

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**На правах рукописи
УДК 663. 241: 53.52**

АЛИЕВА МУХАББАТ ИЛХОМЖАНОВНА

**ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПРИ
ВЫДЕРЖКЕ КОНЬЯЧНОГО СПИРТА**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

Специальность: 5А 321001-«Технология производства вина и спирта»

**Научный руководитель
к.т.н. Закирова М.Р.**

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ		2
ВВЕДЕНИЕ		3
ГЛАВА I	ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ КОНЬЯКА	9
1.1.	Факторы определяющие качество коньячных виноматериалов и коньячного спирта	9
1.2	Окислительно-восстановительные процессы при выдержке КС	12
1.3	Роль кислорода в коньячном производстве	14
1.4	Химические и биохимические преобразования нелетучих компонентов дуба	18
1.5	Антиоксиданты в коньячном спирте	24
	Выводы по I главе	30
ГЛАВА II	МЕТОДЫ АНАЛИЗОВ «ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ КОНЬЯЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА»	
2.1	Объект исследования	31
2.2	Постановка эксперимента	32
2.3	Методы анализа	33
	Выводы по II главе	37
ГЛАВА III	ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПРИ ВЫДЕРЖКЕ КОНЬЯЧНОГО СПИРТА	
3.1	Изменение компонентов коньячных спиртов различных сроков выдержки, участвующих в окислительных процессах	38
3.2	Антиоксиданты коньяков различного качества	42
3.3	Летучие компоненты как продукты окисления и новообразования при выдержке коньячных спиртов	45
	Выводы по III главе	65
	Заключение	67
	Список использованной литературы	68
	Приложение	76

ВВЕДЕНИЕ

Приоритетной задачей страны является создание в 2015 году широких возможностей для развития частной собственности и частного предпринимательства путем осуществления коренных структурных преобразований в экономике республики, последовательного продолжения процессов модернизации и диверсификации.

«Наша главная цель – решительно следовать по пути широкомасштабных реформ и модернизации страны» [1]. Осуществлена посадка новых садов на площади почти 50 тысяч гектаров, в том числе более 14 тысяч гектаров садов интенсивного типа, а также виноградников – на площади 23 тысячи гектаров.

Мы экспортируем более 180 видов свежей и переработанной плодоовощной продукции в 80 стран мира. Функционирование свободных рыночных цен, складывающихся на основе действительного спроса и предложения, является важнейшим звеном рыночной экономики, обеспечивающим тесное взаимодействие производителей и потребителей продукции».

«Пожалуй, в выборе подходов, тактики и стратегии либерализации цен как нигде конкретно проявился один из принципов реформирования экономики – постепенность и поэтапность проводимых реформ в республике» [2].

В результате последовательной реализации принятой программы приоритетного развития промышленности в 2011-2015 годах и отраслевых программ по модернизации, техническому и технологическому обновлению производств в структуре промышленности все большее место занимают обрабатывающие отрасли, производящие конкурентоспособную продукцию с высокой добавленной стоимостью. Сегодня эти отрасли производят более 78 процентов промышленной продукции страны. В структуре экспорта в течение последних лет четко прослеживается

устойчивая тенденция роста объемов экспортных продаж готовой конкурентоспособной продукции.

В 2020 году предусматривается увеличить производство плодоовощной продукции, винограда и бахчевых по сравнению с 2014 годом не менее чем в 2,3 раза [3].

Коньяк – это крепкий напиток крепостью 40-57%об. который готовится из спирта, полученного путём перегонки сухих белых виноматериалов и выдержанного много лет в контакте с древесиной дуба. Обладая ярким, живым и нарядным янтарно-золотистым цветом, в котором гармонично сочетаются ароматы цветущего винограда и осеннего дубового леса, приятным бархатистым вкусом с нежными смолисто-ванильными оттенками, коньяк стал изысканным спиртным напитком.

Промышленное производство коньяка началось в середине 17 в. во Франции в районе города Коньяк. По существующим в мире традициям названия вин и коньяков обычно связывают с районом их производства, особенностью технологии или с историческими фактами.

Технология коньячного производства предусматривает: подбор сортов винограда; приготовление виноматериалов; перегонку (выкурка) их на коньячный спирт; выдержка спиртов в дубовых бочках или в эмалированных цистернах с погруженной дубовой клепкой, от 3 до 15 лет и более, в зависимости от марки коньяка; составление купажа путем смешивания разных спиртов (коньячных), умягченной воды, экстрактивных или душистых вод, сахарного сиропа и колера; обработку купажа холодом, а при необходимости, — оклеивающими веществами (бентонитом, желатином или яичным белком), фильтрация, выдержка в течение 3 месяцев для ординарных и 9, 12 месяцев — для марочных коньяков; розлив, оформление этикетками, кольеретками и реализация.

Узбекистан сегодня производит 24 вида коньяка. При этом, основной производственный потенциал по этому виду продукта составляют (коньяк) до 150тыс декалитров. Перед отраслью, стоит

стратегическая задача улучшения качества коньяков, расширения экспортного потенциала, усиления конкурентоспособности, обеспечения безопасности и экологической чистоты коньячной продукции.

Актуальность темы. Химический состав коньячного спирта довольно сложен и зависит как от сорта винограда, так и от технологии перегонки, способов и длительности выдержки. Изучение и анализ отдельных компонентного состава, вновь образовавшихся соединений с использованием современных методов анализа, определение роли антиоксидантов коньячных спиртов в ходе их созревания, с одновременным повышением качества выпускаемой продукции, в настоящее время остается актуальной.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования определили коньяк и коньячные спирты различных лет выдержки. Предметом исследования является антиоксидантная активность и новообразования летучих компонентов при выдержке коньячных спиртов.

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является изучение антиоксидантной активности коньяков, компонентного состава свежеперегнанного и выдержанных коньячных спиртов. В связи с поставленной целью определили следующие задачи исследования:

- установление и изучение компонентного состава коньячных спиртов различных сроков выдержки, участвующих в окислительных процессах.
- изучение роли антиоксидантов в идентификации качества и возраста коньяков
- определение концентрации веществ и антиоксидантов, экстрагируемых из дубовой бочки, в ходе выдержки коньячных спиртов.
- летучие компоненты как продукты окисления и новообразования при выдержке коньячных спиртов

Основные вопросы и гипотезы. Важное значение при созревании коньячных спиртов имеют продукты гидролиза лигнина, являющегося антиоксидантом. Антиоксиданты – это природные или синтетические

вещества, которые предотвращают разрушающее действие свободных радикалов (оксидантов). Основными антиоксидантами вин принято считать фенольные вещества. Фенольные соединения участвуют в процессах, в частности в окислительно-восстановительных реакциях, в реакциях с азотистыми веществами, альдегидами, углеводами. Отмечено наличие моно и полимерных форм фенольных веществ. Чем старше возраст коньячных спиртов, тем больше полимерных форм. Фенолы, извлекаемые при выдержке из древесины под воздействием кислорода образуют перекиси, которые впоследствии, используются для медленного окисления (в присутствии металлических катализаторов) других компонентов среды.

Степень изученности проблемы. Сложные физико-химические процессы, происходящие при выдержке коньячного спирта освещены во многих исследованиях ученых, изучались и продолжают изучаться многими отечественными и зарубежными исследователями, [4,5,6,7]. Ими заложены основы химии коньячного производства и изучены процессы, связанные с превращениями элементов дубовой древесины и их взаимодействием с компонентами коньячного спирта. Окислительные процессы начала технологии коньяка вообще не изучены – перегонки, влияние режимов, способов. Есть данные об антиоксидантной активности в готовых коньяках, но недостаточно изучена антиоксидантная активность при производстве коньяка.

Методы исследования. При определении физико-химических показателей сусле и вина использовали методы анализа, принятые в отрасли [8].

АОА определяли на закрытом платиновом электроде Кларка. Измеряли скорость дыхания и по скорости дыхания вина определили АОА [9], Концентрации летучих компонентов устанавливали методом газовой хроматографии на хроматографе Skarus-400, Perkin-Elmer.[10]

Научная и практическая значимость. Научная значимость работы заключается в том, что экспериментальные данные по содержанию различных компонентов коньячного спирта, выдержанного в условиях комбината ОАО «Тошкент-вино комбинати», показывают, что он содержит компоненты, определяющие высокое качество коньяка.

Практическая значимость исследований по определению компонентов образующихся, подвергшиеся реформированию в результате окисления коньячного спирта могут быть использованы при составлении нормативных документов в качестве методики контроля состава исходных, промежуточных и конечных продуктов производства коньяка, установлению натуральности коньяка. На основе полученных данных возможна модернизация технологии выдержки коньячного спирта, путем управления окислительно-восстановительными процессами в период созревания коньячных дистиллятов. При исследовании были использованы коньячный виноматериал и коньячные дистилляты комбината ОАО «Тошкент-винокомбинати».

Научная новизна. Впервые продемонстрирована динамика количественного содержания примесей, являющихся продуктом воздействия антиоксидантов при выдержке коньячного спирта. -Экспериментальные данные по качественному составу компонентов коньячных спиртов свидетельствуют о наличии антиоксидантов, экстрагируемых из дубовой древесины.

-Теоретически обосновано интенсификация окислительно-восстановительных процессов в коньячных дистиллятах.

-Установлены изменения состава компонентов дистиллята коньяков, участвующих в окислительном процессе, в зависимости от сроков его выдержки.

-По результатам анализа химического состава коньячных спиртов определили последовательное окисление до образования эфиров.

Структура и объем диссертации представляет собой рукопись, изложенную на 75 страницах компьютерного набора, состоит из введения и 3 глав, посвященных обзору литературы, экспериментальной части, результатам исследований и их обсуждению, выводов. Иллюстрирована 6 рисунками, 12 таблицами. Список использованной литературы включает 77 наименований.

Во введении обосновывается актуальность темы, изложены цель и научная новизна диссертации, практическая ценность и ее структура.

В литературном обзоре (глава 1) изложены основные особенности процесса созревания коньячных спиртов, производства коньяка.

В экспериментальной части (глава 2) приведены характеристика объектов исследования, характеристика реагентов и рабочих растворов, методики проведения экспериментов.

В главе 3, «Результаты и их обсуждение», приводятся экспериментальные данные, полученные автором, в соответствии с целью и задачами исследований.

Работа выполнена на кафедре «Технология пищевых производств» Ташкентского химико - технологического института и в Центральной научно-исследовательской лаборатории Санитарно Эпидемиологической станции Медико-Санитарного Объединения Министерства Здравоохранения Республики Узбекистан.

ГЛАВА 1.ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ КОНЬЯКА

1.1. Факторы, определяющие качество коньячных виноматериалов и коньячного спирта. В связи с особенностью приготовления коньячных виноматериалов, применение сернистого ангидрида исключено. Применение SO_2 в коньячном производстве запрещено вследствие образования при перегонке–тиоэфиров, обладающих резким неприятным запахом; окисления сернистой кислоты в серную, способной корродировать внутреннюю поверхность перегонного куба, оказывать отрицательное действие на созревание спиртов. Окислительный процесс может быть использован как фактор исправления пороков коньяка. Принцип заключается в окислении сернистой кислоты молодого коньячного спирта в серную за счет перекиси водорода или свежегашеной извести, используемых в качестве окислителя [11].

Известно, что с момента раздавливания ягоды винограда, затем при осветлении и сбраживании сусла, хранении и перегонке виноматериалов происходит образование вторичных и побочных соединений, переходящих в коньячный спирт и оказывающих влияние на качество будущего коньяка.

Большинство вторичных, так и побочных продуктов брожения являются летучими компонентами, которые при дистилляции вина переходят в коньячный спирт и участвуют в формировании аромата и вкуса будущего коньяка. Содержание этих компонентов в коньяках зависит от состава исходного сырья-винограда[12].

Образование н-пропанола, изобутанола, изоамиловых спиртов и изоамилацетата происходит только в процессе спиртового брожения и зависит в основном от условий брожения и состава сусла, а интенсивность накопления коррелирует с интенсивностью брожения. Образование же этилацетата, этиллактата, ацетальдегида и летучих кислот происходит как

в процессе спиртового брожения. Образование этиллактата при спиртовом брожении в обычных условиях незначительно и не превышает 2—3 мг/дм³.

Массовая концентрация изоамилацетата в коньяках должна быть не более 1 мг на 100 см³ б. с., его количество в коньячном виноматериале, а затем и в спирте необходимо регулировать изменением условий спиртового брожения, и величиной головной фракции при перегонке.

Сравнительно низкая спиртуозность коньячных виноматериалов и отсутствие свободной сернистой кислоты в них создают благоприятные условия для микробиальной порчи и глубокого окисления в период хранения их до окончания сезона перегонки, в результате чего зачастую снижается выход и качество коньячного спирта[13].

Уменьшение образования изоамиловых спиртов и увеличение образования жирных кислот C₂- C₁₂ и их этиловых эфиров положительно влияют на качество и выход коньячных спиртов.

Лучшие коньяки получаются из высоко кислотных и малоэкстрактивных виноматериалов. Высокая кислотность (выше 8 г/дм³) способствует сохранению качества виноматериалов до перегонки. Она снижает возможность бактериальных заболеваний и предохраняет от избыточного окисления, способствует образованию этиловых эфиров винной, яблочной, янтарной кислот, гидролизу связанных форм ароматических веществ, а также связыванию азотистых соединений, тем самым препятствует переходу в дистиллят летучих аминов (нежелательных компонентов). Перегонка высоко экстрактивного виноматериала дает жгучий и жесткий вкус коньячного спирта. Лучшими коньячными виноматериалами считаются виноматериалы, в которых содержание дубильных и красящих веществ не превышают 0,2г/дм³

Виноматериалы коньячного направления должны быть легкими, малоэкстрактивными, умеренно спиртуозными и высоко кислотными, обладать нежным, тонким, нейтральным или цветочно-фруктовым ароматом. Содержать оптимальное количество высших спиртов, эфиров,

альдегидов, кислот и других ароматических веществ. Концентрация экстрактивных веществ должна быть не более 16г/дм^3 , дубильных и красящих веществ — не более $0,2\text{г/дм}^3$, летучих кислот—не более $1,5\text{г/дм}^3$, крепости—не менее 7,5% об. содержанию сахара не более 0,1%, общая кислотность не менее 5г/дм^3 . Содержание дрожжей должно быть в пределах 1—3%, а сернистого ангидрида (общее) не более 15мг/дм^3 .

Важнейшим свойством гемицеллюлоз является их способность подвергаться гидролизу в присутствии кислот с преобразованием сахаров, которые, переходя в раствор, заметно смягчают вкус коньков [14].

Гемицеллюлозы, гидролизуются в спирте под влиянием кислот со скоростью, изменяющейся в зависимости от pH и температуры, образуя разные сахара, а именно: глюкозу, арабинозу, ксилозу, галактозу и др.

Содержание высших спиртов – н-пропанола, н-бутанола, изобутанола, изопентанола, н-пентанола, н-гексанола – при выдержке в течение 15-20 лет уменьшается от 320 до 290 мг/дм^3 . Ароматические альдегиды – ванилин, сиреневый, синаповый и кониферилловый, образуются из продуктов распада лигнина и поэтому, их количество увеличивается в процессе выдержки. Количество высококипящих этиловых эфиров жирных кислот – капроновой, каприловой и каприновой, хотя и увеличивается, но незначительно (от 32 до 41 мг/дм^3). Содержание цис- и транс- β - метил- γ - окталактонов на протяжении всего срока выдержки увеличивается, а терпеноидов постепенно уменьшается.

В первые семь месяцев выдержки коньячных спиртов в бочках появляется ванилиновая кислота, ванилин, сиригиловый и кониферилловый альдегиды в больших количествах и в меньших – галловая, сиригиловая, п-оксибензойная кислоты.

Формирование коньячного аромата является результатом взаимодействия компонентов коньячного спирта с составными элементами древесины. Спирт приобретает букет коньяка только после длительной выдержки в бочках при определенной температуре, влажности и доступе

кислорода[15]. При этом происходят физические, химические и биохимические изменения, формирующие типичные свойства коньяка.

1.2 .Окислительно-восстановительные процессы при выдержке коньячного спирта

Основными процессами при созревании коньячного спирта являются окислительные. В процессе окисления компонентов коньячного спирта при сравнительно низком окислительно-восстановительном потенциале сохраняются первичные ароматические вещества, тогда как искусственное окисление при высоком окислительно-восстановительном потенциале ведет к разрушению букета и формированию посторонних тонов не свойственных натуральным коньякам.

Фенольные вещества вин являются легко окисляемыми веществами. Фенолы, извлекаемые при выдержке из древесины под воздействием кислорода образуют перекиси, которые впоследствии используются для медленного окисления (в присутствии металлических катализаторов). Фенольные компоненты коньячного спирта являются продуктами многоступенчатого процесса трансформации лигнина и танинов дуба при выдержке коньячных спиртов с образованием легкоусвояемых и физиологически активных соединений[16]

Необходимость кислорода при окислительных превращениях в коньячном спирте очевидна. Кислород участвует во всех реакциях, связанных с улучшением качества:

-окисление пропил - фенольных компонентов лигнина по двойной связи с образованием простейших ароматических альдегидов типа ванилина. При этом наблюдается усиление ванильного аромата.

- окисление дубильных веществ дуба с образованием растворимых продуктов, улучшающих вкус коньячного спирта [17]. установлена корреляция антиоксидантной емкости с содержанием фенольных соединений.

В выдержанных коньячных спиртах имеются несколько типов перекисей: перекиси типа хинонов, истинные перекиси и гидро перекиси-перекись водорода и перекисные соединения ацетальдегида. Гидроперекиси в спиртах находятся в больших количествах, чем хиноны и истинные перекиси. Образование гидроперекиси ацетальдегида может идти двумя путями. Ацетальдегид присоединяет перекись водорода или этиловый спирт окисляясь образует радикалы, которые участвуют в различных цепных реакциях окисления.

Количество гидроперекисей возрастает с повышением срока выдержки так в 2-летнем коньячном спирте равно 2 мг/л, в 10-летнем 4,7, в 16-летнем 11,1 мг/л и в 26-летнем 20,0 мг/л.

Высокая концентрация этилового спирта, содержащаяся в коньячном спирте, подавляет любую ферментативную активность. Все реакции окисления идут по неферментативному пути [18].

Перекиси, образующиеся при выдержке, расходуются на окисление различных компонентов его. При выдержке количество растворенного кислорода уменьшается, а перекисное число уменьшается, заметно уменьшается и ОВ-потенциал. Основными веществами коньячных спиртов, которые, регулируют ОВ – потенциал, являются кислород и фенольные вещества – таниды и лигнин, а также продукты их распада.

В коньячных спиртах основным фактором, регулирующим величину окислительно – восстановительного потенциала, является кислород. Значительное количество растворенного кислорода и высокий ОВ-потенциал коньячного спирта обуславливают интенсивное окислительно-восстановительные реакции [19].

В процессе окисления компонентов коньячного спирта в естественных условиях при сравнительно низком окислительно-восстановительном потенциале сохраняются первичные ароматические вещества, тогда как искусственное окисление при высокомоксидительно-восстановительном потенциале, ведет к разрушению букета и

формированию посторонних тонов не свойственных натуральным коньякам.

1.3. Роль кислорода в коньячном производстве.

При выдержке коньячных спиртов изменения происходят в порах дубовой клепки бочек. Проникающий в поры кислород воздуха и коньячный спирт взаимодействуют между собой и компонентами дубовой древесины, продукты превращения, которых участвуют в формировании качества коньяка. [20] Установлены следующие закономерности:

-при выдержке коньячных спиртов происходит увеличение сухого экстракта, кислотности и танидов;

-увеличиваются альдегиды и летучие кислоты, являющиеся продуктами окисления компонентов коньячного спирта и древесины дуба;

-появляются сахара за счет гидролиза гемицеллюлоз древесины, концентрации которых возрастают с увеличением срока выдержки спиртов;

-количество эфиров и высших спиртов изменяются незначительно.

Механизм участия кислорода в созревании коньячных спиртов сводится к тому, что он адсорбируется из воздуха древесиной дуба и связывается с содержащимися в ней танидами. Хиноны, образованные в результате окисления танидов, взаимодействуют с веществами коньячного спирта, как катализатор окисления [21]. Таким образом, древесина дуба служит катализатором окислительных процессов вследствие создания танидами окислительно-восстановительной системы. При окислении спиртов образуются альдегиды и летучие кислоты в концентрациях, пропорциональных концентрациям исходных спиртов. Окисляются в основном низкомолекулярные спирты – C_1 , C_2 , C_3 .

Коньячный спирт имеет кислую реакцию, высокую концентрацию спирта, насыщен кислородом и является в отношении древесины агрессивной средой. Эти сложные преобразования протекают с различной

скоростью в зависимости от состава коньячного спирта, температуры, выдержки, рН среды, удельной поверхности соприкосновения спирта с древесиной и других факторов. Периодически, 1—2 раза в год, в спирт подается кислород [22]. Насыщение спирта кислородом осуществляется следующими способами:

а) газовую камеру резервуара вводится кислород до избыточного давления 0,02 ат. При повторном насыщении кислород вводится в воздушную камеру в количестве 2,5—3 кг с вытеснением отработанного газа через спиртоловушку. По окончании продувания должно быть оставлено избыточное давление 0,2 ат,

б) дозирование осуществляется через дозатор кислорода. Дозирование кислорода следует совместить с перемешиванием.

Постепенно спирт пропитывается в клепку и объем его в резервуаре и крепость уменьшаются.

Созревание коньячного спирта протекает медленно при многолетней его выдержке в бочках или резервуарах, без активных воздействий. При этом в спирте протекают сложные многообразные реакции, весьма замедленные. Сущность процесса созревания коньячного спирта в химическом отношении еще недостаточно раскрыта.

В процессе выдержки в коньячном спирте образуются различные соединения, среди которых для сложения букета и вкуса коньяка, важное значение имеют продукты окисления лигнина [23].

В процессе созревания коньячного спирта в бочках контролю подвергаются следующие моменты:

- контроль при выдержке коньячного спирта в резервуарах
- контроль за содержанием кислорода в спирте.
- определение кислорода и установление срока внесения его, если количество кислорода ниже 10—15 мг/дм³;

В спиртах разных лет выдержки, установлено, что чем больше растворено в коньячном спирте кислорода, тем его потенциал выше, и

наоборот. Окислительным процессам при созревании коньячных спиртов всегда придавали большое значение фенолы, извлекаемые при выдержке из древесины, под воздействием кислорода образуют перекиси. Эти последние используются (с участием металлических катализаторов или пероксидазы) для дальнейшего медленного окисления с образованием веществ, обладающих запахом[24]. Основными процессами при созревании коньячного спирта являются окислительные, которые проходят в порах дубовой клепки, куда, с одной стороны, проникает кислород, а с другой – коньячный спирт, причем, весьма развитая поверхность пор катализирует эти процессы. На внутренней поверхности бочки обнаружены перекиси с участием которых протекают окислительные реакции, занимающие важную роль при образования букета и вкуса спирта [25].

Необходимость кислорода при окислительных превращениях в коньячном спирте очевидна. Кислород участвует во всех реакциях, связанных с улучшением качества:

1) окисление пропил – фенольных компонентов лигнина по двойной связи с образованием простейших ароматических альдегидов типа ванилина. При этом наблюдается усиление ванильного аромата;

2) окисление дубовых веществ дуба с образованием растворимых продуктов, улучшающих вкус коньячного спирта.

Кислород в коньячном спирте растворяется в больших количествах, чем в вине[26]. Если, для аэрирования использовали воздух, то максимальное количество растворенного спирте кислорода составляло 19 мг/дм³, при насыщении спирта кислородом – 31 – 37 мг/дм³ и даже выше.

При выдержке коньячного спирта в дубовых бочках содержание растворенного кислорода колеблется от 6 до 16 мг/дм³. Наивысшее содержание кислорода, наблюдается в верхнем слое (11,6 – 16,3 мг/ дм³) и наименьшее – в нижнем (6,4 – 13,7 мг/дм³).

Растворимость кислорода, как и других газов, понижается с увеличением температуры и содержанием экстрактивных веществ среды (см. табл.1)

Растворимость кислорода воздуха в коньячном спирте.

Таблица 1

Содержание экстракта, г/дм ³	Растворимость кислорода, мг/д м ³	Содержание экстракта, г/ дм ³	Растворимость кислорода, мг/ дм ³
0,0	11,4	1,3	9,5
0,2	11,1	1,5	9,2
0,5	10,7	1,7	8,9
0,7	10,4	1,9	8,6
0,9	10,1	2,2	8,3
1,1	9,8	2,5	8,0

Распределение перекисного и растворенного кислорода в коньячном спирте.

Таблица2

Продолжительность выдержки, год	Слой отбора пробы	Кислород, мг/ дм ³		
		общий	перекисный	растворенный
10	Верхней	15,89	2,00	13,89
	Нижний	13,83	3,25	10,58
6	Верхней	13,10	2,88	10,22
	нижний	12,16	3,39	8,78

Значительное количество растворенного кислорода и высоких ОВ – потенциал коньячного спирта обуславливают интенсивные окислительно – восстановительные реакции. Окислительные процессы при выдержке коньячных спиртов протекают довольно энергично. Это свидетельствует о том, что в них принимают участие катализаторы, но участие ферментов в связи с высокой спиртуозностью исключено [27].

Все основные способы ускорения коньячных спиртов можно по способу воздействия разделить на 3 группы: 1) окислительные; 2) экстракционные; 3) физические и термические.

Некоторые исследователи [28,29] вполне обоснованно считали, что созревание коньячных спиртов в бочках с окислительными процессами. Поэтому усилением окисления они надеялись ускорить созревание спиртов. Наиболее простой способ – это насыщение спирта кислородом

Некоторые предложения [30] по ускоренному созреванию спиртных напитков предусматривают сочетание электролиза с обработкой кислородом или озоном. При пропускании через жидкость воздуха, или кислорода, или озона. кислород переходит в озон. В результате происходит окисление неприятных примесей, прошедших при перегонке, и улучшается букет напитка.

Окислительные процессы необходимы при созревании коньячного спирта. В частности, при окислении дубильных веществ смягчается их вкус, а при окислении пропилфенольных компонентов лигнина по двойной связи в боковой цепи появляются ароматические альдегиды, улучшающие букет коньяков. По – видимому, резкие окислительные воздействия, наблюдающиеся при обработке озоном, не ограничиваются описанными выше превращениями. Озон [31] может окислять ароматические альдегиды типа ванилина дальше – до соответствующих кислот, а таниды – до полного разрушения углерода скелета. Этим и можно объяснить ухудшения вкуса и букета при подобных обработках. По всей вероятности, воздействию на спирт или коньяк гамма – лучей, электролиза, ультрафиолетового света также вызывает резкое окисление, которое в последствии может привести к ухудшению качества. Наиболее мягкой обработкой, из известных в настоящее время является, простое насыщение напитка воздухом или чистым кислородом [32].

1.4.Химические и биохимические преобразования компонентов дуба

Интенсивность экстракции дубовой древесины при выдержке коньячных спиртов в дубовых бочках сильно влияет на качественные показатели конечного продукта – коньяка.

Скорость экстракции в малых бочках после первого года выдержки существенно замедляется[33]. Такое явление объясняется быстрым уменьшением разницы между концентрацией танидов в древесине и спирте. Величина рН коньячных спиртов на протяжении первого года выдержки уменьшается достаточно быстро, в дальнейшем – медленнее, и за три года снижается, в среднем, от 5 до 4. Изменение рН и кислотности в бочках большой емкости происходит медленнее, чем в малой. Такое явление объясняется тремя причинами:

- в малых бочках, вследствие большой удельной поверхности, происходит более экстракция веществ древесины, имеющих кислую реакцию;
- из-за больших потерь на испарение в небольших бочках и увеличения относительного объема воздушной камеры, ускоряется окисление этилового спирта до уксусной кислоты;
- в малых бочках, происходит увеличение содержания кислот.

Существует зависимость степени экстрагирования веществ из древесины дуба от кислотности и спиртуозности среды [34]. Максимальное количество экстрактивных веществ, независимо от величины рН, экстрагируется при крепости водно-спиртовых растворов 45 % об. Это совпадает с максимумом экстракции дубильных веществ. Но степень экстракции веществ зависит от начального значения рН среды.

Извлечение сахаров в водно-спиртовых растворах мало зависит от спиртуозности. Интенсивность цвета водно-спиртовых растворов зависит от начального рН и спиртуозности. А спиртуозность водно-спиртовых растворов не влияет на экстрагирование титрируемых кислот. При более низкой спиртуозности происходит более интенсивная экстракция танидов дуба, являющихся достаточно сильными кислотами.

В процессе экстрагирования древесины дуба, выдержанного с коньячным спиртом, максимальное содержание экстрактивных веществ было зафиксировано при его крепости 55%об, что характеризуется

повышенным содержанием в экстракте лигнина, экстрагируемого при более высокой крепости.

В зависимости от рН и крепости коньячного спирта заметно изменяются соотношения между основными компонентами экстракта. С увеличением спиртуозности процентное содержание лигнина в экстракте увеличивается, а танидов – снижается. Содержание сахаров сначала снижается, а потом повышается, что объясняется появлением продуктов распада лигнина, реагирующих с феллинговой жидкостью. С повышением рН содержание танидов в экстракте увеличивается. Немного повышается процентное содержание сахаров в более кислом спирте.

Таким образом, на созревание коньячных спиртов оказывает влияние спиртуозность раствора. При крепости коньячного спирта 45...55 % об. в него переходит наибольшее количество экстрактивных веществ.

Доказано, что для получения высококачественных марочных коньяков разводить коньячные спирты до выдержки не целесообразно, так как при оптимальной крепости коньячных спиртов (около 65 %) происходит максимальное экстрагирование лигнина и образование ароматических альдегидов, улучшающих качество коньяка [35].

Эффективность подкисления коньячного спирта бывает различной и зависит от характера предыдущей обработки древесины. Подкисление образцов с древесиной вызывает более резкое увеличение танидов. Поэтому высочайшую оценку получают образцы коньячного спирта, выдержанные с древесиной, предварительно обработанной слабой щелочью без дополнительного подкисления. Образцы с подкисленным коньячным спиртом имеют более грубый вкус. Оптимальная величина рН при созревании коньячных спиртов в дубовых бочках находится в слабокислой среде (рН около 4,0...4,5).

Доказано [36], что оптимальная температура для выдержки коньячных спиртов в дубовых бочках 20°C. При этой температуре созревание спиртов протекает достаточно интенсивно и потери

сравнительно небольшие. Снижение температуры выдержки приводит к резкой задержке созревания, а потери абсолютного спирта незначительно уменьшаются. Повышение температуры выдержки коньячных спиртов (выше 20°C) приводит к ускорению созревания, но при этом резко увеличиваются потери.

Чем старше дубовая коньячная бочка, тем она ценнее для будущего коньяка, провел эксперименты с разными параметрами и показателями. Было установлено, что с увеличением срока использования дерева, из него экстрагируется меньше танидов и больше лигнина. Коньячные спирты в результате становятся более высокого качества. Самые качественные коньячные спирты получались при вторичной заливке [37].

Химические преобразования лигнина. В процессе выдержки коньячных спиртов в дубовых бочках происходит увеличение абсолютного содержания лигнина. Относительное содержание лигнина среди экстрактивных веществ коньячных спиртов сначала, до 6 лет выдержки, немного увеличивается, а после 10 лет – уменьшается. Это обусловлено тем, что продукты распада лигнина коньячного спирта являются химически активными соединениями, частично выпадающими в осадок, вступая в разные химические реакции с разными соединениями.

При выдержке коньячного спирта часть нелетучих продуктов распадается с образованием нелетучих веществ и ароматических альдегидов [38]. После пяти месяцев выдержки в спирте появляется сильный ванильный аромат, приближающийся к аромату выдержанных коньячных спиртов, золотисто-желтый цвет и мягкий вкус. Улучшение аромата и вкуса коньячного спирта наблюдается и при добавлении препарата лигнина дуба в дозах до 0,6 г/дм³.

Существенно влияют на аромат коньяков продукты химического преобразования ароматических альдегидов. Установлено, что при увеличении спиртуозности и кислотности среды (уменьшение pH),

повышается содержание ароматических альдегидов и интенсивность ванильного тона[39].

При хранении эфирной вытяжки до 27 месяцев содержание ароматических альдегидов немного увеличивается, что объясняется их окислением до ароматических кислот. В целом, содержание ароматических альдегидов при выдержке коньячных спиртов до 15 лет увеличивается и достигает 8,7 мг/дм³. Это объясняется тем, что поскольку коньячный спирт имеет заметную кислотность и высокую спиртуозность, то происходит этанолиз лигнина с образованием ароматических альдегидов. То есть, при выдержке коньячных спиртов с конифрилового и сирингилового спиртов образуются соответствующие альдегиды, распадающиеся потом при дальнейшей выдержке с образованием ванилина и сиреневого альдегида, вследствие окисления по двойной связи в боковой цепи.

В связи с тем, что эти простые ароматические альдегиды имеют более интенсивный ванильный запах, чем соединения, из которых они образовались, то при окислении интенсивность ванильного тона в аромате коньячных спиртов увеличивается.

В дереве дуба найдены гликозиды типа кониферина и сирингина, находящиеся в живой ткани, а именно в камбиальном слое заболони. Там они под действием ферментных систем превращаются в лигнины. Кроме того, при водном гидролизе дерева с использованием высоких температур и давления образуются ароматические альдегиды [40].

При этом, в гидролизате найдены ванилин и конифириловый альдегид, а также, в меньших количествах, кумаровый альдегид. Таким образом, при гидролизе, в отличие от этанолиза, преобладают ароматические альдегиды с двойной связью в боковой цепи типа



Установлено, что основным биохимическим процессом распада лигнина при выдержке коньячного спирта в дубовых бочках является не этанолиз, а растворение и гидролиз лигнина до ароматических альдегидов

типа конифирилового альдегида, которые, в свою очередь, при окислении по двойной связи в боковой цепи образуют ароматические альдегиды типа ванилина[41]. Ароматические альдегиды могут конденсироваться с образованием нерастворимых осадков или разрушаться с образованием более простых соединений типа гваякола, или окисляться до соответствующих ароматических кислот.

Преобразование дубильных веществ - способность окисляться под действием кислорода воздуха. Окисление танидов происходит вследствие реакций гидроксильных групп. При окислении дубильных веществ (как и углеводов) выделяется диоксид углерода. Этот биохимический процесс характеризуется распадом ароматического ядра.

На протяжении 5...10 лет выдержки коньячных спиртов содержание танидов закономерно увеличивается. В дальнейшем экстракция танидов из клепки замедляется и преобладает их окисление с частичным выпадением в осадок. В коньячных спиртах 15...20 летней выдержки содержание танидов не изменяется.

Важную роль в коньячном спирте играют дубильные вещества[42]. Они смягчают вкус и улучшают цвет, и, что очень важно, принимают участие в преобразованиях других компонентов. Присутствие дубильных веществ способствует усилению использования коньячным спиртом кислорода.

Таниды дуба способствуют альдегидо - и ацеталеобразованию. Кроме того, таниды дуба являются антиоксидантами для ряда компонентов коньячного спирта. Они препятствуют окислению ароматических альдегидов. Кислотность коньячного спирта сильно влияет на важнейшие реакции, определяющие его качество: окисление танидов, добывание и распад лигнина, гидролиз гемицеллюлоз и др. В коньячном производстве различают летучие и нелетучие кислоты, а также их сумму, т. е. титрируемую кислотность. Нелетучие кислоты представлены дубильными веществами, летучие – в основном, уксусной кислотой.

При выдержке коньячных спиртов в дубовых бочках количество летучих и нелетучих кислот увеличивается, но таким образом, что процент летучих кислот от общей кислотности все время уменьшается.

Активная кислотность коньячного спирта, полученного из несульфитированного виноматериала, имеет значение рН 5,0...6,0. В дальнейшем при выдержке рН интенсивно снижается на протяжении двух лет, а начиная с пяти лет выдержки, остается в пределах 4,2...4,0. Полученный коньячный спирт из сильно сульфитированного виноматериала, имеет низкое значение рН (2,7...2,9), которое при дальнейшей выдержке повышается.

Доказано, что на величину рН при экстракции дубовой древесины значительно влияет спиртуозность[43]. С понижением спиртуозности рН экстрактов снижается. Такая динамика объясняется увеличением экстракции танидов, а также поглощением спиртом диссоциации карбоксильных групп танидов и других кислотных соединений.

1.5. Антиоксиданты в коньячном спирте

Вино – богатейший источник природных биологически активных веществ (в основном это фенольные соединения), обладающих антиоксидантным действием. Их биологическая активность обусловлена разнообразием структур и свойств молекул фенолов и влиянием различных факторов. Состав и активность фенольных соединений в винах определяется способом приготовления, также и временем выдержки и хранения готовой продукции.

Из всех пищевых продуктов со множеством природных антиоксидантов выделяется виноградное вино, превосходящее по всей активности витамины С, Е и β – каротин[44].

Первоначально антиоксидантную активность вина связывали с флавоноидами и стильбенами. Способность флавоноидов образовывать

комплексы с металлами доказывает, что флавоноиды действуют как пищевые антиокислители. [45].

Результаты анализа химического состава некоторых компонентов коньячного спирта и динамика их количественного изменения при выдержке в течение 0, 1, 3, 5, 10 лет показало:

Изменение кислотности и содержание гидроксилсодержащих компонентов в ходе выдержки коньячных спиртов приведены в таблице 3

Кислотность и гидроксилсодержащие компоненты в ходе выдержки коньячных спиртов

Таблица 3

№п/п	Название компонентов	Содержания компонентов, мг/дм ³				
		0	1год	3года	5лет	10лет
1	Этиловый спирт, % объем	67,6	66, 5	66,0	65,4 ,0	62
2	Общая кислотность	96	190	420	450	501
3	Летучая кислотность	94	180	345	370	420
4	Нелетучая кислотность	12	12	75	82	86
5	pH	5,05	4,5	4,0	4,1	3,85
6	Метанол	420, 1	390	225	280	310
7	Пропанол	260	250	262	360	304
8	Изобутанол	780	830	450	640	700
9	Бутанол	3,0	2,8	5,0	4,5	4,7
10	Изоамиловый спирт	1800	2000	1340	1450	1700
11	Фенэтиловый спирт	25,0	25,0	25,5	14,5	20,0

-содержание этанола при выдержке, хотя немного уменьшается, но остается в пределах нормы, принятых для коньячных производств и количество его соответственно срокам выдержки равно % объем 67,6; 66,5; 66,0; 65,4: 62,0.

- содержание летучих кислот-находится в пределах нормы

Прослеживается четкое возрастание содержания летучих и нелетучих кислот при выдержке коньячного спирта. Аналогичное заключение можно сделать и по уменьшению величины рН среды. Состав высших спиртов в основном представлен изоамиловым спиртом, хотя пропиловые и бутиловые спирты имеются в достаточном количестве. Если амиловый спирт обладает неприятным сивушным запахом, то последние спирты имеют запах, гармонизирующий с букетом коньяка. Содержание метанола в процессе созревания сильно колеблется, однако наблюдается тенденция к уменьшению и стабилизации. Важно, то что как содержание метилового спирта, так и содержание высших спиртов в пересчете на изоамиловый спирт не превышают требований соответствующих нормативных, которая, в свою очередь, накапливается в результате окислительных документов. Возрастание содержания летучих кислот в основном обусловлено увеличением содержания уксусной кислоты

Основные продукты окисления этилового спирта

Таблица 4.

№п/п	Название компонентов	Содержания компонентов, мг/дм ³				
		0	1год	3года	5лет	10лет
1	Ацетальдегид	1 2, 4	14	16,2	27- 24	56
2	Уксусная кислота	94- 180	360- 345	430- 370	480- 420	660
3	Этилацетат	340	340	340	340	340
4	1,1 - диэтоксиэтан	41	28	56	52	60

процессов из этилового спирта через стадию образования ацетальдегида. Далее уксусная кислота может вступать в реакцию этерификации с этанолом с образованием этилацетата. Параллельно с этим может происходить взаимодействие альдегида со спиртом с образованием соответствующих ацеталей. О реальности такого процесса свидетельствует наличие или появление при выдержке коньячного спирта таких соединений, как, ацетальдегид, уксусная кислота, этил-ацетат, 1,1-диэтоксиметан и 1,1-диэтоксиэтан (Табл.4). Необходимо отметить, что скорость образования ацеталей, по-видимому, значительно ниже, чем скорость образования соответствующих кислот, поскольку наличие первого характерно только для очень старых коньяков. В частности, диэтилформаль (1,1-диэтоксиметан) идентифицируется для коньячного спирта с выдержкой не менее 10 лет. Наличие этих соединений в коньячном спирте одновременно свидетельствует о длительности выдержки. Учитывая высокую концентрацию этилового спирта по сравнению с продуктами его окисления, можно рассмотреть качественную последовательность перехода этилового спирта в продукты его окисления.

Для того, чтобы исключить первоначальное содержание компонентов для последующих расчетов были использованы разности величин, соответствующие данному периоду выдержки и концентрации примесей в свежеперегнанном спирте, выраженные в молях на литре. Достаточно разнообразным является состав жирных высших кислот, где доминируют такие кислоты, как капроновая, каприновая и лауриновая, хотя их содержание изменяется нерегулярно во времени. Представлены в основном алифатические кислоты с четным числом углеродных атомов, поскольку им присущи наиболее сильные запахи при значительно меньшей пороговой концентрации по сравнению с кислотами с нечетными числами углеродных атомов.

Содержание сложных эфиров, также как, и жирных кислот изменяется со временем сложным образом, но имеется тенденция к

устойчивому возрастанию. Содержание этил капрата и этил лаурата снижается в начальном периоде процесса. Высокое содержание этилацетата, величина которого более чем на порядок превышает другие сложные эфиры, во всем этапе созревания коньячного спирта, по-видимому, объясняется наличием практически неограниченного количества основного источника его образования - этилового спирта. Аналогичный механизм образования сложных эфиров присущ и для других этиловых эфиров высших кислот. Известно, что последовательной реакции характерно изменение концентрации промежуточных продуктов по экстремальному закону. Для всех представленных компонентов изменение их концентрации в ходе созревания коньячного спирта проходит через максимум.

Вероятность обратного перехода сложного эфира в жирные кислоты, поскольку эти реакции по своей сущности являются обратимым процессом. В процессе созревания коньячного спирта происходит изменение рН среды, и условия реакции постоянно изменяются.

В процессе выдержки коньячного спирта наблюдается устойчивый рост как содержания лигнина.

Анализируя данные, следует отметить, что при сравнении двух стадии реакции - образование кислоты и сложного эфира, при прочих равных условиях, подледная протекает быстрее, чем первая.

За индекс возраста можно принимать концентрацию сиреневого альдегида, накопленного при выдержке коньячного спиртов. Другой показатель - соотношение сиреневого альдегида к ванилину. Его величина в натуральных коньяках колеблется в пределах 2-4, то есть значительно преобладает сиреневый альдегид. Этот тест может быть использован при идентификации фальсифицированной продукции, поскольку ароматизацию в основном производят путем добавки в напиток ванилина.

Содержание этиловых эфиров высших кислот также является одним из показателей качества коньяков. Нами было показано возрастание этого

показателя при выдержке коньячных спиртов. Дистилляция виноградного спирта из виноматериала с добавлением дрожжевой гущи приводит к росту этого показателя. В целом индекс возраста исследованных коньяков колеблется в пределах 0,3-1,1 для ординарных напитков, для выдержанных коньяков КВ, КВВК и КС он составил 1,14-1,4. Проанализирована динамика взаимопревращения компонентов коньячного спирта при созревании на основании последовательной реакции окисления этилового спирта в ацетальдегид, уксусную кислоту, этилацетата, а также параллельной реакции взаимодействия альдегида со спиртом с образованием соответствующих ацеталей. Продемонстрирована возможность протекания таких реакций наличием или появлением при выдержке коньячного спирта таких соединений, как, ацетальдегид, уксусная кислота, этилацетат. Обнаружена корреляция между содержанием последних двух соединений с возрастом коньяков.

5. Обнаружено, что в процессе выдержки коньячного спирта наблюдается устойчивый рост, как содержания лигнинового комплекса. Содержание ОСНз-групп, причем отношение последнего к первому остается постоянным в пределах ошибки опыта. В эфирорастворимой фракции лигнинового комплекса обнаружены ароматические альдегиды и кислоты, такие как ванилин, сиреневый, кониферниловый и синаповый альдегиды и галловая, протокате-хиновая, оксибензойная, ванилиновая, сиреневая, кумариновая, феруловая и коричная кислоты, что свидетельствует о наличии в исследованных коньячных спиртах всего набора ароматических альдегидов, имеющих решающее значение в формировании букета выдержанных коньяков [46]. Применительно к коньякам антиоксидантная емкость может служить стандартом качества, поскольку продукция, полученная без нарушений технологических инструкций, должна обладать достаточно высокой антиоксидантной емкостью в связи с наличием в его составе широкого спектра фенольных компонентов, которые являются продуктами многоступенчатого процесса

трансформации лигнина при выдержке коньяков с образованием легкоусвояемых и физиологически активных соединений [47].

Вывод по главе 1. Химический состав коньячного спирта довольно сложен и зависит как от сорта винограда, так и от технологии перегонки коньячного виноматериала, способов и сроков выдержки коньячных спиртов. Изучение и анализ компонентного состава, вновь образовавшихся соединений (с использованием современных методов анализа), определение роли антиоксидантов коньячных спиртов в ходе их созревания, с одновременным повышением качества выпускаемой продукции, попытка установить связь между антиоксидантами коньячного виноматериала, коньячного спирта и его составом, накопление экспериментальных данных относительно изучения антиоксидантной активности при выдержке коньячного спирта, количественного состава коньячных спиртов в ходе их созревания является актуальной.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ АНАЛИЗОВ «ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ КОНЬЯЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА»

2.1 Объект исследования.

Молодой коньячный эгализированный коньячный спирт должен соответствовать следующим требованиям:

Цвет — бесцветный или бледно-желтый

Вкус и запах — характерные для коньячного спирта, без посторонних запахов и привкусов.

Физико-химические показатели свежеперегнанного коньячного спирта

Таблица 5

Показатели нормы	Единицы изм	Количественные значения
Спирт этиловый	% об., при 20° С	62—70
Высшие спирты, в пересчете на изоамиловый спирт	мг/100мл безводного спирта	180—600
Средние эфиры, в пересчете на уксусноэтиловый эфир	мг/100мл безводного спирта	50—250
Альдегиды в пересчете на уксусный альдегид,	мг/100мл безводного спирта	не более 50
Летучие кислоты в пересчете на уксусную кислоту	мг/100мл безводного спирта	не более 80
Фурфурол,	мг/100 мл безводного спирта	не более 3,0
Общая сернистая кислота,	мг/дм ³	... не более 10
Метиловый спирт	% об	не более 0,15
Медь,	мг/ дм ³	не более 8
Олово,	мг/ дм ³	не более 5
Железо,	мг/ дм ³	не более 1
Свинец		отсутствие

Коньячные спирты 3 и 5 летней выдержки отбирали среднюю пробу. В Качестве готовой продукции приняли ординарный коньяк, Белый ястреб»и марочный марки «Ўзбекистон»,«Чёрный Аист»

Химические показатели марочных коньяков « Узбекистон»

Таблица 6.

Показатель	Тип КВ	Тип КВВК	Тип КС	Тип ОС
Приведенный экстракт, г/дм ³	0,8±0,2	1,0 ± 0,3	1,2±0,2	1,4±0,2
Титруемая кислотность, г/дм ³	0,2±0,1	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,3±0,1
Летучая кислотность, г/дм ³	0,4±0,1	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5±0,1
Полифенолы, г/дм ³	0,4±0,1	0,5 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,7±0,1
Ванилин, мг/дм ³	1,0±0,2	1,2 ± 0,1	1,4±0,1	1,6 ± 0,1
Сиреневый альдегид, мг/л дм ³	3,0±0,5	3,2 ± 0,5	3,6 ± 0,6	4,0 ± 0,1
Уксусный альдегид мг/100 мл а. а	20±5	20±5	20 ± 5	20 ± 5
Уксусно–этиловый эфир, мг/100мл а. а	70±30	70 ± 30	70 ± 30	70 ± 30
Метанол,мг/100мл а. а	50±20	50 ± 20	50 ± 20	50 ± 20
Высшие спирты, мг/100мл а. а	450±100	450 ± 100	450 ± 100	450 ± 100
Эфиры к-т C ₈ , C ₁₀ , C ₁₂ , мг/100 мл а. а	7±2	7 ± 2	7 ± 2	7 ± 2
Бутанол ₂ ,мг/100мл\а.а	< 5	< 5	< 5	< 5

2.2 Постановка эксперимента.

Коньячный спирт был получен в основном из виноматериала смеси белых сортов винограда с дистилляцией на аппарате ПУ-500.

Коньячные спирты хранились в подвале, при средней температуре от 5°С до 20 °С. Для анализа отбирали коньячные спирты различных сроков выдержки средней пробы из пяти образцов и готовые коньяки марок:

Ординарный«Белый ястреб»и марочный «Ўзбекистон», «Чёрный Аист»

2.3.Методы анализа.

Физико-химические показатели вин определяли следующими методами: определения массовой концентрации летучих и титруемых кислот, диоксида серы, объемной доли этилового спирта проводили по соответствующим методикам ГОСТ

2.3.1.Определение спирта.

Мерную колбу на 100мл при точных работах пикнометр на 50 или 100мл заполняют исследуемым вином и доводят до метки при 20⁰С при помощи термостатической ванны. Содержимое мерной колбы пикнометра переносят в перегонную колбу, трёхкратно ополаскивают небольшим количеством дистиллированной воды, не должно превышать 1/3 взятую объема вина. Затем перегонную колбу соединяют с холодильником и в качестве приемника подставляют освобожденную и ополоснутую водой мерную колбу пикнометр. После этого, приступают к перегонке, которую прекращают когда мерная колба приёмник пикнометр будет заполнен отгоном приблизительно до 0,9 своего объёма. Мерную колбу, пикнометр тщательно взбалтывают и доводят до метки дистиллированной водой при 20⁰С, пользуясь для этого термостойкой ванной. Далее определение плотности отгона при помощи пикнометра. В этом случае, когда в качестве приёмника служит пикнометр и масса его с водой.

Расчет. По плотности отгона d находят в нем, следовательно, и в исследуемом вине содержание спирта в % от. В том случае, если плотность отгона устанавливали, при значении d вносят поправку.

2.3.2.Определение титруемой кислотности.

Отмеривают 10мл исследуемой жидкости в коническую колбочку нагревают до начала кипения и тотчас титруют его раствором NaOH, при постоянном взбалтывание. Близость конца нейтрализации узнаётся по изменению цвета. Белые вина темнеют, принимая грязно- бурый тон, красные вина приобретают зелёную или грязно- синюю окраску. Конец тестирования устанавливают по лакмусовой бумаге, для чего проверяют

время от времени реакцию жидкости путем нанесения при помощи стеклянной палочки каплей и на индикаторную бумагу. Титрование считается законченным, если на бумаге окраска края пятна от капли пропущенной жидкости совпадает с окраской пятна от капли дистиллированной воды.

Расчёт. Так как 1мл 0,1н раствора щелочи отвечает 0,0075г винной кислоты или 0,0067г яблочной, то титруемая кислотность рассчитывается по формуле.

$$X=0,75 \text{ в г/дм}^3 \text{ или } X=0,676 \text{ г/дм}^3.$$

Где б- количество мл 0,1н раствора щелочи из расходуемого на нейтрализацию 10 мл вина.

При выражении результатов определения в мг-экв титруемая кислотность вычисляется по формуле:

$$X=0,1 \text{ в} * 100= 10 \text{ в мг*экв/дм}^3$$

2.3.3.Метод определения летучей кислотности.

В круглодонную колбу наливается 10мл исследуемого вина и приступают к перегонке. Когда наберётся 6мл дистиллята вливается 10мл. дистиллированной воды предварительно освобождённой от углекислоты продолжают, добавляя дистиллированную воду из капельной воронки порциями по 6мл каждый раз, когда в приемном цилиндре объем дистиллята увеличивается на 6мл.

Восполнение объёма, перегоняемого вина таким способом проводят трижды прекращая перегонку, когда собирается в приёмном цилиндре 24мл отгона. Приливают воду из капельной воронки оставляя в ней 2-3 капли воды для того, чтобы предупредить потери пара в воздух полученной дистиллят из цилиндра приемника переносят промывной водой в коническую колбу на 100мл и титруют 0,1н. раствором едкого натра при фенолфталеине.

Расчёт. В получении результаты вносят постоянный коэффициент поправки на неполноту перехода летучих кислот в дистиллят равный 1,1

таким образом или на парованием затрачено в мл 0,1н раствора едкого натра и для летучих кислот в пересчёте на уксусную кислоту будет:

$$X=(0,006 \text{ в} * 1,1 * 1000)/10=0,66 \text{ в г/дм}^3$$

Для обозначения содержания летучих кислот в мл-экв с участием поправки на неполноту их перегонки пользуются формулой:

$$X=0,1 \text{ в} * 11 * 100=11\text{в, мг экв/дм}^3$$

2.3.4.Определение антиоксидантной активности (АОА) продукции виноделия

Все существующие методы определения антиоксидантной активности винодельческой продукции можно разделить на две большие группы – прямые и косвенные (табл.10). К первой группе относятся методы, основанные на детекции поглощения, генерируемых в среду тех или иных свободных радикалов, при этом, детекция и генерация может осуществляться различными способами.

К косвенным методам относится измерение различных физико-химических параметров вина, перечисленных на рисунке 1. Однако рядом авторов установлено, что некоторые косвенные параметры не всегда напрямую связаны с антиоксидантным потенциалом вина. Известно, что кислород, участвуя в процессе созревания вина, влияет как на содержание, так и на качественный состав фенольных соединений. Тем не менее, прямой корреляции между концентрацией кислорода в вине и его антиоксидантной активностью не было установлено.

Вольт амперметрический метод определения антиоксидантной активности (АОА) заключается в следующем:

Раствор фонового электролита, объемом 10см³, помещали в электрохимическую ячейку, которую ставили на магнитную мешалку и перемешивали раствор в течение 2-3 мин со скоростью 800-900 оборотов/мин. Затем закрывали ячейку крышкой, вставляли рабочий и вспомогательный электроды, электрод сравнения и газовую трубочку для подачи азота. Производили продувание раствора азотом, далее снимали

вольт амперограмму тока исследуемого вещества в постоянно - токовом дифференциальном режиме на полярографе ПУ-1. В качестве фонового электролита для неводных сред использовали 0,1М NaClO₄ растворенный в диметилформамиде или ацетонитриле.

Использовался постоянно-токовый режим катодной вольтамперометрии, скорость развертки потенциала составляла $W=40\text{В/с}$, рабочий диапазон потенциалов от 0 до -1.2В для РПЭ, от =2 до -2 В для СУЭ, скорость развертки потенциала $W=40\text{ мВ/с}$. Перемешивали раствор с помощью магнитной мешалки или вибрации электродов 20сек, затем 20сек. Проводили его успокоение и повторяли съемку вольтамперограммы тока. Всю операцию повторяли не менее 3 раз. Для уменьшения ошибки эксперимента строго выдерживалось время и скорость перемешивания и успокоения раствора. После этого делали добавку исследуемого раствора и проводили описанную выше операцию заново. По данным анализа строили графики зависимости: $I=f(C)$.

2.3.5. Количественное определение летучих компонентов

Количественное определение летучих компонентов осуществляли методом газовой хроматографии на хроматографе Skarus-400, Perkin-Elmer.

Поток газа H₂-45 мл/мин

Поток воздуха -450мл/мин

Сплит -65мл/мин

Детектор ПИД (пламенно ионизационный детектор)

Колонка капиллярная Perkin-Elmer, Elite –Wax

Длина колонки-60м

Внутренний диаметр -0,32мм

Внешний диаметр -0,5мм

Температура колонки-80-180°C

Температура инжектора -200°C

Температура детектора -250°C

Выводы по главе 2. Для выполнения аналитических исследований применяли общеизвестные физико-химические методы анализа, описанные в специальной научно-технической и отраслевой литературе [48,49,50,51,52], вольтамперометрический метод определения АОА [9], количественное определение летучих компонентов осуществляли методом газовой хроматографии [10].

ГЛАВА 3. ИЗМЕНЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ КОНЬЯЧНЫХ СПИРТОВ, УЧАСТВУЮЩИХ В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ, РАЗЛИЧНЫХ СРОКОВ ВЫДЕРЖКИ

3.1. Антиоксидантные свойства коньячного спирта при его выдержке.

Многообразные превращения соединений при выдержке коньячного спирта в контакте с древесиной дуба формируют высококачественный коньячный дистиллят. Важная роль в формировании коньяка играют окислительные процессы, в которых участвуют такие компоненты как [53] альдегиды, фенольные вещества, эфиры, спирты, лигнин, гемицеллюлозы и т.п..

Усовершенствованная технология производства коньяка [54], где в коньячный дистиллят, насыщенный фенольными компонентами, вводят перекись водорода, из расчета 0,05-0,10 мл/дм³. Добавление перекиси водорода в коньячные дистилляты способствует интенсификации окисления танидов, что приводит к снижению общего содержания неокисленных форм дубильных веществ. Искусственное повышение окислительно-восстановительного потенциала при этом, ведет к превращению высших спиртов в альдегиды, что приводит к упрощению букета коньяка из-за разрушения других ароматических соединений [55.]. Последующая обработка коньячного дистиллята теплом способствует усилению окислительных процессов, образованию танатов железа и других солей, выпадению их в осадок при дальнейшей обработке холодом.

Для повышения качества, улучшения органолептических показателей, в том числе, полноты вкуса коньяка, необходимо проведение дополнительных научных исследований по изучению антиоксидантов и антиокислительной активности выдержанных дистиллятов и коньяка.

С этой целью, коньячный виноматериал и коньячные дистилляты комбината «Ташкентвино», хранящиеся в подвальных помещениях предприятия подвергли анализу и определили суммарное содержание летучих компонентов коньячных виноматериалов и дистиллята различных

лет выдержки; исследовали качественный состав летучих компонентов, участвующих в окислительных процессах.

Качество коньяков оценивается по концентрациям в них летучих соединений–альдегидов, высших спиртов, средних эфиров и летучих кислот. В таблице 7 показано изменение содержания альдегидов, как основного участника окислительного процесса (в пересчете на уксусный альдегид) в трёхлетних и пятилетних коньячных спиртах.

Количественное содержание альдегидов

Таблица 7

Срок выдержки КС	концентрации альдегидов, мг / 100см ³ б.с.									
	3 года	20	24	26	25	24	23	19	21	25
5лет	12	16	15	13	18	14	16	19	21	20
Δ	8	8	11	12	6	9	3	3	3	8

Из табличных данных видно, что существенно варьируется концентрация альдегидов в трех- и пятилетних коньячных спиртах. Выявлена тенденция к снижению концентраций альдегидов в пятилетних по сравнению с трехлетними коньяками.

Установлено, что в трехлетних коньяках массовая концентрация альдегида варьирует от 12 до 28,0 в среднем 19,5 мг/100см³б.с., в период выдержки до пяти лет его количество снижается от 12 до 20,0 в среднем 16 мг/100см³б.с. Видимо, в опытных образцах преобладают весьма реакционно способные альдегиды алифатического ряда. [56.]

Впервые годы выдержки коньячного спирта увеличение окисленных соединений, одним из представителей которого являются альдегиды, происходит вследствие взаимодействия летучих компонентов с кислородом и появлением в коньячном спирте окисленных соединений. Которые впоследствии сами участвуют в окислительно-восстановительных

реакциях, определяющих вкус и аромат коньяка, вследствие чего наблюдается снижение альдегидов уже при пятилетней выдержке.

Отмечено присутствие ацеталей – веществ, которые являются продуктом окисления альдегидов, обладающих цветочным ароматом. Образование ацетальдегида наблюдается при созревании коньячного спирта, когда происходит окисление этилового спирта

При постоянном новообразовании альдегидов и ацеталей отмечается уменьшение их за счет испарения (они обладают коэффициентом испарения больше 1, это говорит о том, что они испаряются быстрее этилового спирта)

Содержание высших спиртов, во всех образцах, выше нижнего предела (рис.1) и составляет в коньячных спиртах трехлетней выдержки среднем около $300\text{мг}/100\text{см}^3\text{б.с.}$ а в спиртах пятилетней выдержки концентрация высших спиртов равна в среднем $243,4\text{ мг}/100\text{см}^3\text{б.с.}$. При предельно допустимом минимальном содержании высших спиртов составляет в $170\text{мг}/100\text{см}^3$, то есть во всех образцах этот показатель выше минимального порога, что свидетельствует о наличии продуктов перегонки виноматериалов т.е. все анализируемые образцы нативны.

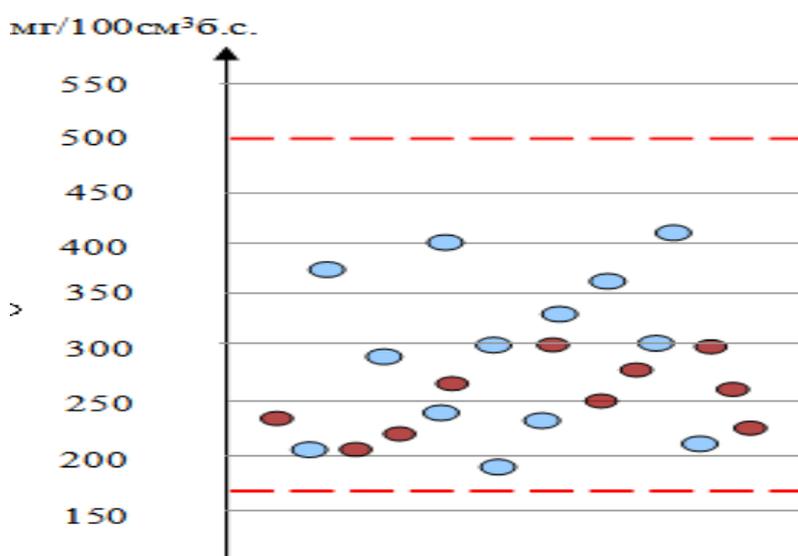


Рис. 1 – Массовая концентрация высших спиртов в коньячных спиртах ● – трехлетние коньяки ● – пятилетние коньячные спирты

При этом, наблюдается количественное снижение концентрации высших спиртов, что характерно при окислении высших спиртов с образованием альдегидов и, в основном, вступлением их реакции этерификации. Ученые отмечают [57] понижение концентрации высших спиртов впервые 14-15 лет.

На рис.1 приведены концентрации высших спиртов в трехлетних - пятилетних коньячных спиртах., откуда видно, что концентрация высших спиртов в количественном выражении с увеличением сроков выдержки снижается, видимо они частично вступают в реакции эфиروобразования а также имеющего место процесс испарения. В целом масштабы трансформации высших спиртов при выдержке незначительны [58].

Анализ количественного содержания средних эфиров показал следующее. Массовая концентрация средних эфиров, в коньячных спиртах (рис.2) меньше $50\text{мг}/100\text{см}^3$ б.с.. На рис.2 приводится массовая концентрация средних эфиров в трехлетних и пятилетних коньячных спиртах.

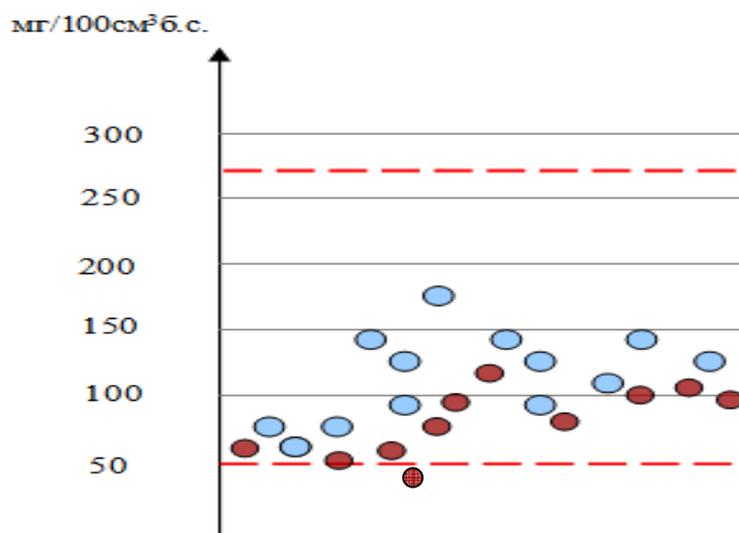


Рис. 2 – Массовая концентрация средних эфиров в трехлетних и пятилетних коньячных спиртах, где \circ — трехлетние \bullet — пятилетние

Исследование качественного состава летучих компонентов коньячного спирта различных лет выдержки установило, что в трехлетних

коньяках массовая концентрация альдегида варьирует от 10 до 29,0 мг/100см³б.с., в период выдержки до пяти лет его количество снижается от 12 до 20,0мг/100см³б.с.. Это объясняется высоким содержанием в коньячном спирте пятилетней выдержки низкокипящих эфиров, это в основном этилформиат и этилацетат. А изменение, в основном, летучих компонентов коньячного спирта при выдержке, происходит очень медленно. Но понижение при выдержке концентрации низкокипящих эфиров (этилацетата) препятствует их чрезмерному накоплению и появлению нехарактерного эфирного тона в аромате.

Анализ полученных данных по определению количественного состава высших спиртов свидетельствует о том, что исследованные коньячные спирты содержат в основном этилацетат, этилформиат.

Таким образом, по полученным сведениям о суммарных концентрациях альдегидов, высших спиртов и средних эфиров сложно судить об окислительных процессах в дистилляте при его выдержке.

3.2. Антиоксиданты коньяков различного качества.

Известно, что основными антиоксидантами в вине и винопродуктах являются фенольные вещества. Фенольные соединения играют определенную роль в сложении органолептических характеристик коньяка. Основным свойством фенольных соединений является их способность к реакциям окисления, продукты которых обуславливают вкусовые особенности коньяка – мягкость и бархатистость вкуса, также участвуют в образовании характерной янтарно-золотистой окраски. Поэтому исследованы соединения коньяка, участвующие в формировании органолептических характеристик и антиоксидантная активность коньяков различного качества. Испытывали ординарные и марочный коньяк.

Установлено, что в коньяках низкого качества присутствует в основном таниды, однако в некоторых образцах выявлены галловая,

дигалловая и эллаговая кислоты. Следует отметить, что кверцетин и кверцетозид придают мягкость, сливочность вкусу.

В коньяках высокого качества были выявлены: таниды, галловая, эллаговая, дигалловая кислоты, кверцетин и кверцетозид.

В группе пятилетних коньяков высокого качества концентрации галловой, эллаговой кислот, танидов, кверцетина и кверцетозиды были выше; а содержание дигалловой кислоты меньше, чем в коньяках низкого/сомнительного и среднего качества.

Важное значение, при созревании коньячных спиртов, соответственно и при сложении высокого качества коньяка имеют продукты гидролиза лигнина.

Выявлено существование взаимосвязи между качеством коньяков и составом компонентов их фенольного комплекса. Так, в коньяках низкого качества, удалось обнаружить лишь таниды, формирующие горькое послевкусие, при отсутствии других полифенолов.

Коньяки высокого качества характеризовались богатым составом фенольных соединений: идентифицированы галловая, дигалловая (в невысоких концентрациях), эллаговая кислоты, кверцетин и кверцетозид.

Ранее приведенные результаты исследователей свидетельствует о том, что при подготовке коньячных спиртов (дистиллятов) обеспечивается увеличение концентраций галловой, дигалловой, эллаговой кислот, а также антиоксидантов фенольной природы.

Фенольные соединения участвуют в процессах, в частности в окислительно-восстановительных реакциях, в реакциях с азотистыми веществами, альдегидами, углеводами. Отмечено наличие моно и полимерных форм фенольных веществ [59]. Чем старше возраст коньячных спиртов, тем больше полимерных форм. Фенольные компоненты коньячного спирта являются продуктами многоступенчатого процесса трансформации лигнина и танинов дуба при выдержке

коньячных спиртов с образованием легкоусвояемых и физиологически активных соединений.

Коньяки содержат антиоксиданты, источником которых является исходный коньячный спирт, а также антиоксидантная активность коньяков обусловлена наличием в их составе соединений, экстрагируемых из древесины дуба в процессе выдержки: лигнина и продуктов его деструкции, ароматических кислот, эллагиновых и катехиновых танинов. Результаты анализов антиоксидантов готовых коньяков представлены в таблице 8.

Антиоксидантная активность коньяков.

Таблица 8

№	Наименование образцов коньяка	Спирт, % об	Сахар, г/дм ³	АОА, нм/мин/мл
1	«Ўзбекистон»	40	1,5	96,8
2	«Белый ястреб»	40	1,5	62,5
3	«Ўзбекистон»	40	1,5	95,9
4	«Чёрный Аист»	40	1,2	41,14
5	Ординарный	40	1,5	37

Определение АОА различных коньяков показало, что высокой антиоксидантной активностью обладают марочные коньяки «Узбекистон» свыше 90нм/мин/мл. Антиоксиданты коньяка преимущественно действуют при физиологических условиях по механизму донирования протона. В коньячной продукции [60] установлена корреляция антиоксидантной емкости с высоким качеством готового коньяка.

Анализ образцов коньяков показал, что вариация значений антиоксидантной активности находится в пределах 41,14-96,8нм/мин/мл. Согласно результатам исследований Я.И.Яшина[61] во многих исследуемых коньяках величина антиоксидантной активности очень низкая, что дает основание подозревать их фальсификацию.

3.3. Летучие компоненты как продукты окисления и новообразования

Установлены закономерности изменения состава компонентов дистиллята коньяков, участвующих в окислительном процессе, в зависимости от срока выдержки коньячных дистиллятов. [62].

Важно отметить, что наибольшая доля в суммарном содержании принадлежит сиреневому альдегиду: его количество превосходит концентрацию ванилина в среднем в 1,5 – 3 раза и кониферилового альдегида – в 2,5-15 раз. При анализе по общепринятой схеме этанолиза лигнина, по которой ванилин и сиреневый альдегид окисляются до соответствующих кислот, наглядной становится зависимость, когда концентрация сиреневого альдегида всегда превосходит содержание ванилина, а количество ванилиновой кислоты всегда (и значительно) больше концентрации сиреновой кислоты. При этом суммарное содержание указанных кислот более чем в 2 раза превосходит суммарную концентрацию рассматриваемых альдегидов. Данный факт можно объяснить химическими особенностями процесса протекания этанолиза лигнина с последующим окислением альдегидных групп в карбоксильные. Возможно, окисление ванилина до ванилиновой кислоты в данных условиях протекает легче и быстрее, чем окисление сиреневого альдегида до сиреновой кислоты [63].

Изменение содержания альдегидов и эфиров кислот, как видно табл9, является изменением их концентрации в процессе созревания коньячных спиртов. Ароматические кислоты в основном образуются из соответствующих альдегидов в эквимолекулярных соотношениях. Естественно, что уменьшение суммарного содержания альдегидов и кислот является следствием протекания последующих реакций с кислотами, а также параллельным реакциям превращения альдегидов в другие не кислотные соединения. По-видимому, происходит окислительное превращение танинов. Важно, что таниды дуба

способствуют альдегидо- и ацеталеобразованию и являются антиоксидантами для ряда компонентов коньячного спирта.

Содержание ароматических веществ в период выдержки коньячного спирта

Таблица 9

№ п/п	Название компонента	Содержание мг/дм ³ компонентов		
		свежеперегнанный	3года	5лет
1	Уксусный альдегид	24,911	29,503	49,68
2	Сиреневый альдегид	1,4	3,38	4
3	Кониферилловый альдегид	1,6	2	2
4	Синаповый альдегид	2,58	3	3,2
5	Сухой остаток	340	816	940
6	Танин	79	167	242
8	Лигнин-комплекс	137	294	400
9	Ванилин	0,85	1,75	2
10	Фурфурол	16,2	22,2	22

В изученном коньячном спирте обнаружен также фурфурол в концентрации до 20-23 мг/дм³, что близко к литературным данным.

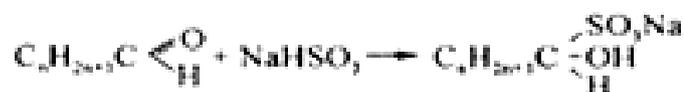
Современными учеными изучены вопросы по влиянию роли лигнина дубовой клепке в образовании ароматических альдегидов при созревании коньячного спирта, но не получили развития работы по изучению влияния степени окисленности дубильных веществ на вкус коньяка.

Во всех растворах преобладал сиреневый альдегид: 58,6% суммарного содержания альдегидов в коньячном спирте и доля ванилина в коньячных спиртах составило соответственно 4 и 14 % [64].

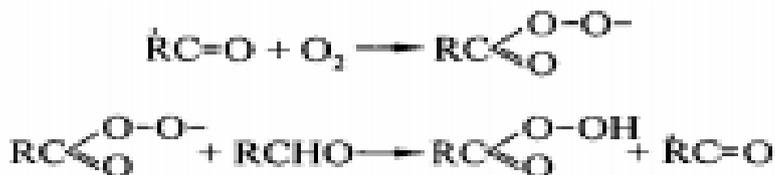
Согласно результатам проведенных экспериментов на образование ароматических альдегидов в коньячном спирте значительное влияние оказывают летучие компоненты, присущие коньячным спиртам. Ванилин,

кониферилловый, сиреневый и синаповый альдегиды, ванилиновая, сиреневая и галловая кислоты могут служить критериями, по которым можно установить наличие и степень контакта молодого коньячного спирта с древесиной дуба, так как данные компоненты главным образом экстрагируются или образуются в процессе этанолиза лигнина в результате контакта спирта и дубовой древесины. Важным фактором при этом является индивидуальная динамика накопления каждого соединения в отдельности, а также корреляционные связи между этими компонентами в целом. Так, для синапового альдегида не выявлена четкая тенденция в динамике его накопления с увеличением срока выдержки: его концентрация колеблется на протяжении всей выдержки. Для ванилина, кониферилового и сиреневого альдегидов установлена четкая динамика, постоянного роста их содержания до определенного возраста коньячного спирта, после которого наблюдается тенденция к снижению [65].

Важнейшим свойством альдегидов являются их реакция с бисульфитом (и с сернистой кислотой):



Продукты присоединения бисульфита в настоящее время относят к α - оксисульфокислотам. Альдегиды очень чувствительны к действию окислителей, причем они способны и к самоокислению с образованием карбоновых кислот. Окисление альдегидов может проходить через НАДкислоты:

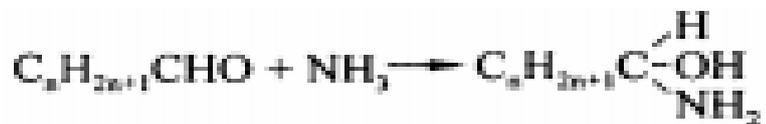


Или путем дегидрирования гидрата альдегида



Окисление по последнему пути может протекать с помощью таких акцепторов водорода, как хиноны.

Альдегиды реагируют с аминами и с аминами жирного ряда с образованием альдегидаммиаков:



Эти соединения неустойчивы и быстро полимеризуются.

Общее соединение алифатических альдегидов в коньячных спиртах обычно колеблется в пределах от 30 до 300 мг/дм³. Из них основную часть составляет уксусный. В нашем случае концентрация уксусной кислоты постоянно растет.

Кроме уксусного альдегида, в коньячных спиртах встречается кротоновый альдегид, пропионовый, изомасляный и валериановый альдегиды. Личев и Панайотов идентифицировали в коньячных спиртах муравьиный, уксусный, масляный, пропионовый, валериановый, энантовый альдегиды и фурфурол. Имеются сведения о наличии в коньячных спиртах изомасляного, изовалерианового и оптически активного валерианового альдегидов.

К моменту окончания наблюдения суммарное содержание ароматических альдегидов в наблюдаемых образцах стало примерно одинаковым и составило 20–25 мг/дм³.

В однолетнем коньячном спирте практически отсутствуют соединения, обладающие ароматическими ядрами. Вместе с тем там присутствуют вещества, обладающие метильными группами, сложноэфирной группировкой, а также вещества, обладающие группировкой =C-O-, например, спирты и простые эфиры.

Таким образом, в свежеперегнанном коньячном спирте, по – видимому, в основном находятся алифатические спирты, эфиры, кислоты и близкие к ним по строению вещества.

Дубильные вещества играют в сложении качества коньяка двойную роль. С одной стороны, они участвуют в образовании характерного цвета, окисленные таниды (с содержанием пирогалловых гидроксиллов от 10 до 4 %) смягчают вкус коньяка. С другой стороны, неокисленные таниды (с содержанием пирогалловых гидроксиллов от 25 до 15%) обладают неприятным кислым дубовым привкусом, который трудно скрыть добавлением сахара или другого вещества. Лигнин в концентрациях до 0,2 г/л не влияет на вкус коньяка, помимо углеводов, наибольшее влияние оказывают дубильные вещества. Не окисленные с содержанием пирогалловых гидроксиллов выше 15 % придают кислый тон вкусу, сильно окисленные с содержанием пирогалловых гидроксиллов меньше 10% смягчают вкус напитка независимо от их содержания.

Многообразные превращения нелетучих и летучих соединений при выдержке коньячного спирта в контакте с древесиной дуба формируют высококачественный коньячный дистиллят.

Как правило, такие дистилляты характеризуются невысоким качеством и используются для производства ординарных (трех - пятилетних) коньяков. Для повышения их качества, улучшения органолептических показателей, в том числе полноты вкуса, необходимо проведение дополнительных технологических обработок.

Лигнин характеризуется сравнительно высоким содержанием углерода (58 – 65%), водорода в нем содержится 4,5 – 6,5%. Содержание метоксильных групп колеблется чаще всего от 13 до 22%. Лигнин содержит гидроксильные группы: примерно 0,4-2,0 на одну метоксильную группу. Количество карбоксильных групп составляет около 0,1 на одну метоксильную группу. Из различных свойств лигнина следуют упомянуть о его легкой окисляемости.

Изменения в содержании летучих компонентов при выдержке коньячных спиртов наступает довольно медленно. Большинство летучих

примесей при крепости коньячного спирта имеют коэффициент испарения больше единицы и будут испаряться быстрее этанола.

Например, жирные кислоты вновь образуются в результате окисления спиртов или гидролиза соответствующих эфиров. С другой стороны, они могут вступать в реакции с образованием новых эфиров. Особенно трудно предсказать поведение алифатических альдегидов. Это наиболее реакционноспособные соединения, они легко вступают во взаимодействия с соединениями коньячных спиртов.

Таниды дуба способствуют альдегидо- и ацетале образованию. Так, в одном из опытов в присутствии дубильных веществ количество альдегидов (пересчете на уксусный) увеличилось с 6,2 (в контроле) до 54,0 мг/л. По – видимому, это обстоятельство характерно для полифенолов с пирогалловым расположением гидроксильных групп, так как пирогаллол и галловая кислота также обладают высокой способностью катализировать образование альдегидов и ацеталей. Таниды дуба являются антиоксидантами для ряда компонентов коньячного спирта, в том числе они препятствуют окислению ароматических альдегидов типа ванилина.

В течение 5 лет проследили за изменением содержания летучих кислот, альдегидов, ацеталей, летучих эфиров, высших спиртов и фурфурола в коньячных спиртах 3, 5-летней выдержки. В результате установлено, что содержание летучих кислот в коньячном спирте 5 – летней выдержки остается без изменений или незначительно увеличивается. Содержание высших спиртов практически в ходе выдержки не меняется. Фурфурол при выдержке накапливается только у молодых спиртов. В выдержанных спиртах (старше 6 лет) содержание фурфурола остается без изменений. Содержание альдегидов, ацеталей и летучих эфиров при выдержке несколько увеличивается. Однако в некоторых случаях их содержание неожиданно снижается.

Наиболее резкие изменения в содержании всех компонентов наблюдались в течение первого года выдержки. Особенно быстро увеличивалось содержание титруемых кислот, экстракта и танидов.

Содержание альдегидов и фурфурола после двух лет выдержки практически постоянно, а количество эфиров довольно равномерно увеличивалось в течение всего срока хранения.

Хроматограмма летучих компонентов свежеперегнанного коньячного спирта отображено на рис.3. а их количественные значения приведены в таблице 9.

Летучие компоненты свежеперегнанного коньячного спирта

Таблица 9

Уксусный альдегид мг/дм ³	24,911
метиловый эфир мг/дм ³	-
Этиловый эфир уксусной кислоты мг/дм ³	38,945
Метиловый спирт г/100г, %	0,0146
Изобутиловый спирт мг/дм ³	30,826
Бутиловый спирт мг/дм ³	17,951
изоамиловый спирт мг/дм ³	176,091
Фурфурол мг/дм ³	0,968

Уксусный альдегид количественно растет после каждой операции на образование ароматических альдегидов (см.табл общее 1,3,4)

Метиловый эфир в свежеперегнанном коньячном спирте не обнаружен. Максимальное его содержание присутствует в коньячном спирте трехлетней выдержки, минимальное содержание в коньячном спирте пятилетней выдержки. Готовая продукция метиловый спирт содержит примерно в 2,4 раза меньше нежели коньячном спирте трехлетней выдержки.

Chromatogram

Sample Name : Sample # : Page 1 of 1
FileName : D:\Cromatography\FID\DATA FID\Kon Spirt Svejy Muhabbat_26_02_2015_001.raw
Date : 2/26/2015 17:08:46
Method : Time of Injection: 2/26/2015 16:47:54
Start Time : 0.00 min End Time : 19.04 min Low Point : -50.41 mV High Point : 993.88 mV
Plot Offset: -50.41 mV Plot Scale: 1044.3 mV

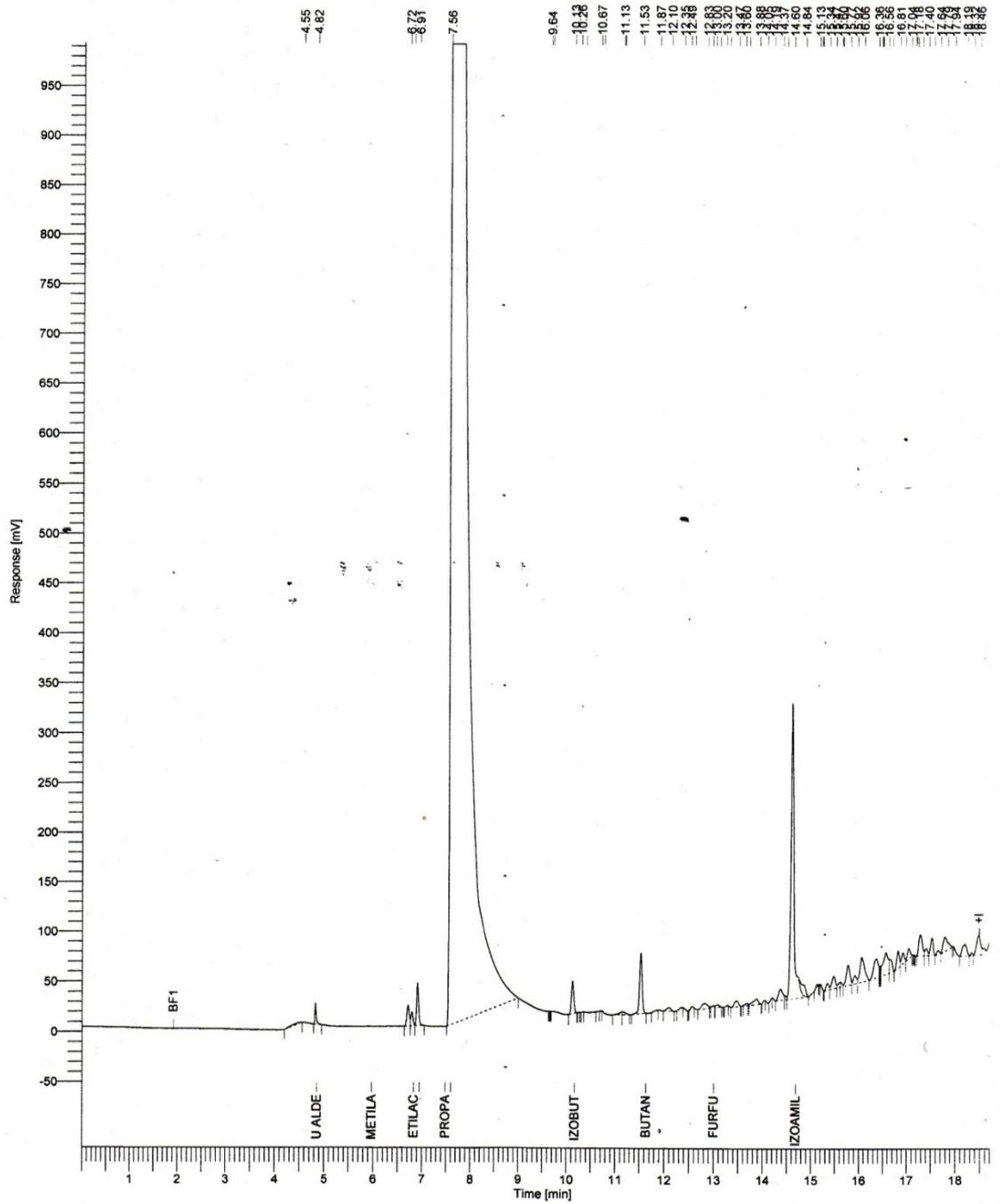


Рис.3 Хроматограмма летучих компонентов свежеперегнанного
коньячного спирта

Этиловый эфир уксусной кислоты мг/дм^3 , изменяется в продолжительности технологического цикла, без последовательной закономерности. Так, в сравнении с содержанием этилового эфира уксусной кислоты в свежеперегнанном коньячном спирте после трехлетней выдержки содержится значительно больше. То есть эфиробразование (созревание) протекает интенсивно, а в коньячном спирте пятилетней выдержки дала эфиринакопление несколько ниже, на 10%. Зато в готовом продукте эфира больше примерно в десять раз.

Для ускорения созревания коньячных спиртов рекомендуют 2-3 – месячную выдержку при температуре $45 - 60^\circ\text{C}$, или 3 – месячную на солнечной площадке в первый год выдержки коньячного спирта.

Впервые годы выдержки в дубовых бочках в молодых коньячных спиртах протекают усиленные окислительные процессы, окисляется не только этанол, но и высшие спирты, при этом количество альдегидов увеличивается. Фурановые альдегиды – фурфурол, 5-метилфурфурол, образуются главным образом при отгонке коньячных спиртов из виноматериалов. Они возникают также в процессе выдержки из пентозанов дубовой древесины, хотя количество фурановых альдегидов увеличивается незначительно.

При выдержке коньячных спиртов в дубовых бочках происходит одновременно два процесса: переход танидов из клепки бочки и их окислительные преобразования (до растворимых продуктов). Окисленные таниды, не потерявшие растворимости, имеют более мягкий вкус, чем не окисленные, и этим придают коньяку соответствующий букет.

В спиртовых растворах уксусный альдегид расходуется на образование ароматических альдегидов. Значительное влияние оказывают летучие компоненты, присущие коньячным спиртам [66].

Содержание летучих компонентов 3-х летнего коньячного спирта приводится в таблице 10.

Летучие компоненты коньячного спирта трехлетней выдержки

Таблица 10

Микропримеси	Ед. измерен ия	Количество
		3 летний
Уксусный альдегид	мг/дм ³	29,503
метиловый эфир	мг/дм ³	42,843
Этиловый эфир уксусной кислоты	мг/дм ³	121,772
Метиловый спирт	г/100г%	0,0198
Изобутиловый спирт	мг/дм ³	26,269
Бутиловый спирт	мг/дм ³	19,636
изоамиловый спирт	мг/дм ³	289,683
Фурфурол	мг/дм ³	0,648

Выдержка представляет собой один из самых ответственных этапов в комплексной технологии производства коньяков. Огромное значение при этом имеет древесина бочек, где проходят созревание и старение коньячных спиртов. В процессе выдержки экстрагируются дубильные вещества, лигнин, углеводы и другие соединения, превращения которых имеют решающее значение для качества готовой продукции. Одним из наиболее ценных компонентов древесины дуба является лигнин, представляющий собой полимер с макромолекулами, построенными из полизамещенных функциональных единиц фенольного, или сирингилового ряда. В процессе длительной выдержки лигнин постепенно извлекается из дубовой клепки и подвергается химическим превращениям. [67]

Исследование продуктов этанолиза лигнинов дубовой древесины показывает, что при выдержке коньячного спирта они распадаются с образованием мономеров Гиберта, подвергающихся дальнейшему

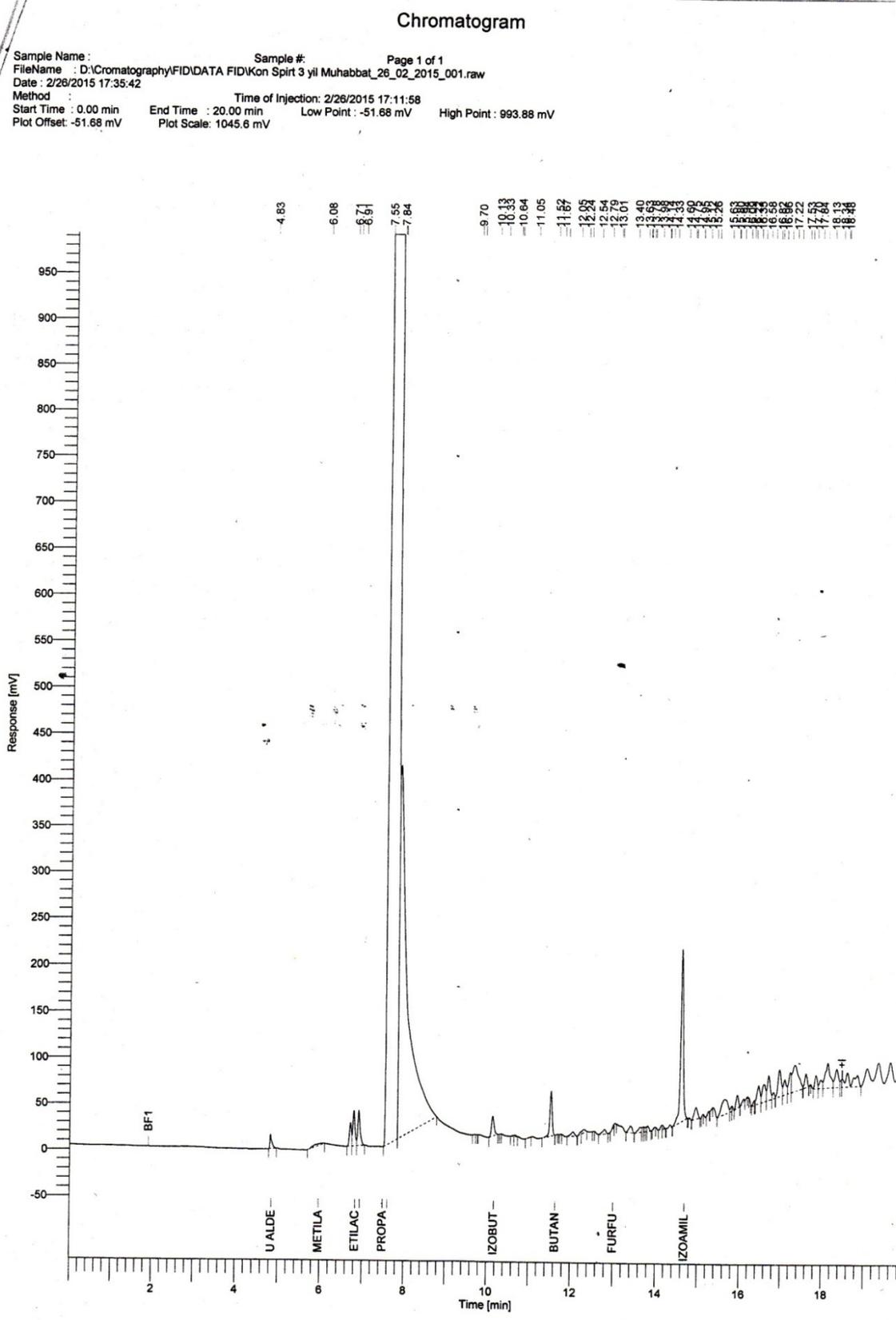


Рис.4 Хроматограмма летучих компонентов коньячного спирта трехлетней выдержки

превращению с образованием свободных ароматических альдегидов и других соединений [68].

В процессе созревания коньячного спирта изучали динамику образования и накопления летучих (изменение содержания спиртов, альдегидов и эфиров) и фурфурола.

Микропримеси коньячного спирта 5 летней выдержки

Таблица 11

Микропримеси	Ед. Изм.	Количество
Уксусный альдегид	мг/дм ³	49,68
метиловый эфир	мг/дм ³	6,659
Этиловый эфир уксусной кислоты	мг/дм ³	110,312
Метиловый спирт,	г/100г	0,0251
Высшие спирты		
Изобутиловый спирт	мг/дм ³	25,874
Бутиловый спирт	мг/дм ³	9,687
изоамиловый спирт	мг/дм ³	305,63
Фурфурол	мг/дм ³	0,786

Независимо от технологии качественный состав летучих компонентов коньячных спиртов в основном не меняется, но по содержанию они отличаются. Не подлежит сомнению, что при созревании коньячного спирта происходит окисление этилового спирта и образуется ацетальдегид, который в свою очередь окисляется до уксусной кислоты. Альдегиды и кислоты с этиловым спиртом образуют ацетали и эфиры.

Несмотря на непрерывное образование альдегидов, эфиров, ацеталей и кислот, происходит столь же непрерывное их удаление за счет испарения или реакций с другими летучими соединениями. Образование альдегидов и ацеталей при выдержке спирта зависит от состава и строения

Основным процессом распада лигнина при выдержке коньячного спирта является, не этанолиз, а растворение и гидролиз лигнина до ароматических альдегидов типа кониферилового альдегида, которые в свою очередь при окислении по двойной связи в боковой цепи образуют ароматические альдегиды типа ванилина.

Так, по количеству некоторых основных высших спиртов превалировали 3-метолбутанол и 2-метилбутанол. При некотором увеличении содержания летучих кислот снижалось их количество в зависимости от общей кислотности: за 4 года созревания 8-12-летних спиртов соответственно на 8,99 и 10,11% при 1,68% в контроле [69].

На органолептические показатели спирта отрицательно влияют метанол и бутанол. Однако, при длительном созревании коньячного спирта в результате дальнейших превращений и потерь содержание метанола снижалось на 0,37 – 0,84% емкости. Количество метанола, который на международном рынке относят к критериям недоброкачества винодельческой продукции, в испытуемых коньячных спиртах колебался в пределах нормы и составил 0,0251 г/100г.

Повышение температуры выдержки коньячных спиртов в дубовых бочках значительно увеличивает количество экстрактивных веществ (особенно танидов). При температуре 50°C резко увеличивается содержание фурфурола (в 3 раза по сравнению с выдержкой при температуре 10...25°C). Но дегустационная оценка выдержанного коньячного спирта при температуре 25°C была наиболее высокой. В букете коньячного спирта, сохранявшегося шесть месяцев при температуре 50°C, появлялись несвойственные для коньяка „ромовые” тона, что обусловлено повышенным содержанием фурфурола. А коньячный спирт, хранившийся при температуре 10°C, характеризовался как недостаточно развитый с сырыми тонами.

Готовый продукт или иначе купаж коньяка, заключается в смешивании в определенных пропорциях коньячных спиртов,

спиртованных вод, умягченной воды, сахарного сиропа, колера и иногда старых коньяков, чтобы получить продукт, кондиционных по качеству, по содержанию спирта и сахара.

После завершения отдыха для гарантии стабилизации коньяк перед розливом обрабатывают холодом (обычно, при минус 10°C не менее 3 – 5 дней с холодной фильтрацией при температуре не выше минус 3°C) не ранее чем через 4 месяца.

Если необходимо, то купаж обрабатывают холодом и затем ставят на отдых повторно в течении 3 – 6 месяцев и даже до года для марочных коньяков. Во время отдыха происходит ассимиляция спирта, улучшение (округление) букета и вкуса коньяка. В связи с пониженной крепостью окислительные процессы в коньяке идут более интенсивно, чем в коньячном спирте.

Коньяк, полученный без нарушений технологических инструкций, должен обладать достаточно высокой антиоксидантной активностью в связи с наличием в его составе широкого спектра фенольных компонентов, которые являются продуктами процесса многоступенчатой трансформации лигнина и танинов дуба при выдержке коньяков с образованием легкоусвояемых и физиологически активных соединений [70].

Факт низкого содержания антиоксидантной активности готового продукта может указывать на нарушение технологии, или на возможную фальсификацию продукта, например, добавлением ректифицированного этилового спирта в купажи коньяков.

Ниже приводятся данные о примесях, содержащихся в готовом продукте - ординарном коньяке, приготовленном из коньячных спиртов 3-5 летней выдержки.

Высшие спирты являются токсичными элементами. Если токсичность этилового спирта принять равным 1, токсичность изопропанола равна 1,75, изобутанола 4, изоамилового спирта 9,25. Причем их токсичность растет с увеличением их молекулярной массы.

Летучие компоненты ординарного коньяка

Таблица 12

Микропримеси	Ед. изм.	Количество
Уксусный альдегид	мг/дм ³	73,402
метиловый эфир	мг/дм ³	17,967
Этиловый эфир уксусной кислоты	мг/дм ³	373,098
Метиловый спирт,	г/100г	0,0404
Высшие спирты		
Изобутиловый спирт	мг/дм ³	65,227
Бутиловый спирт	мг/дм ³	75,483
изоамиловый спирт	мг/дм ³	552,835
Фурфурол	мг/дм ³	1,653

Характер поведения высших спиртов при выдержке коньячных спиртов не идентичен. Так, в коньячных спиртах пятилетней выдержки содержание изоамилового спирта увеличивается, а бутилового и его изомера снижается (см рис. 4)

Фурфурол является альдегидом фуранового ряда, которые образуются при выдержке и рассматриваются как продукты дегидратации сахаров. Среди соединений, входящих в состав коньяка, основной вклад в величину антиоксидантной емкости вносят ароматические гидроксисоединения и производные фурана. С увеличением срока выдержки в коньячных спиртах наблюдается нарастающий характер концентрации фурфурола, что говорит об усилении антиоксидантной активности в выдержанных спиртах и марочных коньяках (см табл. рис 5)

При хранении медленно разлагается с образованием муравьиной кислоты и гуминовых веществ. Это явление наблюдается в спиртах 10 и более летней выдержки, когда происходит накопление редуцирующих

Chromatogram

Sample Name : Sample #: Page 1 of 1
 FileName : D:\Cromatography\FID\DATA FID\Ordinar Konyak Muhabbat_26_02_2015_001.raw
 Date : 2/26/2015 16:46:21
 Method : Time of Injection: 2/26/2015 16:16:55
 Start Time : 0.00 min End Time : 19.71 min Low Point : -48.36 mV High Point : 993.88 mV
 Plot Offset: -48.36 mV Plot Scale: 1042.2 mV

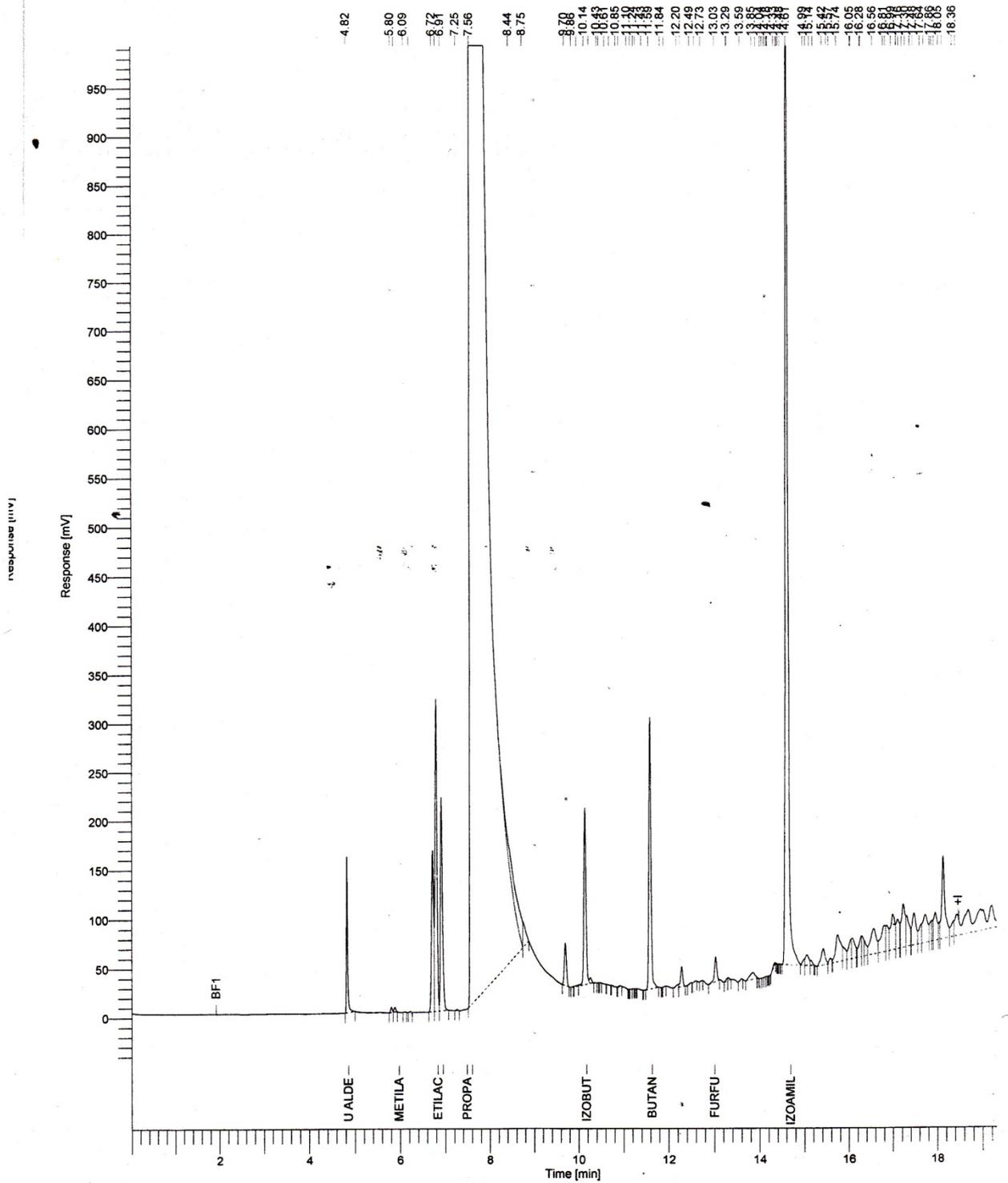


Рис.6 Хроматограмма летучих компонентов готового ординарного коньяка.

сахаров вследствие природного расщепления, вернее гидролиза полисахародов до моносахаров.

Для поддержания антиоксидантов коньяков в растворенном состоянии необходимо поддерживать высокую концентрацию этанола. В коньяке, поскольку этанол вносит вклад в его антиоксидантную активность, дополнительно требуется оценить и при необходимости устранить его интерферирующее влияние[71].

Анализ данных газовой хроматографии позволил выделить ряд показателей, которые могут характеризовать антиоксидантную активность, установить зависимость между концентрациями характерных веществ и потребительскими свойствами коньяка.

Нельзя однозначно утверждать о низкой биологической активности или ее отсутствия у коньяков длительных сроков хранения. Этот вопрос требует дальнейших более глубоких исследований. Следует отметить, что общее содержание фенольных соединений в среде не всегда коррелирует с высоким значением антиоксидантной активности и, следовательно, не может служить в качестве объективного критерия оценки биологической активности вина. [72].

Антиоксидантная активность – один из основных показателей биологической активности вин и коньяков. Однако различные системы могут отличаться механизмом ее проявления и влиянием на прохождения свободно – радикальных процессов. Проведенные нами ранее исследования столовых сухих вин[73]первого года хранения показали, чтои при низкой и при высокой антиоксидантной активности в условиях окислительного стресса происходят интенсивные процессы, сопровождающиеся значительным увеличением содержания фенольных соединений, что свидетельствует о проявлении антиоксидантной активности и способности вин противостоять окислительному стрессу

Зафиксированные хроматографическим методом изменения летучих компонентов приокислительном стрессе, происходящие при

выдержке коньячных спиртов, показали различия в проявлении антирадикальной активности вин в зависимости от сроков хранения.

Наибольшей способностью противостоять окислительному стрессу обладали коньячные спирты 1–го года хранения.

Комплексный анализ, полученных по коньячным спиртам, позволяет сделать следующие заключения: Альдегиды могут служить критериями, по которым можно установить наличие и степень контакта молодого коньячного спирта с древесиной дуба, так как данные компоненты главным образом экстрагируются или образуются в процессе этанолиза лигнина в результате контакта спирта и дубовой древесины.

Уксусный альдегид количественно растет после каждой операции (см.рис.5,6) В выдержанных коньячных спиртах он расходуется на образование ароматических альдегидов. Значительное влияние оказывают летучие компоненты, присущие коньячным спиртам.

Важно отметить, что наибольшая доля уксусного альдегида приходится на готовую продукцию - ординарный коньяк. Его количество равно 73.4г/дм³. При анализе по общепринятой схеме этанолиза лигнина, по которой альдегиды окисляются до соответствующих кислот, наглядной становится зависимость, когда концентрация альдегида всегда превосходит содержание кислот. При этом суммарное содержание кислот более чем в 2 раза превосходит суммарную концентрацию альдегидов. Данный факт можно объяснить химическими особенностями процесса протекания этанолиза лигнина с последующим окислением альдегидных групп в карбоксильные. Возможно, окисление кислот в данных условиях протекает легче и быстрее, чем окисление альдегида до кислоты. [74].

При анализе результатов исследования технологического процесса по его стадиям был установлен достаточной высокий уровень корреляции между средними эфирами и концентрацией бутилового спирта содержащемуся в них. Наблюдался рост концентрации метилового и этилового эфиров в первые три года выдержки. Но на пятом году

выдержки их количество снизилось соответственно в 6,8 и 1,12 раз, а бутилового спирта в 1,1 раз. В готовом коньяке содержание этих трех компонентов резко выросло. Так, метиловый эфир до 17,967мг/дм³,

Этиловый эфир уксусной кислоты до 373,098мг/дм³,

Бутиловый спирт до 75,483мг/дм³

Характер изменения содержания метилового и изоамилового спирта носит постоянный прирост в готовом продукте достигает максимального значения 0,0404мг/100г% и 552,835 мг/дм³ соответственно.

Изобутиловый спирт обнаружен уже в свежеперегнанном дистилляте, в период выдержки на 3 и 5 год хранения отмечается снижение его количества на 4,557 мг/дм³ или на 17%. В готовом коньяке изобутилового спирта содержится примерно вдвое больше чем в дистилляте (65,22 мг/дм³).

Особый интерес представляет сравнение биологической активности вин, связанной с их потенциальной способностью регулировать окислительно – восстановительные процессы и противостоять окислительному стрессу. При долголетнем созревании коньячного спирта в опытных образцах увеличилось содержание альдегидов алифатического фуранового ряда - фурфурола, хотя и при замедлении его образования на 33 % за первые 3 года выдержки и начинает расти с 5 года с 0,786 и до 1,653 в готовом продукте [75].

Фенолокислоты вин обладают антиоксидантной активностью. Антиоксидантная активность также выявлена при катализе с ионами металлов и пероксидным радикалом кислоты [76].

Метиловый эфир в свежеперегнанном коньячном спирте не обнаружен. Максимальное его содержание присутствует в коньячном спирте трехлетней выдержки, минимальное содержание в коньячном спирте пятилетней выдержки. Готовая продукция метиловый спирт содержит примерно в 2,4 раза меньше нежели коньячном спирте трехлетней выдержки [77].

Этиловый эфир уксусной кислоты изменяется в продолжительности технологического цикла, без последовательной закономерности. Так, в сравнении с содержанием в кобьячном спирте после трехлетней выдержки этилового эфира уксусной кислоты содержится значительно больше, то есть эфириобразование протекает интенсивно, а пятилетняя выдержка дала эфирионакопление на 10% ниже. В готовом продукте содержание эфира больше примерно в десять раз.

Выдержка представляет собой один из самых ответственных этапов в комплексной технологии производства коньяков. Огромное значение при этом имеет древесина бочек, где проходят созревание и старение коньячных спиртов. В процессе выдержки экстрагируются дубильные вещества, лигнин, углеводы и другие соединения, превращения которых имеют решающее значение для качества готовой продукции. Одним из наиболее ценных компонентов древесины дуба является лигнин, представляющий собой полимер. В процессе длительной выдержки лигнин постепенно извлекается из дубовой клепки и подвергается различным химическим превращениям.

Для поддержания антиоксидантов коньяков в растворенном состоянии необходимо в реакционную среду вводить этанол. В коньяке этанол вносит вклад в его антиоксидантную емкость.

Выводы по главе III

- Альдегиды могут служить критериями, по которым можно установить наличие и степень контакта молодого коньячного спирта с древесиной дуба, так как он главным образом экстрагируется или образуется в процессе этанолиза лигнина в результате контакта спирта и дубовой древесины.

- При анализе результатов исследования технологического процесса по его стадиям был установлен достаточной высокий уровень корреляции

между средними эфирами и концентрацией бутилового спирта содержащемуся в них.

- Характер изменения содержания метилового и изоамилового спирта отмечает постоянный прирост в готовом продукте достигает максимального значения.

-При созревании коньячного спирта в опытных образцах увеличилось содержание альдегидов алифатического фуранового ряда - фурфурола, обладающего антиоксидантной активностью.

- Метилловый эфир в свежеперегнанном коньячном спирте не обнаружен.

- Этиловый эфир уксусной кислоты изменяется в продолжительности технологического цикла, без последовательной закономерности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, приведенные экспериментальные данные по качественному составу летучих компонентов коньячных спиртов и коньяка позволяет сделать заключение:

1. О существовании антиоксидантной активности коньяков. С увеличением срока выдержки коньячных спиртов наблюдается нарастающий характер концентрации фурфурола, что говорит об усилении антиоксидантной активности в выдержанных спиртах и марочных коньяках.

2. Компонентный состав свежеперегнанного и выдержанных коньячных спиртов показал, что альдегиды могут служить критерием, по которым можно установить наличие и степень контакта молодого коньячного спирта с древесиной дуба.

3. Реакции окисления примесных компонентов представлена разностью этиловых эфиров. Полученные результаты свидетельствуют, что особенность рассматриваемого процесса заключается в изменении содержания всех анализируемых компонентов. Полученные результаты находят свое объяснение, если предположить, что окисление алифатических спиртов перераспределяются в образующихся фракциях последовательно.

4. В коньячной продукции [60] установлена корреляция антиоксидантной емкости с высоким качеством готового коньяка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доклад Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании Кабинета Министров, посвященном итогам социально-экономического развития страны в 2014 году и важнейшим приоритетным направлениям экономической программы на 2015 год. 17.01.2015 г. | 13:55
2. Доклад Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании Кабинета Министров, посвященном итогам социально-экономического развития в 2013 году и важнейшим приоритетным направлениям экономической программы на 2014 год. 18.01.2014
3. Каримов И.А. Выступление Президента Ислама Каримова на открытии международной конференции «О важнейших резервах реализации продовольственной программы в Узбекистане» 07.06.2014
4. В.Я.Одарченко, Э.М.Соблев, До Минь Тянь. Качество коньяка при выдержке. Виноделие и Виноградарство. 2/2001. С.16–17
5. Р.В.Аванесьянц, Н.М.Агеева, Э.Р.Минасов, Р.А.Аванесьянц. интенсификация процесса созревания коньячного спирта. Виноделие и Виноградарство. 3/2010. С.10–17
6. Джанполдян Л.М, Петросян Ц.Л. Окислительные реакции при созревании коньячных спиртов//Биохимия виноделия.1957.-Сб.5.-С.46-53
7. И.В.Оселедцева, Н.М.Агеева, Т.И.Гугучкина, Ю.Ф.Якуба, Э.М.Соболев. Легколетучие компоненты выдержанных коньячных дистиллятов и российских коньяков, произведенных из отечественного сырья. Виноделие и Виноградарства. 5/2008. С.12–15.
8. Методы технохимического контроля в виноделии. Под ред. Гержиковой В.Г. Симферополь: Таврида, 2002 г. -260с.
9. Lambrechts, M.G., Pretorius, I.S., 2000. Yeasts and its importance to wine aroma. South African Journal of Enology and Viticulture 21, 97-129.
10. Вторушина А.Н. Метод вольтамперометрии в определении антиоксидантных свойств некоторых биологически активных соединений. Томск.2008 200с.

11. М. К. Устаров. «Пороки коньячного спирта и способы их устранения.» Виноделие и Виноградарства. 2/2007. С. 22 – 23
12. Хибахов Т.С.. Сырьевая база коньячного производства // Виноделие и Виноградарства. -2002.-№22. С/ 12 – 14
13. Мартыненко Э.Я., Загоруйко В.А., Бобров В.А.Формирование качества коньяка на стадии получения коньячного спирта: Сб. науч. тр. ИВ и В «Магарач».-2001.-Т.XXXI.-С.40-42
14. Мартыненко Э.Я,Семененко Н.Т, СемененкоВ.Н.Чернецкий С.О.Бренди из низкосахаристого винограда./Сб.науч.тр.НИИИ «Магарач».- 2000.- Т.XXXII.-С.39-40
15. Кишковский З.Н., Скурихин И.М. Химия вина. М.: Агропромиздат, 1988. — 254 с.
16. Скурихин И.М. Химия коньяка и бренди.-М.: Дели, 2005.-296с
17. И.В.Николаев и др. Оценка антиоксидантной емкости коньяков // Виноделие и виноградарство 2, 2009 С.13-15
18. Химическое окисление при переработке винограда Региональная центрально-азиатская международная конференция по химической технологии «Х.Т.-12» Ташкент 2012.Гулямов Ш.М., ИргашеваГ.Р., ТуйчиеваС,Т., Абдуллаева Б.А.
19. Егоров И.А., Родопуло А.К.Химия и биохимия коньячного производства.-М.: ВО «Агропромиздат», 1988.-286с.
20. Ю.Ф.Якуба, Р.А.Сула.,М.В.Захарова Влияние дубового экстракта на образование ароматических и летучих компонентов молодого коньячного спирта. // Виноделие и виноградарство №3, 2006 С.32-34
21. Церетели Б.С., Струа З.Ш., Чхартишвили Н.Н. Взаимодействие конденсированного танина с аминокислотами //Виноград и вино России.- 1998.-№3.-С.43.
22. Фалькович Ю.Е., Пименов А.Т. Дозирование кислорода при выдержке коньячных спиртов в резервуарах // Виноделие и виноградарство СССР, 1975 №9.С.14-15

23. Paul B., Peterson A/ Lignin dio degradation becomes biochemistry/Nature/-1984/-V/306/-№5945.-P.737-738

24. Павлова А.Н. Фенольный комплекс коньячных спиртов различного качества /А.Н. Павлова, Н.М. Агеева // Научное обеспечение агропромышленного комплекса. Матер. 4-ой всерос. науч.-практич. конф. молодых ученых. – Краснодар: КубГАУ, 2010. – С. 288-289.

25. Малтабар В.М., Фертман Г.И.Технология коньяка.-М.:Пищевая промышленность.-1971.-343с.

26. Семененко Н.Т., Фролова Ж.Н. О потреблении кислорода коньячными спиртами// Тез. докл. 8-й науч.техн. конф.специалистов коньячной промышленности.-Тбилиси, 1975.-С33-34

27. Воронков Ю.М. Дифференциация синтетических и ферментативных этиловых спиртов. Методические рекомендации-Ю.М. Воронков, Д.Е.Козинер, Л.А.Круглий,Т.Р.Савлучинская //утв.ПККН 07,10,1998,прот окол №6/68-98.

28. Fabios.M. Phenolic compounds and browning in sherry wines subjected to oxifativeanf biological aging / M. Fabios, Lopez-Tolefano, M.Mayen, J.Mereda, M.Medina //J. Agrie Food Chem/2000.-Vol.48.-P./2155-2159.

29. Хиабахов Т.С. Метиловый спирт в винах и кооньяках / Т.С. Хиабахов, М.Г.Чекмарева // Виноделие и виноградарство. 2001. №3.-С.8-9.

30. Личев В.И. Совершенствование технологии созревания коньячного спирта в НРБ / В.И.Личев// ЦНИИТЭИПищепром, серия «Винодельческая промышленность».-1980.-№3.-С22

31. Туйчиева С.Т. Авореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук «Совершенствование теромокислородной обработки вин и виноматериалов».Ташкент 2008.25с.

32.Мартыненко Э.Я., Загоруйко В.А., Бобров В.А. Формирование качества коньяка на стадии получения коньячного спирта. Сб.науч.тр. ИВиВ “Магарач”.-2001,-ТХХХII,-С.39-42.

33. Ц.Л.Петросян, Г.С.Манукян Исследование и технологическая оценка коллекционных коньяков.-Виноделие и Виноградарство. №3 2005.С 18-19.
34. Оганесянц Л.А. О минеральном составе коньячных спиртов / Л.А.Оганесянц, А.Е.Линетская, В.П.Осипов, А.В.Данильян // Виноделие и Виноградарства. 2008. №1.-С 24-25.
35. Ю.Ф.Якуба, Р.А.Сула.-7с.,М.В.Захарова. //Влияние дубового экстракта на образование ароматических и летучих компонентов молодого коньячного спирта.- Виноделие и Виноградарства. №3 2006.С 32-33.
36. Вахлевский С.В. Цветометрия в анализе коньячных изделий / С.В.Вахлевский, А.В.Капев, С.А.Сагалаков, А.С.Смирнова//Вестник КрасГУ, серия “Естественные науки” 2006.-№2.-С.27-32.
- 37.Аксенов П.А. Химический состав древесины дуба, сиподзвумый для производства коньяка и бренди / П.А.Аксенов, Коровин //Вестник МГУ леса.Лесной вестник.-2009,-№1,-С.5-15
38. Лапшеева А.Н. Нелетучие примеси коньячных спиртов различных сроков выдержки / А.Н.Лапшеева, Н.М.Агеева, В.Я.Одарченко, М.В.Центроев.// Известия Вузов. Пищевая технология,-2010,-№1,-26-27
39. Ю.Ф.Якуба, Н.М.Агеева, Т.И Гугучкина. Определение ароматических альдегидов в коньячных спиртах и коньяках.- Виноделие и Виноградарство. №3 2005.С 15-33
40. Оценка качества коньяка электрофоретическим методом. Дисс. Гунькин Игорь Николаевич 2010. Краснодар.
41. Маркосов В.А. Исследование ароматических веществ украинских и российских коньяков. / В.А.Маркосов, Ю.Ф.Якуба //Виноделие и Виноградарства. 2006.- №4,-С 10-11.
- 42.Тягилева М.Г. Минеральный состав древесины дуба и анализ выдержанного на ней коньячного спирта. М.Г. Тягилева,Н.Н. Кишковский, З.. кишковский // Виноделие и Виноградарство. 2007-№4. –С.6-7.

43. Yang, C. S., Landau, J. M., Huang, M. T. & Newmark, H. L. (2001). Inhibition of carcinogenesis by dietary polyphenolic compounds. *Annu Rev Nutr*, **21**, 381-406.

44. Черкашена Ю.А. Хромато-масс-спектральная оценка компонентного состава коньячной продукции/ Ю.А Черкашена, Н.Н. Сарварова, М.И. Евгеньев // Вестник КГТУ. Прикладная химия и химическая технология. -2009.-№4.-С7-16.

45. Е. А. Белекова, Ю. Ф. Якуба., Т. И. Гугучкина. 6/206 Виноделие и Виноградарства. « Биологически активные вещества и антиоксидантная активность новых красных сортов винограда.» С 16 – 17

46 И. В. Николаев, О.В. Королева, Е.В. Степанова, Б.Ц. Зайчик « Оценка антиоксидантной емкости коньяков». 2/2009 Виноделие и Виноградарства. С 13-14.

47. <http://fizmathim.com/dinami-ka-letuchih-i-ekstragiruemyh-veschestv-iz-dubovoy-drevesiny-pri-vyderzhke-konyachnogo-spirita#ixzz2wCQzJiVS>

48. Дустбоев М.Н. Динамика изменения экстрагируемых из древесины фенольных веществ при выдержке коньячного спирта/ М.Н. Дустбоев, Д.Х. Халиков // Докл. АН РТ. 2001. Т. 44. - № 11-12. - С 67-73.

49. ГОСТ Р 51145-98. Спирты коньячные. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1999. - 7с.

50 Саришвили Н.Г. Государственный контроль качества винопродукции/ . Н.Г. Саришвили. М.: Изд-во стандартов, 2003-768с.

51. Павлова А.Н. Фенольный комплекс коньячных спиртов различного качества /А.Н. Павлова, Н.М. Агеева // Научное обеспечение агропромышленного комплекса. Матер. 4-ой всерос. науч.-практич. конф. молодых ученых. – Краснодар: КубГАУ, 2010. – С. 288-289.

52. Павлова А.Н. Агеева Н.М. решение о выдаче патента на изобретение по заявке № 2011116782/10(024928) от 27.04.2011

53. Marché M, Joseph E/ Etude théorique sur Cognac, sa composition et son vieillissement naturel en fûts de chêne/-Paris, 1975.-108p.
54. Э.Я.Мартыненко. М 29 Технология коньяка.-Симферополь, «Таврида», 2003-320с.
55. Ломидзе В.Н., Егоров И.А. Ароматообразующие вещества в грузинских коньяках //Виноделие и виноградарство СССР. -1979, -N8. -С57-58.
56. Гулиев Р.Р и др. Определение содержания ароматических альдегидов в выдержанных коньячных спиртах методом газовой хроматографии // Виноделие и виноградарство. -2001, -N1. -С.17-18
57. Fornairon-Bonnefond, C. & Salmon, J. M., 2003. Impact of oxygen consumption by yeast lees on the autolysis phenomenon during simulation of wine aging on lees. J. Agric. FoodChem. 51, 2584-2590.
58. Савчук С.А.Хроматографическое определение фталевых кислот, как показателя фальсификации коньяков и коньячных спиртов./ С.А.Савчук,Г.М.Колесов// ЖАХ.2007.-Т.62.-№8.-С845-857
59. Я.И.Яшин и др. Природные антиоксиданты. Содержание в пищевых продуктах и их влияние на здоровье и старение человека.:- М, Издательство «ТрансЛит», 2009, 212 с.
60. Павлова Анна Николаевна. Совершенствование технологии ординарных коньяков на основе анализа экстрактивных компонентов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Краснодар – 2012
61. М. К. Устаров..« Пороки коньячного спирта и способы их устранения.» 2/2007 Виноделие и ВиноградарствоС 22 – 23
62. Р. А. Сула, Ю.Ф. Якуба. “ Динамика ароматических альдегидов в спиртовых растворах дубового экстракта Танол”. Виноделие и Виноградарство.6/2005. С 20. .

63. Сула Р.А. Физико-химическое обоснование и разработка технологии бренди: Автореф. дис. канд. техн. наук 05.18.01/ Р.А.Сула. Краснодар, 2007.-25с.

64. М. Г. Бежуашвили, и др. Виноделие и Виноградарство. «Антиоксидантная активность виноматериалов для вин катехинского типа и ее зависимость от фенольных соединений». 6/2005 С. 28-29.

65. Ц. Л. Петросян. «Эффективный способ получения высококачественного коньячного спирта.» Виноделие и Виноградарство 2/2005. С. 34

66. И. В. Оселедцева, Т. И. Гугучкина, Э. М. Соболев. « Динамика ароматических альдегидов и кислот в коньячных спиртах и коньяках». 6/2008 Виноделие и Виноградарство.С 15-16

67.Скурихин И.М. Превращения лигнина, дубильных и редуцирующих веществ при созревании коньячных спиртов/И.М.Скурихин // Виноделие и Виноградарство СССР. 1962.-№2.- С.17-22.

68. Pisarntskii.A.F.Study of alcohol-soluble lignin in cognac spirits / A.F. Pisarntskii, K.A.Askenderov// Applied biochemiatry and microbiloge..- Vol.-№ 6.-P.652-656.

69. И. В. Оселедцева; Т. И. Гугучкина, « Характеристика легколетучих идентификационных показателей коньячной продукции с помощью метода сопряженных признаков.» Виноделие и Виноградарства. 6/2009С 14 – 16

70. Антиоксиданты и окислительные процессы при производстве пивоваренного солода. Гайда Виктория Константиновна.канд.дисс. канд.б.н.Иркутск 2008,25с.

71. Р. А. Сула, Ю.Ф. Якуба. “ Динамика ароматических альдегидов в спиртовых растворах дубового экстракта Танол”. С 20. Виноделие и Виноградарства.6/2005

72. С. С. Щербаков, К. О. Аскендеров А. Ф. Писарницкий, «Экстракт древесины дуба – препарат «Танол» для производства крепких напитков.» Виноделие и Виноградарства. 3/2010. С 14-15

73. М. Г. Бежуашвили, М. Ю. Месхи М. В. Бостоганашвили, М. А. Малания. Виноделие и Виноградарства. « Антиоксидантная активность виноматериалов для вин катехинского типа и ее зависимость от фенольных соединений». 6/2005 С 28-29

74. Ц. Л. Петросян. «Эффективный способ получения высококачественного коньячного спирта.» Виноделие и Виноградарства. 2/2005. С 34

75. М. Г. Бежуашвили, М. Ю. Месхи. М. В. Бостоганашвили, М. А. Малания. Виноделие и Виноградарства. « Антиоксидантная активность виноматериалов для вин катехинского типа и ее зависимость от фенольных соединений». 6/2005 С 28-29.

76. И. В. Оселедцева, Т. И. Гугучкина Э. М. Соболев. « Динамика ароматических альдегидов и кислот в коньячных спиртах и коньяках». Виноделие и Виноградарства. 6/2008 С 15-16.

77. Ц.Л.Петросян. «Эффективный способ получения высококачественного коньячного спирта.» Виноделие и Виноградарство 2/2005. С 34

ПРИЛОЖЕНИЕ

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Алиева М.И., Сапаева З.Ш., Закирова М.Р. Антиоксиданты коньяковразличного качества //Труды XXIV научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата «Умидли кимёгар-15», Т.2, С.117-118.

2. Алиева М.И., Сапаева З.Ш., Закирова М.Р. Изменение компонентов коньячных спиртов различных сроков выдержки, участвующих в окислительных процессах // Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. Республиканский межвузовский сборник. Ташкент. 2015. Часть 1. С. 247-248.