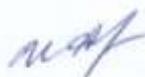
Результаты научных исследований, изложенных в диссертации, отражены в монографиях:

- 1) Оселедцева, И.В. Оценка подлинности коньячных дистиллятов: монография / И.В. Оселедцева; под ред. Т.И. Гугучкиной. – Краснодар: Известия вузов

- «Пищевая технология», 2012. – 195 с. – Деп. В ВИНТИ 18.04.2012, № 160-В2012
- 2) Егоров, Е.А. Географические зоны производства вин и национальных коньяков (бренди) высокого качества на юге России: монография / Е.А. Егоров, Т.И. Гугучкина, А.М. Аджиев, И.В. Оселедцева. - Краснодар: ГНУ СКЗНИИСиВ; Просвещение-Юг, 2013. – 155с.
 - 3) Оселедцева, И.В. Теоретические и практические аспекты контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков / И.В. Оселедцева. – Краснодар: Экоинвест, 2016. – 295 с.

Методические разработки используются для контроля качества продукции в рамках хоздоговорной деятельности с предприятиями ОАО «Фанагория», ООО «Коньячный завод «Темрюк», ЗАО «Новокубанское», ЗАО «Вино-коньячный комбинат «Русь», ООО «Объединенные Пензенские ЛВЗ», ОАО «Махачкалинский винзавод», ОАО «Цимлянские вина», ЗАО «МОСАЗЕРВИНЗАВОД», ОАО Агрофирма «Жемчужина Ставрополя», ООО ЛВЗ «Фортуна» и др.

Зам. директора по НИР,
д-р техн. наук, профессор



И.А. Ильина