

СТАТИСТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ ПО ФЕНОЛЬНЫМ И ФУРАНОВЫМ КОМПОНЕНТАМ КОНЬЯЧНОЙ ПРОДУКЦИИ, ИМПОРТИРУЕМОЙ В РЕСПУБЛИКУ БЕЛАРУСЬ

О.Н. Урсул¹, В.П. Курченко, Т.М. Власова, Н.В. Гавриленко, М.В. Матюнина
Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

¹ РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию», Минск, Республика Беларусь

Введение

Рост коньячного производства вызван высоким уровнем потребления алкогольной продукции, выдержанной в контакте с древесиной дуба. Поскольку классическая технология производства не может удовлетворить эти запросы в полном объеме, постоянно совершенствуются существующие и разрабатываются новые технологии приготовления коньячных напитков. Контроль качества расширяющегося ассортимента такой продукции является обязательным и представляет собой одно из звеньев предотвращения попадания на рынок недоброкачественных и фальсифицированных алкогольных напитков. Существующие технико-нормативные правовые акты (ТНПА) не позволяют в полном объеме контролировать заявленное производителем качество и подлинность алкогольной продукции. Новые методические подходы в оценке качества такой продукции и разработка современных инструментальных методик выполнения измерений будут способствовать выявлению фальсификаций разного уровня.

В коньяке идентифицировано свыше 700 химических соединений [1, 2, 3], каждый из которых вносит свой индивидуальный вклад в композицию ароматических и вкусовых свойств готового напитка. В процессе созревания коньячных спиртов летучие и нелетучие вещества фенольной и фурановой природы экстрагируются из дубовой бочки и/или образуются в результате химических превращений. Качественный химический состав и количественное содержание компонентов в различных образцах коньячной продукции могут существенно отличаться, что обусловлено рядом факторов: время контакта с древесиной дуба, вид и удельная поверхность дубовой древесины на единицу объема выдерживаемой продукции, способ её предварительной обработки, кратность использования бочки, температура в процессе выдержки, использование при изготовлении продукции дубовых экстрактов и других ингредиентов [1-3, 4].

Вследствие невысокого содержания ароматических веществ в коньячной продукции, целесообразно применение методики их анализа на основе высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [1, 5-7], которая должна соответствовать требованиям Международной организации виноградарей и виноделов (МОВВ) [8].

Целью данной работы являлся анализа состава фенольных и фурановых компонентов в коньячной продукции, произведенной в различных регионах, и выявление закономерностей их химических превращений.

Материалы и методы исследования

В качестве образцов для анализа были отобраны коньяки, произведенные во Франции, Армении, Грузии, Молдавии, Азербайджане и на Украине и официально импортированные в Республику Беларусь. Продукция французского региона была представлена коньяками заводов «Самус» категорий V.S., V.S.O.P. и X.O. и «Matrix» 3 и 4,5 лет выдержки; армянского региона – продукцией заводов-изготовителей Ереванского КВВК «Арапат», СП ООО «Грейт Вели», ВКЗ «Арташанский» и ЗАО «МАП» от 3 до 15-ти лет выдержки; грузинского региона – продукцией заводов-изготовителей АО «Оками», АО «Вазияни» и ООО «Кахети-1» 4–14 лет выдержки; молдавского региона – продукцией

заводов-изготовителей ВКЗ «Молдавский стандарт», ВКЗ «Золотой аист», СП «Колусвин», АО «Varza Alba» и АООТ «Арома» 3-7 лет выдержки; украинского региона – продукцией заводов-изготовителей ООО «Винконцерн» и ОАО Агропромышленная фирма «Таврия» возрастом от 3 до 8 лет; азербайджанская продукция заводов-изготовителей АООТ «Геокчайский коньячный завод» и ООО «Абшерон-Шараб» 5-ти лет выдержки.

Для проведения ВЭЖХ анализа в работе были использованы химические реактивы: 5-гидроксиметилфурфурол (CAS №: 67-47-0), фурфурол (CAS №: 98-01-1), 5-метилфурфурол (CAS №: 620-02-0), ванилин (CAS №: 121-33-5), синаповый альдегид (CAS №: 4206-58-0), 4-гидроксибензальдегид (CAS №: 123-08-0), кониферилловый альдегид (CAS №: 458-36-6), сиреневый альдегид (CAS №: 134-96-3), галловая кислота (CAS №: 149-91-7), ванилиновая кислота (CAS №: 121-34-6), сиреневая кислота (CAS №: 530-59-6), синаповая кислота (CAS №: 530-59-6), эллаговая кислота (CAS №: 476-66-4), p-кумаровая кислота (CAS №: 501-98-4) производства фирмы “Sigma-Aldrich”(США); ацетонитрил производства Криохром™ (Россия); метанол для жидкостной хроматографии фирмы Merck (Германия); трифторуксусная кислота фирмы Fluka (Австрия); спирт этиловый ректифицированный технический Бобруйского РУП «Гидролизный завод» (РБ).

Исследования выполняли на высокоэффективном жидкостном хроматографе Agilent 1200 (США) при следующих условиях: разделение компонентов на колонке с обращённой фазой (ZORBAX SB-C18 (Agilent Technologies, США)); градиентное элюирование ацетонитрилом, метанолом и 0,005% трифторуксусной кислотой (ТФУК); идентификация определяемых компонентов по временам удерживания и спектрам поглощения, установленным с использованием диодно-матричного детектора при двух длинах волн – 280 нм и 320 нм; регистрация и обработка полученных данных с помощью программного обеспечения “ChemStation”.

Результаты и обсуждение

Определение абсолютных значений количественного содержания компонентов.

Используемая в работе методика выполнения измерений массовой концентрации фенольных и фурановых соединений с помощью ВЭЖХ предназначена для определения следующих соединений в алкогольной продукции, выдержанной в контакте с древесиной дуба: дубильных веществ – галловой кислоты, эллаговой кислоты; фурановых соединений – фурфурола, 5-метилфурфурола, 5-гидроксиметил-2-фурфурола; производных лигнина гваяцилового ряда – кониферилового альдегида, ванилина, ванилиновой кислоты, – и сирингилового ряда – синапового альдегида, синаповой кислоты, сиреневого альдегида, сиреневой кислоты; 4-гидроксибензальдегида, p-кумаровой кислоты.

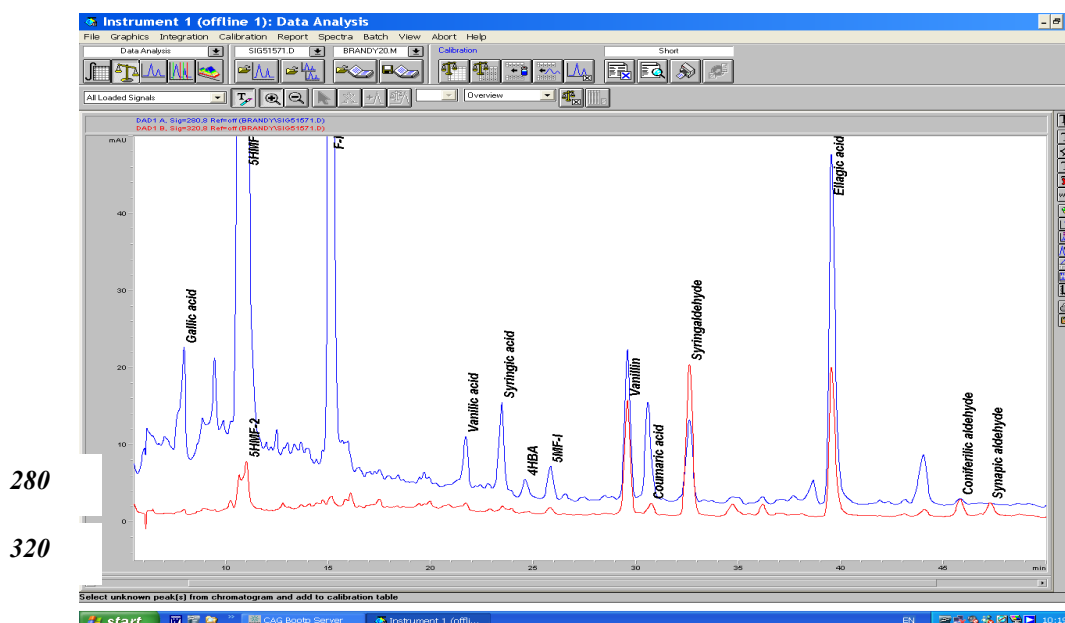


Рисунок 1 – Хроматограмма коньяка «Ной Классик» 10-ти лет выдержки производства Ереванского КВВК «Арагат»

На рис. 1 представлена хроматограмма одного из образцов исследованной коньячной продукции (коньяк «Ной Классик» 10-ти лет выдержки производства Ереванского КВВК «Арагат», Армения), полученная с использованием разработанной методики.

Профиль элюции свидетельствует об эффективности разделения фенольных и фурановых соединений, что обеспечивает их достоверное количественное определение.

Фенольные и фурановые компоненты способствуют формированию характеристических показателей коньяка в процессе выдержки. Они формируются преимущественно за счет составляющих дубовой клепки, экстрагированных в период выдержки: дубильных веществ, продуктов распада целлюлоз, гемицеллюлоз и низкомолекулярных компонентов лигнина.

Дубильные вещества

В процессе контакте с древесиной дуба в коньячные спирты в значительных количествах переходят дубильные вещества: преимущественно галловая и эллаговая кислоты [9, 10].

Галловая кислота

Эллаговая кислота

Фурановые соединения

Созревание коньячных спиртов сопровождается постепенным снижением процентного содержания спирта и повышением массовой концентрации экстрактивных

веществ древесины дуба. Гемицеллюлоза и целлюлоза под влиянием кислой среды подвергаются частичному гидролизу, в результате которого образуются продукты дегидратации углеводов – альдегиды фуранового ряда: фурфурол, 5-метилфурфурол и 5-гидрокси-метилфурфурол (5-НМФ), содержание которых увеличивается при выдержке только у молодых спиртов [5, 7, 11].

Фурфурол

5-гидрокси-метилфурфурол

5-метилфурфурол

По данным I. Caldeira [12], фурфурол образуется из пентоз, которые являются главными составляющими гемицеллюлозы, а 5-НМФ и 5-метилфурфурол – из гексоз, главных составляющих целлюлозы. Фурфурол появляется в результате реакций дегидратации арабинозы и ксилозы. При повышении температуры в процессе созревания коньячных спиртов увеличивается содержание фурфурола, который дает нехарактерные для коньяка «ромовые» тона, затем его количества начинают снижаться [12, 13]. Образование 5-метилфурфуола связывают с дегидратацией рамнозы, источником которой являются метилпентозаны древесины дуба [12]. Одной из причин высокого содержания 5-НМФ в коньяках может быть применение карамельного колера, составным компонентом которого он является.

В целом, региональные отличия в содержании фурановых компонентов коньячной продукции могут быть вызваны различием использованных технологических приемов производства, видом использованной древесины дуба для изготовления бочек и кратности использования этих бочек.

Продукты превращений низкомолекулярных компонентов лигнина

Из состава многочисленных продуктов превращения лигнина древесины дуба особого внимания заслуживают ароматические соединения гваяцилового ряда с одной метокси-группой в бензольном кольце – конифериловый альдегид, ванилин, ванилиновая кислота, – и сиригилового ряда с двумя метокси-группами – синаповый и сиреневый альдегиды, синаповая и сиреневая кислоты [9, 10, 13, 14]. На рис. 2 показаны пути образования некоторых производных лигнина в процессе созревания коньячного спирта.

На начальных этапах выдержки коньячного спирта происходит процесс этанолиза и гидролиза лигнинового комплекса с образованием нелетучих веществ и ароматических альдегидов преимущественно коричной группы: кониферилового и синапового.

В дальнейшем происходит насыщение двойных связей синапового альдегида с образованием сиреневого альдегида, при последующем окислении которого образуется сиреневая кислота, а из кониферилового альдегида образуется ванилин, который в дальнейшем окисляется до ванилиновой кислоты [12, 14]. Содержание этих веществ при выдержке закономерно увеличивается [1, 11, 14].

Качество коньяка или любого другого алкогольного продукта, выдержанного в контакте с древесиной дуба, нельзя оценить по одному показателю, без учета возрастных особенностей, региона производства и других перечисленных выше факторов. Для этих целей необходим набор статистических баз данных по компонентному составу коньячной продукции.

На основе разработанной методики было определено количественное содержание исследуемых компонентов в 75 образцах коньячной продукции. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Анализ содержания нелетучих компонентов лигниновой природы, исходя из путей их формирования (таблица 1, рис. 2), показал, что содержание альдегидов гваяцилового и сирингилового рядов колебалось в процессе выдержки, так как они вовлечены в формирование последующих продуктов в цепочке их превращений. Конечным продуктом этих реакций являются ароматические кислоты, чем объясняется их закономерное накопление с увеличением периода выдержки.

Полученные значения абсолютного содержания фенольных и фурановых компонентов в исследованной коньячной продукции представляют собой материал для включения в статистические базы данных по коньячной продукции.

А

Синаповый альдегид

Синаповая кислота

Сиреневый альдегид

Сиреневая кислота

Б

Конифероловый альдегид

Ванилин

Ванилиновая кислота

Рисунок 2 – Схема образования производных лигнина: А - сирингилового; Б – гваяцилового рядов [1]

Таблица 1 – Значения количественного содержания фенольных и фурановых компонентов в исследованной коньячной продукции.

№ п/п	Наименование коньячной продукции	Завод-изготовитель	Страна-производитель	Срок выдержки, лет, категория	Количественное содержание компонентов, мг/100 мл АА (абсолютного алкоголя)															
					Галловая кислота	Эллаговая кислота	Кониферил альдегид	Ванилин	Ванильная кислота	Синильный альдегид	Синальдегид	Сиреневый альдегид	Сиреневая кислота	Фурфурол	5-МФ	5-ГМФ	р-Кумаровая кислота	4-ГБА		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19		
1	«Camus Gosephine»	Camus La Grande Margue, S.A.	Франция	V.S.	17,77	24,55	0,78	1,88	3,8	1,34	-	3,96	2,57	19,15	0,68	36,66	-	-		
2	«Camus V.S. De Luxe»			V.S.	22,35	20,23	0,79	1,94	3,02	1,52	-	4,30	2,81	15,87	0,54	47,66	0,12	0,10		
3	«Camus V.S. de Luxe»S,A,			V.S.	23,56	103,00	0,63	2,02	4,50	1,15	-	4,13	3,1	18,49	0,62	15,262	0,15	0,15		
4	«Camus Grand V.S.O.P.»S.A.			V.S.O.P.	19,04	33,06	1,42	2,73	4,05	2,04	-	6,54	0,17	26,71	0,99	48,53	-	0,26		
5	«Camus Grand V.S.O.P.»S.A.			V.S.O.P.	20,94	32,45	0,79	1,91	4,67	0,83	-	4,69	3,93	17,39	0,65	52,98	-	0,14		
6	«Camus Borderies»S.A.			X.O.	18,61	35,20	1,35	2,75	4,09	1,91	-	6,63	4,07	26,89	0,94	47,47	-	0,19		
7	«Camus X.O. Superier»S.,A.			X.O.	18,81	34,95	1,41	2,72	4,46	2,04	-	6,49	4,22	26,86	0,95	48,14	-	0,17		
8	Cognas			«Matrix»	Франция	3	47,25	48,24	0,59	2,62	4,28	0,18	-	6,34	0,24	18,77	0,69	3,08	0,16	0,55
9	Cognas					4,5	36,10	51,60	0,98	2,42	5,62	1,51	-	5,64	4,75	2,09	0,90	38,24	0,17	0,26
10	«Арменьяк»	ВКЗ «Арташанский»	Армения	3	4,45	1,00	0,32	1,04	1,76	-	-	2,56	1,03	10,87	0,52	4,39	0,23	0,16		
11	«Арменьяк»			5	3,09	4,36	0,57	1,98	3,12	-	-	4,66	2,35	16,01	0,68	3,10	0,32	0,21		
12	«Арменьяк»			7	8,96	33,18	0,53	2,28	4,33	0,52	-	6,35	3,42	18,86	1,52	11,22	0,32	0,31		
13	«Ной Араспел»	Ереванский КВВК «Арагат»	Армения	3	2,29	16,00	0,46	4,13	1,89	0,71	-	2,52	1,48	9,54	0,64	11,97	0,12	0,16		
14	«Ной Араспел»			7	8,96	33,18	0,53	2,28	4,33	0,52	-	6,35	3,42	18,86	1,52	11,22	0,32	0,31		
15	«Ной Классик»			3	2,29	16,00	0,46	4,13	1,89	0,71	-	2,52	1,48	9,54	0,64	11,97	0,12	0,16		
16	«Ной Классик»			7	8,96	33,18	0,53	2,28	4,33	0,52	-	6,35	3,42	18,86	1,52	11,22	0,32	0,31		
17	«Ной Классик»	3	2,29	16,00	0,46	4,13	1,89	0,71	-	2,52	1,48	9,54	0,64	11,97	0,12	0,16				

18	«3 звездочки»	СП ООО «Грейт Велли»
19	«4 звездочки»	
20	«5 звездочек»	
21	«Севан»	
22	«Араме»	ЗАО «МАП»
23	«Араме»	

5	4,45	15,3 4	0,4 9	7,87	1,8 6	0,4 3	-	2,87	1,88	9,17	0,6 1	10,97	0,1 4	0,1 8
7	8,06	19,3 7	0,6 4	10,4 1	2,4 8	0,7 3	-	2,71	2,05 7	6,68	0,6 1	10,90	0,1 6	0,1 6
10	21,4 3	43,5 9	0,7 8	7,61	5,4 5	0,9 2	-	9,97	5,93	19,1 1	0,9 6	25,86	0,3 9	0,4 9
15	21,6 7	43,6 0	0,8 0	7,60	5,2 6	0,9 7	-	9,93	5,85	18,9 9	0,9 7	25,73	0,3 7	0,4 7
3	-	3,00	0,2 7	1,07	1,9 5	0,2 1	-	2,5	1,71	4,93	0,6 0	2,56	0,2 3	0,1 3
4	-	5,49	0,4 1	1,32	2,2 9	0,2 1	-	3,14	1,95	0,67	1,5 1	1,76	-	-
5	-	7,75	0,3 2	1,19	2,2 6	0,2 2	-	3,03	1,72	7,35	0,8 9	3,57	0,2 4	0,1 4
10	25,6 0	44,8 1	0,9 3	3,88	5,9 4	1,1 4	-	11,0 2	6,67	21,1 2	1,0 4	9,21	0,2 4	0,3 7
3	1,85	6,65	0,1 7	17,7 5	3,0 1	0,3 3	-	1,23	1,79	12,8 4	0,4 7	308,4 7	-	2,5 8
4	1,72	6,56	0,1 6	18,0 9	2,8 9	0,2 7	-	1,14	1,33	12,9 7	0,6 3	317,2 7	-	0,3 2

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
2 4	«Араме»	ЗАО «МАП»	Ар ме - н ия	5	1,86	6,60	0,2 0	18,3 0	2,8 2	0,3 0	-	1,1 6	1,7 2	13,0 6	0,5 7	237,6 4	-	0,3 8
2 5	«Араме»			6	2,80	14,6 8	0,3 4	9,62	1,9 4	0,4 8	-	1,7 0	2,2 4	17,0 5	0,7 4	153,5 4	-	0,1 1
2 6	«Араме»			7	3,42	14,2 9	0,3 0	17,0 2	3,9 1	0,5 0	-	1,8 7	2,8 8	17,1 7	0,6 7	335,7 2	-	0,3 8
2 7	«Древняя Колхида»	АО «Оками»	Гр уз ия	7	9,49	39,7 7	0,6 2	1,99	2,4 2	0,3 7	-	5,5 2	3,4 8	15,7 3	0,8 3	245,4 2	-	0,5 5
2 8	«Картли»			8	8,77	40,7 3	0,7 2	2,18	2,8 2	0,5 7	-	6,5 0	3,7 0	17,1 8	0,7 3	180,8 6	-	0,6 3
2 9	«Кахетия»			1 0	9,32	38,3 2	0,9 0	2,96	3,2 2	0,5 4	-	8,0 3	-	18,3 3	0,8 6	248,1 9	-	0,4 1
3 0	«Арагви»	АО «Вазиани»		4	12,1 7	28,9 4	0,4 3	1,42	2,7 5	0,2 1	-	4,9 1	2,1 5	14,7 3	0,9 5	204,6 5	-	0,4 1
3 1	«Эгриси»			6	12,1 7	41,9 9	0,4 7	1,45	2,7 5	0,2 1	-	5,0 7	2,1 5	14,6 8	0,9 5	211,5 5	-	0,4 1

3 2	«Варцixeали»	ООО «Кахети-1»		7	4,57	23,08	0,60	1,66	2,51	0,17	0,36	5,21	2,13	14,48	0,80	194,12	-	0,22	
3 3	«Греми»			10	8,95	27,63	0,54	1,51	2,55	0,21	-	4,82	2,27	14,26	0,73	284,17	-	0,48	
3 4	«Алавери»			14	14,50	18,80	0,21	2,94	2,31	-	-	1,09	0,11	9,26	0,61	181,20	0,15	0,16	
3 5	«Ахтала»			14	1,30	15,90	-	9,91	1,60	-	-	1,00	1,14	7,75	0,49	115,96	-	0,21	
3 6	«Алазани»			14	2,86	15,41	-	10,21	1,68	-	-	1,04	1,08	8,03	0,44	117,06	-	0,17	
3 7	«Кахети»			14	1,81	14,71	-	10,14	1,67	-	-	1,09	1,12	7,96	0,45	115,02	-	0,14	
3 8	«Телави»			14	15,53	16,86	-	2,95	1,96	-	-	1,15	1,58	9,40	0,52	115,95	0,13	0,16	
3 9	«Старый Тифлис»			14	0,49	15,04	-	10,04	1,67	-	-	1,07	1,03	7,80	0,45	115,87	-	0,14	
4 0	«Очень старый»			14	2,49	16,84	-	10,06	1,81	-	-	1,05	1,27	7,88	0,46	114,74	-	0,11	
4 1	«Молдавский стандарт»	ВКЗ «Молдавский стандарт»	М о л д о в а	5	-	30,15	0,79	1,68	3,89	-	0,44	0,91	7,22	8,79	0,41	180,3	-	-	
4 2	«Молдавский стандарт»				5	2,83	22,25	0,73	0,96	2,5	0,74	-	1,76	1,67	15,73	0,69	307,62	-	-
4 3	«Молдавский стиль»				5	0,56	30,99	0,53	4,78	2,75	-	-	1,68	1,69	8,82	0,53	164,48	-	-
4 4	«Стерх»				5	12,20	39,93	0,76	1,12	3,23	0,98	-	2,13	2,90	12,26	0,67	136,08	-	0,17
4 5	«5 звездочек»				5	13,37	33,95	0,72	1,06	0,42	0,92	-	2,04	2,31	10,87	0,71	116,93	-	0,21
4 6	«Версаль»				7	13,38	34,40	0,69	1,06	0,37	0,80	-	2,13	2,51	10,89	0,63	117,19	-	0,14
4 7	«Молдавский стиль»	ВКЗ «Золотой аист»		3	-	22,75	0,75	0,99	2,44	0,68	-	1,80	1,65	15,59	0,75	310,17	-	-	
4 8	«Молдавский стиль»			3	-	29,18	0,76	1,36	3,80	-	0,45	0,85	7,50	9,49	0,37	179,28	-	-	
4 9	«Флуераш»			4	-	32,47	0,83	1,53	4,32	-	0,48	0,95	8,52	8,49	0,41	195,79	-	-	
5 0	«Colus»	СП «Колусвин»		5	1,38	32,39	0,29	4,92	2,27	0,24	-	1,60	1,76	7,64	0,41	241,66	-	-	

5 1	«Colus» «Argus»	5	3,50	32,5 8	0,3 2	4,76	2,3 3	0,3 1	-	1,5 6	1,8 4	7,76	0,4 0	229,6 7	-	-
5 2	«Colus» «Premier»	5	4,09	33,0 9	0,3 2	4,99	2,4 1	0,2 5	-	1,6 2	1,8 8	7,88	0,4 2	235,8 3	-	-
5 3	«Старый граф»	5	3,49	31,7 6	0,2 7	4,75	2,3 4	0,2 7	-	1,5 3	1,6 4	7,88	0,3 5	228,4 4	-	-
5 4	«Colus»	5	4,35	19,8 8	1,2 0	0,42	0,9 8	-	-	0,8 2	1,0 2	4,49	0,2 0	324,4 7	-	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
5 5	«Магистр» классич. «Garling Collection»	АО «Barza Alba»	М ол до ва	3	1,46	16,0 2	1,1 2	2,37	2,10	2,52	-	4,68	3,07	5,44	3,4 6	93,82	-	-
5 6	«Магистр» классич. «Garling Collection»			3	2,76	18,8 3	1,8 4	4,24	4,56	3,96	-	6,53	4,60	7,29	0,5	84,58	-	0,1 8
5 7	«Магистр» классич. «Garling Collection»			5	1,22	16,3 3	0,9 9	1,99	1,81	2,34	-	4,32	2,79	5,19	3,2 0	94,74	-	-
5 8	«Магистр» классич. «Garling Collection»			7	16,5 5	48,1 5	2,3 7	8,16	8,59	2,11	0,4 3	17,9	16,7 7	11,5 4	1,2 7	93,50	-	-
5 9	«Гарлинг»			7	16,5 8	50,0 8	2,4 2	8,22	9,84	2,43	0,4 2	18,3 2	16,5	11,5 6	1,2 0	94,72	-	0,4 6
6 0	«Сперанца» классич. марочн.			7	15,6 9	47,1 5	2,6 8	9,36	11,2 7	2,60	0,5 2	19,8 6	20,3 0	11,7 7	1,3 9	84,35 7	-	0,5 3
6 1	«3 звездочки»	АООТ «Арома»		3	1,37	12,2 9	-	0,40	0,56	-	-	1,06	1,36	4,28	2,4 8	106,6 5	-	-
6 2	«Молдавский аист»			4	2,50	14,2 6	0,1 7	0,4	1,52	0,27	-	1,19	1,22	4,76	0,3 4	129,1 6	-	-
6 3	«Белый аист»			4, 5	3,17	16,8 5	0,2 7	0,74	2,04	0,62	-	1,84	1,35	5,13	0,3 6	135,0 5	-	0,1 6
6 4	«Молдавский аист»	ООО «Винконцерн»	Ук ра ин а	4	1,86	21,1 1	0,2 7	4,65	2,60	0,15	-	0,34	1,37	14,5 7	0,4 8	168,4 6	-	0,1 9
6 5	«Белый аист»			4	1,64	17,4 4	0,5 0	4,86	5,89	0,82	-	1,47	2,25	17,6 2	0,8 9	180,1 8	-	0,1 8
6 6	«Белый аист»			4	7,08	38,1 1	-	0,43	1,32	-	-	2,69	1,40	13,1 5	0,4 8	121,9 5	-	0,4 2

67	«Черный аист»	ОАО Агропромышленная фирма «Таврия»		5	-	19,93	0,19	2,37	2,46	0,10	-	0,27	0,82	14,24	0,45	149,28	-	0,25
68	«3 звездочки»			3	1,24	20,18	2,84	2,88	2,96	8,85	-	8,81	4,63	14,31	0,63	109,1	-	-
69	Георгиевский «3 звездочки»			3	1,25	23,56	4,34	4,01	3,37	12,63	0,73	12,93	6,8	15,20	0,78	132,92	-	-
70	«Борисфен»			4	1,22	21,25	2,85	3,41	2,94	7,83	-	8,63	4,50	17,57	0,76	127,67	-	0,17
71	«5 звездочек»			5	1,10	22,10	1,36	2,13	1,86	3,76	-	4,84	2,59	10,16	0,34	80,48	-	-
72	«Алекс Золотой»			5	6,71	39,45	1,80	2,40	3,71	4,73	-	7,81	4,40	18,89	0,81	88,90	-	0,39
73	«Георгиевский кавалер» марочн.			8	3,69	34,94	0,83	1,81	3,87	2,01	-	5,64	3,57	30,56	1,04	133,07	-	0,31
74	«5 звездочек»	АООТ «Геокайский коньячный завод»	Азербайджан	5	-	5,96	3,07	60,33	2,40	6,36	0,28	10,43	6,26	6,64	3,31	14,99	-	0,82
75	«Abseron»	ООО «Абшерон-Шараб»		5	-	5,63	0,11	10,23	2,23	0,20	-	0,52	1,01	11,95	0,28	252,71	-	0,12

Окончание таблицы 1

Статистический анализ корреляционных зависимостей в исследованных коньяках

При контакте коньячного спирта с древесиной дуба происходит формирование новых и изменение содержания имеющихся фенольных и фурановых соединений. Исходя из путей их превращений, представленных на рис. 2, следует предположить, что концентрации компонентов могут меняться в процессе выдержки как в сторону накопления, так и в сторону убывания. Исследование взаимосвязи изменения количества этих соединений проводили с помощью эмпирического корреляционного коэффициента r_{xy} на основе корреляционного анализа, широко применяемого в практике интерпретации данных [6, 7]. Этот тип статистического исследования направлен на раскрытие закономерностей изменения абсолютных значений большой выборки и позволяет количественно оценить взаимосвязь каждого отдельного значения друг от друга.

Оценка взаимосвязи концентраций компонентов в коньяках одного производителя

На основе полученных данных был проведен анализ изменения количественного состава коньяков в ходе выдержки. Во всех случаях были использованы абсолютные значения содержания 13 фенольных и фурановых компонентов в коньячной продукции (таблица 1). В качестве примера представлен корреляционный анализ зависимости изменения содержания каждого компонента в комплексе в армянских коньяках Ереванского КВВК «Арагат» возрастом от 3 до 15 лет (табл. 2).

Таблица 2 – Матрица корреляционной связи между компонентами коньяков одного производителя (n=5)

	гал ова я кис лот а	элла гова я кисл ота	ф у р фу ро л	5 - М Ф	5 - Г МФ	Р-ку маро в а я кисл ота	4-ГБ А	кони фери ловы й альд егид	вани лин	вани лино в а я кисл ота	сина повы й альде гид	сире нев ый альд егид	сире нева я кисл ота
гал о в а я кислота	1	0,98 9801	0,91 8306	0,96 1999	0,96 3755	0,99 1141	0,97 1452	0,97 2074	0,24 5935	0,99 2604	0,831 862	0,97 7609	0,99 0117
элла г о в а я кислота		1	0,95 809	0,98 9746	0,99 0472	0,99 6039	0,98 9297	0,93 9241	0,10 68	0,99 873	0,861 805	0,99 3571	0,99 6124
фурфурол			1	0,98 7318	0,98 7728	0,95 751	0,98 4294	0,80 4551	-0,13	0,94 7808	0,765 177	0,98 1023	0,96 3998
5-МФ				1	0,99 9552	0,98 3613	0,99 3459	0,88 228	-0,03	0,98 2964	0,842 468	0,99 538	0,98 7294
5-ГМФ					1	0,98 6604	0,99 5794	0,88 3167	-0,02	0,98 4883	0,835 92	0,99 6605	0,98 9236
Р-кумаровая кислота						1	0,99 3079	0,93 5198	0,13 9042	0,99 7153	0,819 889	0,99 4351	0,99 8843
4-ГБА							1	0,89 0049	0,03 8287	0,98 607	0,795 27	0,99 8924	0,99 5046
кониферил ый альдегид								1	0,41 2759	0,94 7982	0,848 036	0,90 3171	0,93 0105
ванилин									1	0,13 9043	-0,00 1	0,05 2742	0,12 5825
ванилиновая кислота										1	0,859 784	0,98 9647	0,99 5067
синаповый альдегид											1	0,81 1993	0,81 3888
сиреневый альдегид												1	0,99 7167
сиреневая кислота													1

По значениям данных корреляционных зависимостей можно предположить, что при производстве коньяка не использовано купажиrowание коньячных спиртов; добавлены дополнительные вещества, улучшающие качество коньячного продукта.

Приведенные значения корреляционного коэффициента (табл. 2) показывают закономерное изменение концентраций между компонентами одного производителя, где коэффициент $r_{xy} \rightarrow 1$. В основе взаимосвязи между компонентами в продукции разных лет выдержки одного производителя может быть использование одного коньячного спирта при составлении коньяка (миллезимные коньяки). В таких случаях изменение содержания одного составляющего с увеличением сроков выдержки ведет за собой изменение концентраций другого в сторону убывания или накопления по приведенной выше схеме (рис. 2).

Отсутствие корреляции ванилина с другими компонентами (табл. 2) может быть следствием экзогенного внесения этого вещества в состав коньяка, что, как видно из таблицы 2, нарушает гармоничное сочетание компонентного состава коньячного спирта, сформированного в ходе соответствующего периода созревания.

Оценка родства коньяков одного производителя по компонентному составу

Принадлежность ряда коньячных продуктов к одному производителю можно оценить с помощью анализа по полному компонентному составу 13 соединений (табл. 3). В данном случае статистическая обработка данных направлена на исследование совокупного изменения количества заданных компонентов у одного образца любого возраста от совокупного изменения количества этих же компонентов у другого образца. Как правило, образцы с близкими сроками выдержки имеют более высокий коэффициент корреляции.

Таблица 3 – Корреляционная связь между коньяками одного производителя по составным компонентам ($n=13$)

	"Ной Араспел", 3 года	"Ной Араспел", 5 лет	"Ной Классик", 7 лет	"Ной Классик", 10 лет	"Ной Классик", 15 лет
"Ной Араспел", 3 года	1				
"Ной Араспел", 5 лет	0,969474	1			
"Ной Классик", 7 лет	0,894655	0,959658	1		
"Ной Классик", 10 лет	0,922599	0,922479	0,928102	1	
"Ной Классик", 15 лет	0,920077	0,920861	0,928159	0,999964	1

Из данных таблицы 3 видно, что существует тесная связь между коньяками разного срока выдержки данного производителя, что свидетельствует о сходных условиях формирования гармоничного сочетания исследуемых компонентов.

Рассмотренные корреляционные зависимости могут послужить критериями общей оценки подлинности, наличия купажности и принадлежности конкретного коньячного продукта к названному заводу-изготовителю. Идентификация и дифференциация такой алкогольной продукции возможна с учетом наличия данных о компонентном составе 3-х и более образцов заявленного производителя.

Таким образом, на различных стадиях выдержки коньячных спиртов происходит формирование гармоничного сочетания фенольных и фурановых компонентов в соответствии со сроком выдержки. С помощью метода ВЭЖХ установлено, что изменения в содержании компонентов коньячных спиртов в процессе выдержке происходят довольно медленно и неравномерно по каждому веществу. Оценка корреляционной взаимосвязи между концентрациями компонентов может послужить для идентификации коньяка, а также

для выделения компонентов, закономерное изменение содержания которых может быть основой для создания критериев подлинности коньяка.

Литература

1. Скурихин, И.М. Химия коньяка и бренди / И.М. Скурихин – Дели, 2005, с.296.
2. Оганесянц, Л.А. Дуб и виноделие / Л.А. Оганесянц – Москва, Пищепромиздат, 2001, с. 359.
3. Мартыненко, Э.Я. Технология коньяка / Э.Я. Мартыненко – Симферополь, 2003, с. 320.
4. Хаджиев, М.С. Выбор качественного коньячного спирта. Аналитический и органолептический подход / М.С. Хаджиев, П.Я. Мишиев, М.К. Устаров // Виноградарство и виноделие – 2003, № 1, с.18.
5. Савчук, С.А. Хроматографические методы в контроле качества коньяков и коньячных спиртов / С.А. Савчук, Г.М. Колесов // Журнал аналитической химии – 2005, т.60, №8, с. 848-868.
6. Савчук, С.А. Идентификация винодельческой продукции методами высокоэффективной хроматографии и спектрометрии / С.А. Савчук, В.Н. Власов // Виноград и вино России – 2000, № 5, с. 5-12.
7. Vlassov, V.N. Application of GC/MS method for the identification of brandies and cognacs / V.N. Vlassov, D.S. Maruzhenkov // *Analisis* – 1999. Vol. 27 (7), с. 663-667.
8. Сборник международных методов анализа спиртных напитков, спиртов, водок и ароматической фракции напитков. – М. Пищепромиздат, 2001. – 332с.
9. Маркосов, В.А. Исследование ароматических веществ украинских и российских коньяков / В.А. Маркосов, Ю.Ф. Якуба // Виноградарство и виноделие – 2006, №4, с.10-11.
10. Caldeira, I. Improved method for extraction of aroma compounds in aged brandies and aqueous alcoholic wood extracts using ultrasound / Ilda Caldeira, R.Pereira, M.Cristina Clímaco, A.P.Belchior, R.Bruno de Sousa // *Analytica Chimica Acta* – 2004. –Vol. 513. – pp. 125-134.
11. 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. 12-13.
12. Caldeira, I. Volatile composition of oak and chestnut woods used in brandy ageing: Modification induced by heat treatment / Ilda Caldeira, M.C. Clímaco, R. Bruno-de-Sousa, A.P. Belchior // *Journal of Food Engineering*— 2006. –Vol. 76.–pp. 202–211.
13. Скурихин, И.М. Химия коньячного производства/ И.М. Скурихин– Москва, 1968, с.283.
14. 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, M.I.Spranger, R.Bruno-de-Sousa // *Ciencia Tech. Vitiv.* — 2004. –Vol. 19, № 1 – pp. 13-27.

STATISTICAL DATA OF PHENOLIC AND FURANIC COMPONENTS OF COGNAC PRODUCTS, WHICH ARE IMPORTED INTO REPUBLIC OF BELARUS

O.N. Ursul¹, V.P. Kurchenko, T.M. Vlasova, N.V. Gavrilenko, M.V. Matunina

Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

¹ RUE « Research and Practical Centre of National Academy of Sciences of Belarus of Food Products», Minsk, Republic of Belarus

The developing standards and control methods of cognac products exist; however, they are inefficient for adulteration detention. Additional instrumental methods of the cognac quality control submitted in this article on the base of high property liquid chromatography (HPLC). Analysis was conduct on the cognacs from different districts of different maturation time. Since the examined

quantity of components contents is shown, it should be better to create statistic data bases of factories and investigate detail correlation dependence between components.