

Статья опубликована в журнале  
Национальной академии аграрных наук (НААН) Украины :  
«Вісник аграрної науки», Киев, №10. - 2016. - с. 51-60  
<http://agrovisnyk.org.ua/>

УДК 663.241: 674.4/8

## **КРИТЕРИИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА КОНЬЯЧНЫХ СПИРТОВ**

*Александр Луканин* - академик НААН, доктор технических наук, Лаборатория мониторинга сырьевых ресурсов для виноделия, г.Киев

*Александр Сидоренко* - кандидат технических наук, ООО "Пионер новейших технологий", г.Новая Каховка

***Цель.** Разработать критерии оценки зрелости обычных коньячных спиртов на основе измерений концентраций основных ароматических компонентов дуба, переходящих в спирт при выдержке в бочке за период 1...5 лет.*

***Методы.** Экспериментальную выдержку коньячных спиртов в новых бочках из отечественного дуба черешчатого проводили в промышленных условиях.*

*Уравнение индекса возраста коньячных спиртов выведено с помощью программ статистической обработки данных. Концентрации ароматических компонентов дуба в коньячных спиртах измеряли хроматографическим методом.*

***Результаты.** Предложена формула для определения индекса возраста коньяка, или коньячного спирта с точностью до 98,68%.*

***Выводы.** Предложены критерии оценки зрелости обычных коньячных спиртов на основе измерений концентраций основных компонентов дуба, переходящих в спирт во время выдержки в бочке за 1...5 лет.*

***Ключевые слова:** коньячный спирт, ароматические компоненты, классификация, срок выдержки.*

Соглашение о зоне свободной торговли Украины с ЕС, вступившее в силу с 01.01.2016 г., направлено на уменьшение и отмену тарифов, относительно товаров, а также на приведение украинских правил и регламентов, касающихся бизнеса, в соответствие с правилами и регламентами ЕС, с целью обеспечения свободного движения товаров и услуг, а также взаимного не дискриминационного отношения к компаниям на территории Украины и ЕС. В связи с этим, целесообразно рассмотреть возможность винодельческой отрасли Украины конкурировать с производителями коньяков и бренди стран ЕС.

Cognac (коньяк) - напиток, имеющий статус Географического Территориального Обозначения (Indication Geographique (IG), что является гарантией места его происхождения и залогом строгого соблюдения регламентов производства во Франции. В основе IG Cognac лежат принципы сохранения традиционных методов производства [15].

Впервые географическое наименование по происхождению "Cognac" (коньяк) было зарегистрировано декретом Франции от 01.05.1909 г., затем в 15.05.1936 г.

Для получения статуса Географического Территориального Обозначения IG Cognac должен отвечать спецификациям, которые были утверждены французским декретом "Cahier des charges" от 16.06.2011 г. [15].

На европейском уровне IG Cognac, его определение, описание, правила маркировки, и защита географических наименований спиртных напитков были определены регламентом Совета ЕС №110/2008 от 15 января 2008 г., который, в свою очередь, аннулировал действие регламента Совета ЕС №1576/89. В соответствии со ст. 15 этого регламента, географическое наименование "должно быть обозначением, которое указывает на принадлежность спиртного напитка к территории страны, региона или местности, благодаря которому подтверждается надлежащее качество, подлинность и другие характеристики напитка" [17].

Большинство коньяков Украины, по нашему мнению, неконкурентоспособны на европейском и мировом рынках по названию напитка, органолептическим и физико-химическим показателям.

В Украине используется название "коньяки Украины" и их классификация, заимствованное из советских стандартов, что противоречит принципам Постановления Совета ЕС № 491/2009 от 25.05.2009 г. и № 1234/2007 от 22.10.2007 г. "Единый регламент Организаций "Общего рынка" где определены руководящие принципы для защиты наименований винодельческой продукции по месту их происхождения:

*Designation of Origin - PDO* - Защита Наименований по происхождению;  
*Protected Geographical Indication - PGI* - Защита Географических наименований;  
*Traditional Speciality Guaranteed - TSG* - Гарантированная традиционная собственность [16].

В соответствии с этим регламентом, наименование "Cognac" можно использовать только для крепких напитков из винных дистиллятов, произведенных из винограда, собранного в окрестностях региона Cognac департамента Шаранта, Франция [16].

На территории Франции в провинции Гасконь аналогичный коньяку напиток производят и реализуют под названием "Armagnac" (Арманьяк), во всех других регионах - под названием "бренди". Поэтому, Украина (как и другие страны СНГ) не имеет юридического права на незаконное использование наименования "коньяк" для своих напитков, и пока еще не имеет альтернативного названия - вместо "коньяки Украины". В последние годы в Молдове название коньяк изменили на Дивин (Divin), в Армении - на Арбун.

В Украине качество винодельческой продукции, предназначенной для отечественного потребителя, действующей нормативной документацией умышленно занижено по сравнению с продукцией, идущей на экспорт. Этого нет ни в одной развитой стране, где национальные интересы и потребитель защищены в первую очередь от низкокачественной продукции и фальсификата, а производитель - от недобросовестной конкуренции извне. При этом,

законодательство этих стран не запрещает реализовывать некачественные полуфабрикаты вин и их дистиллятов в другие страны. Подтверждением этого служит тот факт, что гарантийный срок хранения коньяков Украины, согласно ДСТУ 4700: 2006, не превышает 2 года. Гарантийный срок хранения французских коньяков - не лимитирован [3,5,15].

Во Франции стандарты на Cognac установлены и тщательно контролируются Национальным Межпрофессиональным Бюро коньяков - Bureau National Interprofessionnel du Cognac (BNIC) - Межпрофессиональным институтом, созданным в рамках французской правовой системы, который объединяет, как производителей коньяка, так и смежные компании, обслуживающие это направление производства: энологи, бондари, стеклодувы, негоцианты и др. Кроме этого, существует жесткий государственный контроль качества - определение подлинности коньяков и бренди самым современным мультикомпонентным методом: ядерно-магнитного резонанса (SNIF-NMR) и стабильных изотопов (IRMS), который осуществляет Совместная лабораторная служба (Service commun des laboratoires (SCL) национальной службы Министерства экономики, промышленности и занятости, Министерства бюджета, государственных счетов, Государственных служб и государственных реформ Франции [5].

Во Франции Cognac не допускается к продаже, если срок его выдержки в дубовых бочках составляет менее 2 лет с момента окончания дистилляции, то есть с 1 апреля следующего за годом сбора урожая. Все процессы от винограда до готовой продукции тщательно контролируются службой BNIC, и их нарушение карается законом. В отличие от вина, органолептические свойства Cognac после розлива в бутылки перестают развиваться, поэтому его возраст остается неизменным на протяжении всего срока хранения в бутылке [15].

Решение от 23 августа 1983 г. BNIC, уполномоченного правительством Франции, предусматривает использование обозначений возраста самого молодого дистиллята виноградного происхождения, выдержанного в бочке: "Eau - de - vie de Cognac" (о-де-ви) и "Eau - de - vie des Charentes" в ассамбляже, входящего в состав напитка. Если происходит купаж коньячных спиртов 3-х, 5-ти и 6-ти лет, тогда возраст выдержки полученной смеси, считается - 3 года (табл.1) [15].

Классификация коньяков Франции в зависимости от возраста выдержки в бочке

Таблица 1.

№	Наименование	Коньяки (Cognac) Франции, согласно BNIC					
		≥ 2 лет	≥ 3 лет	≥ 4 лет	≥ 5 лет	≥ 6 лет	≥ 10 лет
1	Период выдержки						
2	Классификация	V.S.	Supérieur	V.S.O.P.	V.V.S.O.P.	Napoléon	X.O.

Потребитель узнает о возрасте выдержки напитка в бочке благодаря специальной маркировке на этикетке:

- не менее 2-х лет - "V.S.", "Very Special", "3 Etoiles", "Sélection", "De Luxe", "Millésime";
- не менее 3-х лет - "Supérieur", "Cuvée Supérieure", "Qualité Supérieure";
- не менее 4-х лет - V.S.O.P. (Very Superior Old Pale), "Réserve", "Vieux", "Rare", "Royal";
- не менее 5-ти лет - V.V.S.O.P. (Very Very Superior Old Pale), "Vieille Réserve", "Réserve Rare", "Réserve Royale";
- не менее 6-ти лет - "Napoléon", "Très Vieille Réserve", "Très Vieux", "Héritage", "Très Rare", "Excellence", "Suprême";
- не менее 10-ти лет - X.O. (Extra Old), "Hors d'âge", "Extra", "Ancestral", "Ancêtre", "Or", "Gold", "Impérial" [15].

Законодательством Франции было запрещено маркировать коньяки, возраст которых превышает шесть лет, поскольку считается, что контролировать их купаж и качество невозможно. Однако, с 2016 г. разрешена маркировка коньяков, возраст которых составляет менее 10 лет, а в отдельных случаях - и более 10 лет, если на это имеется документальное подтверждение [15].

Действующий ДСТУ 4700:2006 "Коньяки Украины", над разработкой которого трудилось 20 украинских авторов, мало чем отличается от стандарта на коньяки бывшего СССР (табл.2) [3]. Так, его основные положения заимствованы из ГОСТ 13741-91 СССР, переутвержденного из предыдущих ГОСТов СССР - вначале в 1968 г., затем в 1978 г. (табл.3).

Коньяки Украины, в зависимости от сроков выдержки, разделяют на ординарные, и марочные (табл.2), что по нашему мнению является некорректным. В классификации коньяков Франции такое деление не применяется [15].

Классификация коньяков Украины в зависимости от возраста выдержки в бочке

Таблица 2

№	Наименование	Коньяки Украины (ДСТУ 4700:2006)							
		Ординарные			Марочные				
1	Период выдержки	≥ 3 лет	≥ 4 лет	≥ 5 лет	≥ 6 лет	≥ 8 лет	≥ 10 лет	≥ 20 лет	6...20 + 3 года в бочке
2	Классификация	3*	4*	5*	КВ	КВВК	КС	ДС	Коллекционный

Ординарные (от лат. - означает, ничем не выделяющиеся среди других, обычные, рядовые) - могут иметь собственное название и их изготавливают из спиртов виноградного происхождения, выдержанных 3...5 лет в бочках, или в крупных резервуарах с дубовыми клепками. Коньяки Украины "3 звездочки"

производят из коньячных спиртов, выдержанных не менее 3-х лет; "4 звездочки" - из коньячных спиртов - не менее 4-х лет; "5 звездочек" - из коньячных спиртов не менее 5-ти лет. Марочные коньяки Украины производят из коньячных спиртов, выдержанных только в дубовых бочках среднего возраста не менее 6-ти лет, и разделяют на:

КВ - коньяки выдержанные - из спиртов возрастом не менее 6 лет;

КВВК - коньяки выдержанные высшего качества - из спиртов не менее 8 лет;

КС - коньяки старые - из спиртов среднего возраста больше 10 лет;

ОС - коньяки очень старые - из спиртов среднего возраста не менее 20 лет;

Коллекционные - специально отобранные марочные коньяки, дополнительно выдержанные в бочке не менее 3 лет [3].

В ДСТУ 4700:2006 изменены некоторые термины и формулировки относительно органолептической характеристике готовой продукции. В классификации марочных коньяков дополнительно введена категория ОС (очень старых коньяков) - возрастом не менее 20 лет, а объемы их производства минимальны. При этом, в ДСТУ4700:2006 авторы не приводят инструментальные методы определения и контроля возраста выдержки коньячных спиртов и их подлинности, а делают акцент на сенсорный - субъективный метод анализа определения их возраста [1,3].

Классификация коньяков бывшего СССР в зависимости от возраста выдержки в бочке

Таблица 3.

№	Наименование	Коньяки (ГОСТ СССР 13741-91)						
		Ординарные			Марочные			Коллекционные
1	Период выдержки	≥ 3 лет	≥ 4 лет	≥ 5 лет	≥ 6 лет	≥ 8 лет	≥ 10 лет	≥ 10 лет + 3 года в бочке
2	Классификация	3*	СН**	5*	КВ	КВВК	КС	Коллекционный

\*\*)- СН - коньяки специальных наименований

Классификация коньяков Таможенного союза аналогична украинской по годам выдержки и также имеет категорию ОС, но в ней отсутствует категория ординарных и марочных коньяков (табл. 4) [2].

Классификация коньяков Таможенного союза в зависимости от возраста выдержки в бочке

Таблица 4.

№	Наименование	Коньяки
		(Межгосударственный стандарт ГОСТ 31732-2012 - АМ, ВУ, КЗ, КГ, РУ)

1	Период выдержки	≥ 3 лет	≥ 4 лет	≥ 5 лет	≥ 6 лет	≥ 8 лет	≥ 10 лет	≥ 20 лет	6...20лет + 3 года в бочке
2	Классификация	3*	4*	5*	KB	KBVK	КС	ДС	Коллекционный

Классификация коньяков Украины в сравнении с французской, является несовершенной и более сложной. В ней маркируются спирты возрастом более 20 лет (во французской - до 10 лет), что при отсутствии в Украине государственного контроля качества (подлинности) коньяков Украины, и в существующий редакции ДСТУ, делает невозможным контроль возраста выдержки спиртов и коньяков инструментальными методами, искушает мошенников и делает такую классификацию абсурдной.

В Украине определение возраста коньячных спиртов и коньяков, а так же государственный контроль их качества действующим законодательством возложен на Центральную отраслевую дегустационную комиссию винодельческой промышленности - ЦОДК (Приказ Минагропрода Украины от 22.01.2013 № 28), а по основным физико-химическим показателям ДСТУ - на ГП "Укрметрестстандарт", что по нашему мнению, является профанацией. Поскольку, во-первых - метод органолептического анализа ЦОДК является субъективным, во-вторых - специалисты лаборатории ГП "Укрметрестстандарт", разрабатывающие методики и контролирующие качество в виноделии, недостаточно компетентны в вопросах технологии вин, коньяков и бренди. Все это делает невозможным достоверное определение возраста коньячных спиртов и их подлинность [9].

Критерием оценки качества коньячных спиртов, определяемого в производстве и предусмотренного в ДСТУ 4700:2006 "Коньяки Украины. Технические условия" является возраст коньячных спиртов по средней продолжительности выдержки в дубовых бочках. Средний возраст коньяков Украины определяют как средневзвешенную величину суммы возрастов коньячных спиртов, входящих в купаж [3].

Французская классификация отличается тем, что возраст определяется использованием обозначения возраста самого молодого дистиллята (eau-de-vie) виноградного происхождения, выдержанного в бочке, входящего в купаж [15]. Это и является принципиальным отличием в определении возраста коньяков двух классификаций (классической - французской и украинской).

Так, в разделе 5 Общие технические требования и Характеристики ДСТУ 4700:2006 качество коньяков характеризуется и определяется не инструментальными методами, а по органолептическим (субъективным) показателям: прозрачности, цветом, букетом и вкусом. Читаем п. 5.1.1: Вкус и букет должны быть: "Характерные для коньяков Украины конкретного названия,

без посторонних тонов". В "п. 11. Методы контроля" - отсутствуют методы контроля возраста коньяков. Читаем п.11.3: "Прозрачность, цвет, вкус, и букет коньяков Украины контролируют органолептически" [3].

Основные показатели качества коньячных спиртов, импортируемых в Украину (импорт составляет до 80...90%) определяются в соответствии с КД У 00011050 - 15.91.10 - 5:2009 "Технические требования на импортные коньячные спирты", которые обусловлены их физико-химическими показателями и, по нашему мнению, легко могут быть фальсифицированы путем добавления химических компонентов, определенных в КД У и ДСТУ концентраций [3,4]. Среди органолептических показателей, контролируемых согласно КД У, являются вкус и букет (аромат):

- для 1...3 летней выдержки: *аромат и букет* - с легкими тонами выдержки без посторонних тонов; *вкус* - достаточно мягкий без посторонних привкусов;

- для 4...5 летней выдержки: *аромат и букет* - характерный для выдержанного коньячного спирта с легкими цветочными тонами без посторонних тонов; *вкус* - с легкими тонами выдержки, без посторонних привкусов;

- свыше 5 лет выдержки: *букет* - характерный для выдержанного коньячного спирта с легкими шоколадно-ванильными и цветочными тонами без посторонних тонов; *вкус* - мягкий, гармоничный с тонами выдержки, без посторонних привкусов.

В тексте ДСТУ нет пояснений, как понять выражение (или толкование): "*вкус и букет должны быть характерны для коньяков Украины конкретного названия*", что означает термин "*тона выдержки*", или - "*без посторонних привкусов*" и высказывание: "*букет - характерный для выдержанного коньячного спирта*", непонятно, из каких компонентов и ароматов они должны состоять, и в каких действующих нормативных документах можно найти разъяснения этих выражений, что особенно непонятно для студентов и молодых коньячных мастеров.

Использование непонятных и неконкретных толкований и терминов для определения критериев качества и возраста коньячных спиртов и коньяков Украины в КД В 00011050-15.91.10-5:2009 и ДСТУ 4700:2006 по их дегустационной оценке не имеет юридической силы, поскольку органолептическая характеристика не может быть использована для обжалования в арбитражном суде при решении спорных вопросов, а сенсорный метод определения качества базируется не на инструментальных измерениях концентраций химических компонентов напитка, а на субъективной дегустационной оценке. Это обусловлено изменчивостью ощущений как у разных людей, так и у одного и того же человека и зависит от состояния организма, компетентности и опыта экспертов [3,4,5]. При этом, в вышеупомянутых нормативных документах не учитывается контроль подлинности коньячных спиртов, возраст бочек и степень истощения клепки [5,13].

Все это может вводить в заблуждение, как производителей, так и тех, кто контролирует качество коньяков Украины, потому, такое определение критериев оценки качества и возраста коньячных спиртов в КД У и ДСТУ является несовершенным, не объективным и по этим причинам тормозит развитие отечественного виноградарства и способствует увеличению объемов импорта коньячных спиртов. Действующая классификация коньяков Украины нуждается гармонизации вышеупомянутых нормативных документов с требованиями регламентов ЕС.

В европейских странах органолептический метод анализа применяется для контроля качества вин, коньяков и бренди, как второстепенный, параллельно с объективными и научно-обоснованными инструментальными методами анализа, официально признанными в ЕС, и пока еще официально не признаны в нашей стране. Однако, в странах ЕС главными в определении подлинности вин, коньяков и бренди являются методы стабильных изотопов IRMS. Согласно законодательству ЕС, страна, желающая вступить в ЕС, должна иметь инструментальный метод IRMS контроля пищевых продуктов [5].

В Украине отсутствуют инструментальные методы контроля качества (подлинности) и определения возраста выдержки дистиллятов, коньяков и бренди, а также отсутствует государственное учреждение, осуществляющее такой контроль, поэтому наши исследования были направлены на разработку критериев оценки зрелости коньячных спиртов на основе измерений концентраций основных ароматических компонентов дуба, переходящих в спирт при выдержке в бочке на протяжении 1...5 лет.

*Цель исследований* - разработать критерии оценки зрелости коньячных спиртов инструментальными методами на основе измерений концентраций основных ароматических компонентов дуба, экстрагируемых и накапливающихся в винном дистилляте при выдержке в бочке на протяжении 1...5 лет.

*Методика исследований.* В основе критериев оценки зрелости ординарных коньячных спиртов при их выдержке в дубовых бочках лежит корреляция между возрастом выдержки коньячных спиртов в бочках (индекс возраста) и накоплением в них за этот период ароматических компонентов дуба - основных маркеров: фенольных и ароматических веществ древесины дуба (скополетин, эвгенол, ванилин, транс- и цис- $\beta$ -метил- $\gamma$ -окталактон), которые, согласно международной классификации древесины дуба для виноделия, являются главными показателями ее качества.

Экспериментальную выдержку коньячных спиртов в новых бочках вместимостью 350 дм<sup>3</sup> из отечественного дуба черешчатого проводили на протяжении 2003...2008 гг. в производственных условиях ОАО АПФ "Таврия" (г. Новая Каховка).



С помощью программ статистической обработки данных (Excel) было выведено уравнение индекса возраста коньячных спиртов в зависимости от концентраций в них исследуемых компонентов. Коэффициенты уравнения определения индекса возраста коньячных спиртов рассчитаны для каждого исследованного компонента на основе уменьшения их концентрации в древесине дуба (истощение древесины) с помощью программ статистической обработки данных (Excel). Значения индекса возраста высчитывали как среднюю сумму значений индекса возраста выдержки, рассчитанных для каждого исследованного компонента.

Исследования ароматических компонентов в продуктах переработки дуба проводили следующим образом: 1 г древесины с внутренним стандартом (амиловый спирт, 10 мг/кг) экстрагировали 10 см<sup>3</sup> диэтилового эфира на протяжении 2 часов. Эфирный экстракт испаряли до объема 0,05 см<sup>3</sup> и проводили измерения методом хроматографии на капиллярной колонке SE-30 и FFAP (30 м).

Использовали стандарты основных маркеров ароматических компонентов древесины дуба производителей: Merck Schuchardt OhG, Aldrich Chem. Co, Fluka, Sigma.

Концентрации ароматических компонентов дуба в коньячных спиртах измеряли хроматографическим методом путем прямого ввода пробы на газовом хроматографе "Кристалл-2000М" с пламенно-ионизационным детектором, капиллярная колонка ВИТОКАП - AL - 0.3 СП, фаза - VITOWAX - F, длина 50 м, внутренний диаметр 0,32 мм. Концентрацию скополетина измеряли на ионном хроматографе Dionex ICS - 3000 [12,13].

*Результаты исследований.* Важным в определении возраста выдержки коньяков является измерение концентраций физико-химических компонентов, предающих специфический аромат и вкус напитку и состоящих из компонентов дистиллята - составляющая ароматов, переходящих из виноградного виноматериала и образующихся в процессе дистилляции, а так же - ароматических компонентов древесины дуба, экстрагируемых во время выдержки.

Ароматические компоненты коньячного спирта определяют исходное качество молодого дистиллята соединениями этилового, метилового и высших спиртов, средних эфиров, фурфурола, органических кислот, альдегидов, ацеталей, и др. [4,7]. Концентрации этих компонентов изменяются в период выдержки в бочке, но не так заметно в сравнении с компонентами древесины дуба и меньше влияют на процесс формирования типа напитка во время выдержки на протяжении 1...5 лет.

Главным аспектом формирования качества коньячных спиртов и типа коньяка во время выдержки в бочке является повышение концентрации компонентов древесины дуба в спирте благодаря процессам гидролиза, этанолиза и экстракции [7,13]. В связи с этим, для оценки качества дистиллятов и коньяков

целесообразным является выбор специфических маркеров - компонентов, придающих напитку характерный элитный аромат, букет и вкус, формируют возраст выдержки спиртов и минимизируют искусственное их введение в напиток [6,13].

Начиная со второй половины XX ст. интенсификация процессов производства коньяков и бренди способствовала поиску эффективных способов оценки качества напитка и определения его возраста выдержки с помощью инструментальных методов анализа [5,8].

Большинство научных исследований, направленных на определение подлинности и возраста коньячных спиртов, были посвящены продуктам гидролиза лигнина с образованием ароматических альдегидов: сиреневого, синапового, кониферилового и ванилина [9,11,12]. Однако, эти компоненты не отображают в полной мере гамму ароматических компонентов дуба, переходящих в коньячный спирт при выдержке, и кроме ванилина, не входят в международную классификацию древесины дуба для виноделия [7,13]. Базируясь на данных международной классификации древесины дуба для виноделия и на идеологии ведущих ученых по исследованиям и использованию дуба для производства коньяков и бренди, в качестве критериев определения индекса возраста спиртов нами были выбраны специфические маркеры - компоненты, которые придают напитку характерный (коньячный) аромат, букет и вкус, формирующийся в период выдержки (ванилин, эвгенол, транс- и цис- $\beta$ -метил- $\gamma$ -окталактон, фенольные вещества, скополетин), а так же других ароматических альдегидов. Использование скополетина, как маркера, обусловлено, тем, что он в букете и во вкусе коньячного спирта имеет смолистый (кедровый) оттенок и участвует в процессе "старения" коньяков [6,13]. Определение концентраций вышеупомянутых ароматических компонентов во время анализа спиртов характеризует "индекс возраста" коньяков и бренди [8]. Исследования концентраций этих компонентов в коньяках Украины для определения их индекса возраста не проводились.

С целью разработки критериев оптимизации процесса формирования ароматического комплекса дуба в коньячных спиртах во время выдержки в дубовых бочках, или в контакте с дубовыми клепками в крупных резервуарах, был определен индекс возраста коньячных спиртов на производственной базе ОАО "АТФ "Таврия" (г. Новая Каховка, Херсонской обл.). В винных дистиллятах из сорта винограда Ркацители определяли концентрацию основных ароматических компонентов древесины дуба - ванилина, эвгенола, транс- и цис- $\beta$ -метил- $\gamma$ -окталактонов, фенольных веществ, сиреневого и кониферилового альдегидов и скополетина.

Исследовали химический состав коньячных спиртов, выдержанных в дубовых бочках на протяжении 1...5-ти лет - по пять образцов купажа каждого возраста (по среднему возрасту). Определены усредненные данные концентраций

компонентов дуба по отдельным купажам (табл. 5). На их основе были построены графики зависимости концентраций компонентов в зависимости от длительности выдержки коньячного спирта (рис.1).

Среди исследованных компонентов заметные изменения концентраций наблюдали для транс- и цис- $\beta$ -метил- $\gamma$ -окталактонов и сиреневого альдегида, являющихся лучшими маркерами для определения возраста коньячного спирта, что было установлено в дальнейших расчетах.

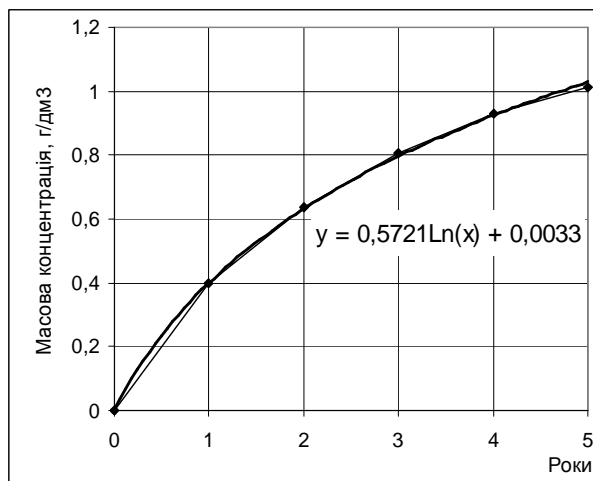
Концентрация компонентов древесины дуба в коньячных спиртах, выдержанных в дубовых бочках 1...5 лет

Таблица 5.

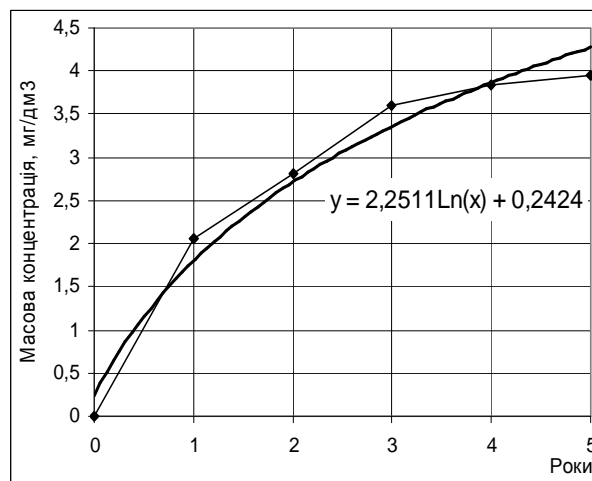
Массовая концентрация компонентов в коньячных спиртах:	Период выдержки коньячных спиртов, годы									
	1	% от 5 лет	2	% от 5 лет	3	% от 5 лет	4	% от 5 лет	5	% от 5 лет
Фенольных веществ, г/дм <sup>3</sup> б.с.	0,398±0,005	39,3	0,635±0,007	62,7	0,808±0,012	79,8	0,930±0,012	91,8	1,013±0,008	100,0
Эвгенола, мг/дм <sup>3</sup> б.с.	0,365±0,005	44,0	0,528±0,007	63,6	0,683±0,011	82,2	0,768±0,014	92,5	0,830±0,009	100,0
Ванилина, мг/дм <sup>3</sup> б.с.	2,053±0,024	51,9	2,808±0,040	71,0	3,608±0,057	91,3	3,843±0,061	97,2	3,953±0,043	100,0
Транс-β-метил-γ-окталактона, мг/дм <sup>3</sup> б.с.	0,130±0,003	31,5	0,230±0,003	55,8	0,295±0,005	71,5	0,385±0,007	93,3	0,413±0,005	100,0
Цис-β-метил-γ-окталактона, мг/дм <sup>3</sup> б.с.	0,0325 ±0,0007	31,5	0,0575 ±0,0008	55,7	0,0738 ±0,0015	71,4	0,0963 ±0,0012	93,2	0,1033 ±0,0011	100,0
Сиреневого альдегида, мг/дм <sup>3</sup> б.с.	2,275±0,128	30,2	4,317±0,325	57,3	5,638±0,091	74,8	6,581±0,197	87,4	7,533±0,218	100,0
Кониферилового альдегида, мг/дм <sup>3</sup> б.с.	0,587±0,017	35,19	1,017±0,022	60,97	1,365±0,031	81,8	1,514±0,024	90,8	1,668±0,045	100,0
Концентрации ароматических компонентов дуба в спирте, %*	-	37,66	-	61,01	-	78,97	-	92,31	-	100,00
Индекс возраста, годы**	1,021		2,0219		2,8299		4,2923		4,8759	
Достоверность, ** %	102,1		101,1		94,3		107,3		97,5	

\* - средние значения процентных концентраций компонентов в спиртах относительно их концентраций в коньячном спирте, выдержанном в бочке 5 лет;

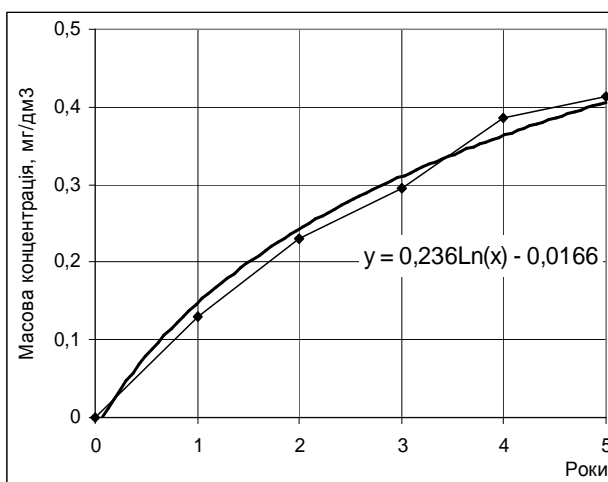
\*\* - рассчитано - как пример - для цис-β-метил-γ-окталактона.



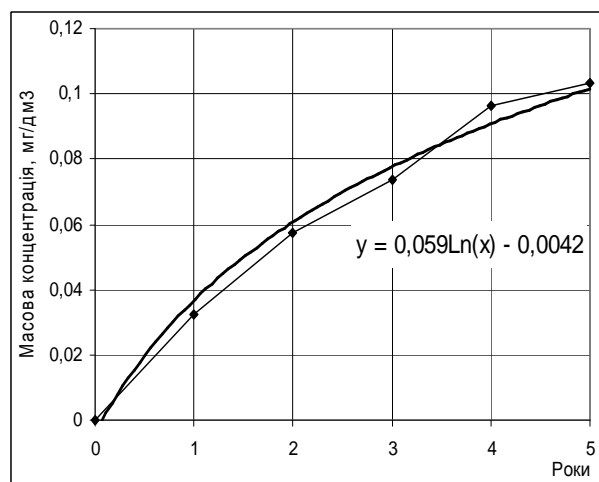
а



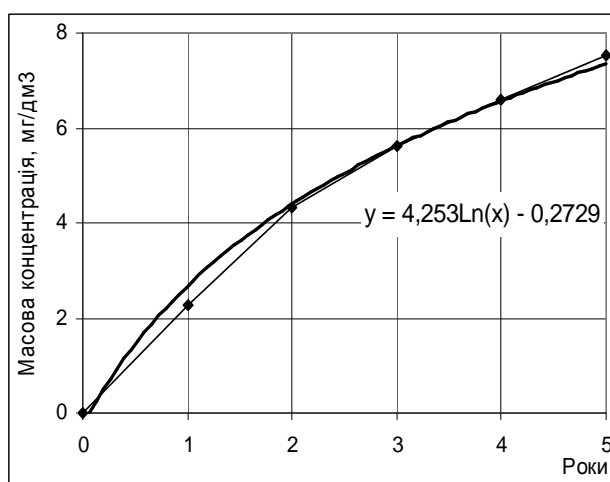
б



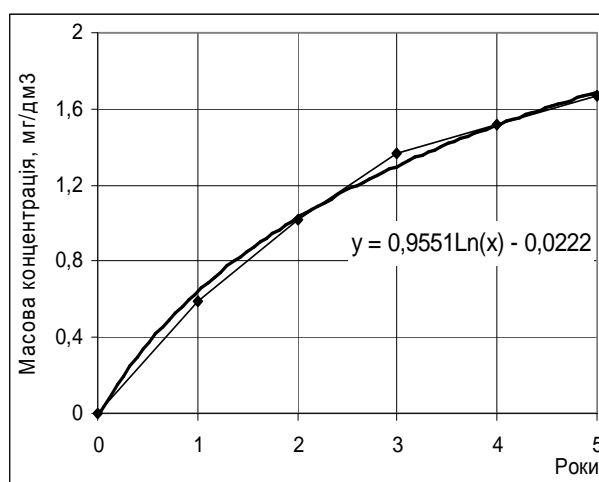
в



г



д



е

Рис.1. Зависимость концентраций ароматических компонентов дуба в коньячном спирте от длительности выдержки в бочке (фактическое значение и их усреднение): а - фенольных веществ; б - ванилина; в - транс-β-метил-γ-окталактона; г - цис-β-метил-γ-окталактона; д - сиреневого альдегида; е - кониферилового альдегида

Условно примем, что скорость экстракции компонентов дуба пропорциональна их истощению в древесине клепки. Тогда, изменению концентраций в древесине формально будет отвечать экспоненциальное уравнение:

$$C(t) = C \cdot \exp^{(-kt)},$$

где  $C=C_0$  - концентрация компонентов в древесине дуба в начале процесса экстракции (то есть природный запас ароматических компонентов в древесине).

Таким образом, концентрация компонентов в коньячном спирте  $A(t)$  будет:

$$A(t) = C - C \cdot \exp^{(-kt)}.$$

Допустив, что  $A(t)=C-C \cdot \exp^{(-kt)}$ , и применив метод минимизации суммы квадратов, из экспериментальных данных получаем значения коэффициентов  $C_1$ ,  $C_2$  и  $k$  (табл. 6).

#### Результаты минимизации по сумме квадратов

Таблица 6.

Массовая концентрация ароматических компонентов дуба в коньячных спиртах:	Показатели			
	$C_1 (C_0)$	$C_2$	$C_1-C_2$	$K$
Фенольных веществ, г/дм <sup>3</sup> б.с.	1,2	1,117	0,083	0,3693
Эвгенола, мг/дм <sup>3</sup> б.с.	0,94	0,921	0,019	0,4234
Ванилина, мг/дм <sup>3</sup> б.с.	4,095	4,943	-0,848	0,6873
Транс-β-метил-γ-окталактона, мкг/дм <sup>3</sup> б.с.	0,61	0,6066	0,0034	0,2318
Цис-β-метил-γ-окталактона, мкг/дм <sup>3</sup> б.с.	0,15	0,1498	0,0002	0,2394
Скополетина, мг/дм <sup>3</sup> б.с.	178,0	175,838	2,162	0,7083
Сиреневого альдегида, мг/дм <sup>3</sup> б.с.	10,1	9,529	0,571	0,2716
Кониферилового альдегида, мг/дм <sup>3</sup> б.с.	1,95	1,9457	0,0043	0,3873
Синапового альдегида, мг/дм <sup>3</sup> б.с.	6,7	5,952	0,748	0,1758

Сходство значений  $C_1$  и  $C_2$  (табл.6) является подтверждением предположения о том, что  $A(t) = C - C \cdot \exp^{(-kt)}$ .

Аналогичные данные получены для эвгенола, обоих изомеров β-метил-γ-окталактона, кониферилового альдегида и скополетина.

Исходя из вышеизложенного, индекс возраста коньячного спирта или коньяка можно вычислить по формуле:

$$t = - (1/k) \ln(1-C/C_0),$$

где:  $t$  - индекс возраста;

$k$  - вычисленный коэффициент скорости процесса формирования

типичности коньячных спиртов для: фенольных веществ - 0,3693, эвгенола - 0,4234, ванилина - 0,6873, транс- $\beta$ -метил- $\gamma$ -окталактона - 0,2318, цис- $\beta$ -метил- $\gamma$ -окталактона - 0,2394, сиреневого альдегида - 0,2716, кониферилового альдегида - 0,3873;

$C$  - концентрация компонента в выдержанном коньячном спирте, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_0$  - средняя исходная концентрация компонента в древесине: фенольных веществ - 1,2, эвгенола - 0,94, ванилина - 4,095, транс- $\beta$ -метил- $\gamma$ -окталактона - 0,61, цис- $\beta$ -метил- $\gamma$ -окталактона - 0,15, сиреневого альдегида - 10,1, кониферилового альдегида - 1,95.

В результате, при расчете индекс возраста коньяка или коньячного спирта по разработанной формуле может быть вычислен с точностью до 98,68 % с относительным стандартным отклонением в 10% (табл. 5).

Если принять концентрацию ароматических компонентов дуба в спирте при выдержке в новой бочке за период в 5 лет - за 100%, то за 1-й год выдержки их концентрация увеличивается на 38 %, за 2-й - на 61 %, за 3-й - на 79 %, за 4-й - на 92% , и поэтому «индекс возраста» по годам будет составлять: после 1-го года выдержки - 1,021; 2-го - 2,0219; 3-го - 2,8299; 4-го - 4,2923 и после 5-го - 4,8759.

По сути, индекс возраста является эмпирически найденный показатель, характеризующий продолжительность выдержки коньячного спирта в новых дубовых бочках. Его можно использовать не только для определения возраста спиртов, но и как объективный критерий качества или экстрактивной насыщенности спиртов или коньяков при сравнении продукции разных производителей. Аналогичным критерием может служить уровень содержания других ароматических компонентов дуба и дистиллята, изменяющихся и накапливающихся в процессе выдержки спиртов.

Таким образом, индекс возраста является условным показателем, значения которого несколько отличаются из-за неравномерной корреляцию между отдельными компонентами древесины дуба и возрастом выдержанных в бочках коньячных спиртов. Причиной этого является разница в химическом составе древесины дуба, зависящем от его ботанического вида, возраста и места произрастания, способа сушки - созревания клепки, степени истощения дистиллятом древесины дуба клепок бочек и др.

Однако, такая корреляция имеет место, когда эти параметры одинаковы для конкретного предприятия с учетом производства однотипной коньячной продукции. Поэтому, для получения общих норм значений индекса возраста для включения его в стандартизированные показатели оценки качества коньяков, необходимо продолжить аналогичные исследования на подлинных коньячных спиртах различных производителей.

### **Выводы.**

Проведена сравнительная характеристика классификаций коньяков по срокам выдержки в бочке, обусловленных в регламенте VNIC Франции, ДСТУ Украины и в ГОСТах.

Классификация коньяков Украины по сравнению с французской, является несовершенной и более сложной. В ней маркируются спирты старше 20 лет (во французской - до 10 лет) и при отсутствии в Украине государственного контроля за аутентичностью винодельческой продукции, и согласно действующей редакции ДСТУ, делает невозможным контроль срока выдержки спиртов и коньяков инструментальными методами, что искушает мошенников.

Действующая классификация коньяков Украины адаптирована под рынок Таможенного союза и не отвечает требованиям законодательства ЕС, что не позволяет отечественным предприятиям выйти на европейский рынок бренди. Установленный минимальный срок выдержки коньячных спиртов в Украине - 3 года, в сравнении с французским - 2 года, побуждает производителей к увеличению объемов импорта коньячных спиртов, и приводит к разрушению виноградарства и виноделия. Однако, страна имеет достаточно серьезные конкурентные преимущества перед производителями ЕС по некоторым сегментам винодельческой отрасли. Предложены критерии оценки зрелости ординарных коньячных спиртов на основе измерений концентраций основных ароматических компонентов дуба, накапливающихся в спирте при выдержке в бочках за 1-5 лет. Для расчета индекса возраста ( $t$ ) выведено зависимость:  $t = - (1/k) \ln(1-C/C_0)$ , где  $k$  - коэффициент скорости процесса формирования типичности коньячных спиртов;  $C$  - концентрация компонента в выдержанном коньячном спирте, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_0$  - средняя исходная концентрация компонента в древесине, мг/дм<sup>3</sup>.

### Библиография

1. ГОСТ 13741-91 Коньяки. Общие технические условия/ Н.Г.Саришвили, В.С.Литвак, Л.Н.Беневоленская, И.В.Стародубцева// Госстандарт СССР. - М.- 1991. - 10 С.
2. ГОСТ 31732-2012 Коньяк. Общие технические условия/ Межгосударственный стандарт// М.: Стандартиформ, 2013. - 7 с.
3. ДСТУ 4700:2006 Коньяки України. Технічні умови/ Зміни: 11-2007, 1-5-2008/ А.Авідзба, М.Агафонов, Р.Білан, О.Василик, В.Гержикова, В.Гончаренко, Т.Горбова, Р.Гулієв, О.Дернова, В.Загоруйко, Н.Кравченко, Т.Начева, Ю.Огай, Ю.Ольховий, О.Палеха, М.Сачаво, Л.Стрельницький, В.Стремядін, Н.Толстенко, В.Фуркевич, А.Яланецький/ Держспоживстандарт України. - Київ.- 2007. - 12 с.
4. КД У 00011050-15.91.10-5:2009. Технічні вимоги на імпортовані коньячні спирти/ Ченуша С.А., Герасимчук Л.І., Начева Т.О.// Міністерство аграрної політики України. - Київ.- 2009. - 5 с.
5. Луканин А.С./Украинское вино с импортным привкусом//Напитки. Технологии и инновации. - Киев. - ЧП Полиграфинтер. - 2014. - №3. - С. 25-28.
6. Оганесянц Л.А./ Дуб и виноделие. - М.: Пищевая промышленность, 1998. - 256 С.
7. Скурихин С.М. Химия коньяка и бренди - М.: ДеЛи Принт. - 2005. - 296 С.
8. Определение возраста коньяков (бренди) / Паносян А.Г., Мамиконян Г.В. Торосян М.А., Абрамян А.Г. и др. Медицина. - 2002. - № 4. - С. 59...62.
9. Кіщенко В., Левчук І., Семенович В. / Виявлення фальсифікації коньяків методом газової хромато-мас-спектрометрії// ДП «Укрметртестстандарт», м. Київ. — Стандартизація сертифікація якості.— 2011. —№ 5. - С 38—40.



10. Жиров В.М., Бабаева М. В. Идентификация подлинности коньячных спиртов и коньяков по составу летучих компонентов. Московский Госуниверситет технологий и управления имени К.Г.Разумовского/ Технологии XXI века в легкой промышленности: Эл. журнал. - 2012. - № 6, Ч. 1. - 9 С.
11. Оселедцева И. В., Гугучкина Т. И., Соболев Э. М./ Практическая реализация современных методов установления подлинности коньячной продукции// Известия ВУЗов. Пищевая технология, М.-№ 2...3/ 2010. - с. 104...106.
12. Черкашина Ю.А., Сарварова Н. Н., Евгеньев М. И./ Хромато-масс-спектральная оценка компонентного состава коньячной продукции// Вестник Казанского технологического университета. Пищевая промышленность - № 4/ 2009. С. 1...16.
13. Vivas N. Manuel de tonnellerie à l'usage des utilisateurs de futaille / Vivas N. // Editions Féret. - Bordeaux: 2002. - 207 p.
14. Jean Gabilly, Élie Cariou et *alii*, Guides géologiques régionaux, Poitou, Vendée, Charentes, Paris, Masson, 1997, 223 p. (ISBN 2-225-82973-X)
15. Specifications for the registered designation of origin "Cognac" or "Eau-de-vie de Cognac" or "Eau-de-vie des Charentes". - published in BO AGRI on 15.01.2015.- I.N.A.O. 2015. - 20 p.
16. Council Regulation (EC) No. 1234/2007 of 22 October 2007 establishing a common organisation of agricultural markets and on specific provisions for certain agricultural products (Single CMO Regulation).  
/Official Journal of the European Union. - 16.11.2007. - 299 L.
17. Regulation (EC) No 110/2008 of the European parliament and of the council of 15 January 2008 on the definition, description, presentation, labelling and the protection of geographical indications of spirit drinks and repealing Council Regulation (EEC) No 1576/89. - Official Journal of the European Union 13.2.2008. - L 39
18. - <http://ec.europa.eu/agriculture/quality/> - EU agricultural product quality policy// EU quality schemes for agricultural products