

## АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ ЭКСТРАКТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, ИСПОЛЪЗУЕМОГО В ПРОИЗВОДСТВЕ ЛИКЕРОВОДОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Е.Ю. Егорова, Д.Ю. Сысоева, Е.Д. Рожнов, Ю.В. Мороженко

*Ароматические альдегиды относят к соединениям, ответственным за формирование индивидуального вкусо-ароматического «букета» коньячных дистиллятов и других ликероводочных изделий. В статье приведены результаты исследований по содержанию ароматических альдегидов – ванилина, сиреневого, кониферилового и синапового альдегидов – в водно-спиртовых экстрактах кедровых орехов, зверобоя продырявленного и ромашки аптечной. Показано, что изученные водно-спиртовые экстракты могут использоваться с целью направленного изменения «букета» алкогольных напитков.*

*Ключевые слова: ароматические альдегиды, кедровые орехи, ромашка аптечная, зверобой продырявленный, экстракты растительного сырья, ликероводочные изделия.*

### ВВЕДЕНИЕ

Согласно принятой классификации, напитки с высоким содержанием этилового спирта, производимые путём «облагораживания» водных растворов этанола, полученного по принципу дистилляции продуктов спиртового брожения и настоев растительного сырья, выделены в группу «Дистилляты» [1]. К этой группе напитков относят коньяки, виски, ром, текилу, абсенты, ликеры, бальзамы и ряд других алкогольных напитков.

Основным компонентом коньяков, бренди, виски, рома является дистиллят – продукт перегонки сухих виноградных вин, выдержанный в дубовых бочках или в эмалированных резервуарах с дубовой щепой или клепкой.

О продолжительности контакта спирта с дубовой древесиной и аутентичности дистиллятов судят по целому ряду показателей, характеризующих состав и содержание летучих и нелетучих компонентов: метанола, высших спиртов, средних эфиров, летучих кислот, альдегидов, дубильных веществ (в пересчёте на галловую кислоту, как маркер возраста) и других [2–5]. Важное значение в этом перечне придается содержанию и соотношению ароматических альдегидов (ванилина, сиреневого, кониферилового и синапового альдегидов) – характерных низкомолекулярных продуктов гидролиза лигнина древесины дуба, ответственных за индивидуальность «букета» вино-материалов и готовых напитков [6–9].

Основными процессами в образовании характерных для дистиллятов соединений, участвующих в формировании типичных для этих напитков органолептических показате-

лей, являются процессы окисления дубильных веществ и лигнина [6, 11–13]. С учетом того, что дубильные вещества и лигнин присутствуют в составе большинства видов растительного сырья, используемого в производстве ликероводочных изделий, для оценки вклада отдельных видов сырья в формирование «букета» напитка и определения возможности его прогнозирования целесообразно проведение исследований ароматических альдегидов в экстрактах, полученных из индивидуальных видов растительного сырья.

Анализ запатентованных рецептур ликероводочных изделий показывает, что наиболее часто в качестве сырья, богатого полифенольными соединениями и эфирными маслами, в этой отрасли используются орехи кедровые, цветки ромашки аптечной и трава зверобоя продырявленного, позволяющие «сгладить» резкий вкус и запах этилового спирта и придать алкогольным напиткам характерный насыщенный цвет.

Следует отметить, что химический состав скорлупы кедровых орехов и дубовой древесины достаточно близок, как по сумме экстрактивных и полифенольных веществ, так и по содержанию лигнина, клетчатки и ряда других компонентов (таблица 1). Это логически объясняет широту использования кедровых орехов в производстве ликероводочных изделий.

Согласно патентным данным, кедровые орехи находят применение в производстве горьких настоек, водок, ликеров, разнообразных по рецептурному составу бальзамов (таблицы 2–3). В рецептурах напитков дозировка кедровых орехов, как одного из основ-

**АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ ЭКСТРАКТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ,  
ИСПОЛЗУЕМОГО В ПРОИЗВОДСТВЕ ЛИКЕРОВОДОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ**

ных видов сырья, составляет до 250 кг на 1000 Дал готовой продукции.

Для цветков ромашки аптечной и травы зверобоя продырявленного в литературных источниках приводится только подробная информация по составу эфирных масел и флавоноидов, содержанию дубильных веществ и ряда витаминов; данные по лигнину отсутствуют. Однако и ромашка, и зверобой входят в состав более сотни рецептур ликероводочных изделий, и их дозировка может превышать дозировку кедровых орехов (таблица 3).

Частота применения кедровых орехов, ромашки и зверобоя в рецептурах ликероводочных изделий свидетельствует об их положительном влиянии на органолептические свойства напитков. Можно предположить, что определенный вклад в формирование вкусоароматического «букета» напитков будет ока-

зывать и состав ароматических альдегидов экстрактов рассматриваемого сырья.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Объектами исследования выступали водно-спиртовые экстракты скорлупы кедровых орехов (*Pinus sibirica Du Tour*), цветков ромашки аптечной (*Chamomilla recutita (L.) Rauschert*) и травы зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum L.*), полученные настаиванием 40 % водного раствора этилового спирта на воздушно-сухом сырье в течение 15 суток (продолжительность экстракции определена по результатам предварительных исследований) при температуре 20±2 °С, с периодическим перемешиванием. Гидромодуль для скорлупы кедровых орехов составлял 1:3, для ромашки и зверобоя – 1:10.

*Таблица 1 – Сравнительная характеристика химического состава древесины дуба и скорлупы кедровых орехов*

Компонент	Содержание компонента, % сухих веществ сырья	
	древесина дуба [6, 13]	скорлупа кедровых орехов [14]
Сумма экстрактивных веществ в том числе полифенольные вещества	21,0–27,0 2,0–15,0	2,4–11,8 1,0–1,6
Целлюлоза	23,0–50,0	26,0–46,0
Гемицеллюлозы	15,0–35,0	25,2–30,0
Смолистые вещества	0,3–0,6	0,3–1,6
Белки	менее 2,0	1,5–2,1
Лигнин	17,0–32,0	27,9–30,2
Зола	0,3–1,0	0,4–0,7

*Таблица 2 – Дозировка кедровых орехов в рецептурах алкогольных напитков*

Наименование напитка	Дозировка орехов, кг/1000 Дал	Концентрация экстрагента, % об.	Продолжительность экстракции, сутки	Патент РФ
Водка особая	16,0–18,0	25	5 (I) + 5 (II)	№ 2014352
Настойка горькая «Флагман Порт-Артур»	5,0	50	30	№ 2223310
Настойка «Баргузинская»	120,0–190,0 (скорлупа)	65	4 (I) + 2 (II)	№ 2018525
Ликер «Старый Владивосток»	20,0–25,0	25	Нет данных	№ 2091458
Джин «Даурский»	50,0–52,0	50	14	№ 2113465

Таблица 3 – Дозировка кедровых орехов, зверобоя и ромашки в рецептурах бальзамов

Наименование бальзама	Дозировка сырья, кг/1000 Дал			Концентрация экстрагента, % об.	Продолжительность экстракции, сутки	Патент РФ
	орехи кедровые	цветки ромашки	трава зверобоя			
«Скифский курган»	9,95–10,5	1,95–2,05	5,95–6,05	данные отсутствуют		№ 2137830
«Снежный барс»	13,0–18,0	0,5–1,5	5,0–7,0	50	20	№ 2107718
«Хабаровский»	19,0–21,0	–	4,0–6,0	I - 70; II - 50	5 (I) + 5 (II)	№ 2181140
«Горно-Алтайский»	25,0–30,0	–	6,0–8,0	50	25	№ 968066
«Алтын-Ту»	10,0–50,0	1,0–5,0	0,2–0,5	50	20	№ 2027751
«Каинск»	29,8–30,2	5,3–5,7	11,8–12,2	50	7	№ 2050411
«Орешек кедровый»	140–160	–	15,0–25,0	50	14	№ 2053274

Для количественного определения содержания ароматических альдегидов применяют три метода: спектрофотометрию, газохромато-масс-спектрометрию и метод капиллярного электрофореза [3, 4, 5, 9]. Подтверждение качественного состава ароматических альдегидов возможно также методом тонкослойной хроматографии [15].

Метод капиллярного электрофореза основан на миграции и распределении ионных форм ванилина, синапового, кониферилового и сиреневого альдегидов под действием электрического поля вследствие их различной электрофоретической подвижности. В данной работе идентификацию и количественное определение ароматических альдегидов в экстрактах скорлупы кедровых орехов, цветков ромашки аптечной и травы зверобоя продырявленного осуществляли по методике М 04-53-2008 [16] на системе капиллярного электрофореза «Капель-105М» (Россия), в режиме прямого детектирования с использованием универсального тетраборатного буфера (0,02 М раствор).

Ввод пробы осуществляли в условиях, рекомендованных в методике: под давлением 30 мбар в течение 20 сек. Условия анализа: длина волны 373 нм, температура 20 °С, напряжение +25 кВ; продолжительность анализа – 10 минут. Характеристики капилляра: внутренний диаметр 75 мкм, эффективная длина 50 см, общая длина 60 см. Метод расчета: абсолютная градуировка с использованием стандартных образцов ванилина, синапового, кониферилового и сиреневого альдегидов (Aldrich, Fluka). Обработка экспериментальных данных осуществлена с использованием IBM PC с программным обеспечением «Эльфран» (ГК «Люмэкс»).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По И.М. Скурихину, ароматические альдегиды и продукты их окисления – ароматические кислоты – составляют ок 30 % лигнинового комплекса коньячных дистиллятов и выдержанных коньяков, полученных с использованием традиционной для этой отрасли древесины дуба. При этом содержание ванилина в коньяках варьирует в пределах от 0,2 до 2,4 мг/дм<sup>3</sup>, содержание синапового и кониферилового альдегидов составляет 0,3–2,4 мг/дм<sup>3</sup> и 0,3–2,6 мг/дм<sup>3</sup> соответственно. Наиболее значительно содержание сиреневого альдегида – до 7,8 мг/дм<sup>3</sup> напитка [6].

Данных о составе ароматических альдегидов водно-спиртовых настоев и экстрактов на основе кедровых орехов или их скорлупы, ромашки аптечной, зверобоя и многих других традиционных для отечественных ликероводочных изделий видов растительного сырья, в научной литературе практически нет.

Известно, что содержание ароматических альдегидов в коньячных дистиллятах определяется степенью деградации лигнина, зависящей в свою очередь от концентрации этилового спирта. Считается, что максимум скорости распада лигнина достигается в 80 %-ном растворе этилового спирта, а наибольшее количество ароматических альдегидов образуется в дистиллятах при концентрации этилового спирта 65 % об. [6].

Однако в производстве многих ликероводочных изделий, в рецептуры которых входят кедровые орехи, цветки ромашки аптечной и трава зверобоя, применяются более низкие концентрации этилового спирта, редко превышающие 50 % об. (см. табл. 2–3) На этом основании можно предположить, что

## АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ ЭКСТРАКТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, ИСПОЛЗУЕМОГО В ПРОИЗВОДСТВЕ ЛИКЕРОВОДОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ

преобразование лигнина в наших условиях будет протекать с меньшей скоростью, чем в коньячных дистиллятах. Значит, следует ожидать и более низкое содержание ароматических альдегидов в готовых экстрактах.

Тем не менее, при выбранных условиях проведения экстракции окисление продуктов гидролиза лигнина протекает достаточно эффективно, о чем свидетельствует содержание в экстрактах ароматических альдегидов. Очевидно, что в данном случае концентрация ароматических альдегидов будет зависеть от соотношения сырья и экстрагента, составляющего в данной работе 1:3 и 1:10, а в условиях коньячного производства, для дубовой щепы, – порядка 1:1000 [13].

Приведенная на рис. 1 электрофореграмма иллюстрирует состав ароматических альдегидов водно-спиртового экстракта скорлупы кедровых орехов. Следует отметить высокое содержание в данном экстракте как ванилина, так и первичных продуктов деградации лигнина – синапового и кониферилового альдегидов (таблица 4). В экстрактах ромашки и зверобоя содержание кониферилового альдегида и ванилина обнаружено на уровне, равном либо даже более высоком, чем в экстракте скорлупы кедровых орехов.

Ванилин и сиреневый альдегид придают напиткам приятные ванильные тона и обладают более интенсивным ароматом, чем их предшественники, – кониферилловый и синаповый альдегиды [11]. Определено, что для ванилина пороговая концентрация ощущения аромата при концентрации этилового спирта 40 % об. составляет  $0,01 \text{ мг/дм}^3$ , пороговая концентрация ощущения вкуса в коньячных спиртах –  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ ; повышение концентрации ванилина до  $30 \text{ мг/дм}^3$  приводит к искажению и ухудшению вкуса и аромата напитка. Для кониферилового альдегида пороговая концентрация ощущения аромата и вкуса составляет 3 и  $10 \text{ мг/дм}^3$  соответственно, для сиреневого альдегида – 50 и  $100 \text{ мг/дм}^3$ . Синаповый альдегид начинает ощущаться с концентрации  $200 \text{ мг/дм}^3$  [6]. Следовательно, с учетом пороговых концентраций ощущения вкуса и запаха ароматических альдегидов и представленных в настоящей работе результатов исследований, экстракты скорлупы кедровых орехов, ромашки и зверобоя можно использовать с целью направленного моделирования «букета» алкогольных напитков.

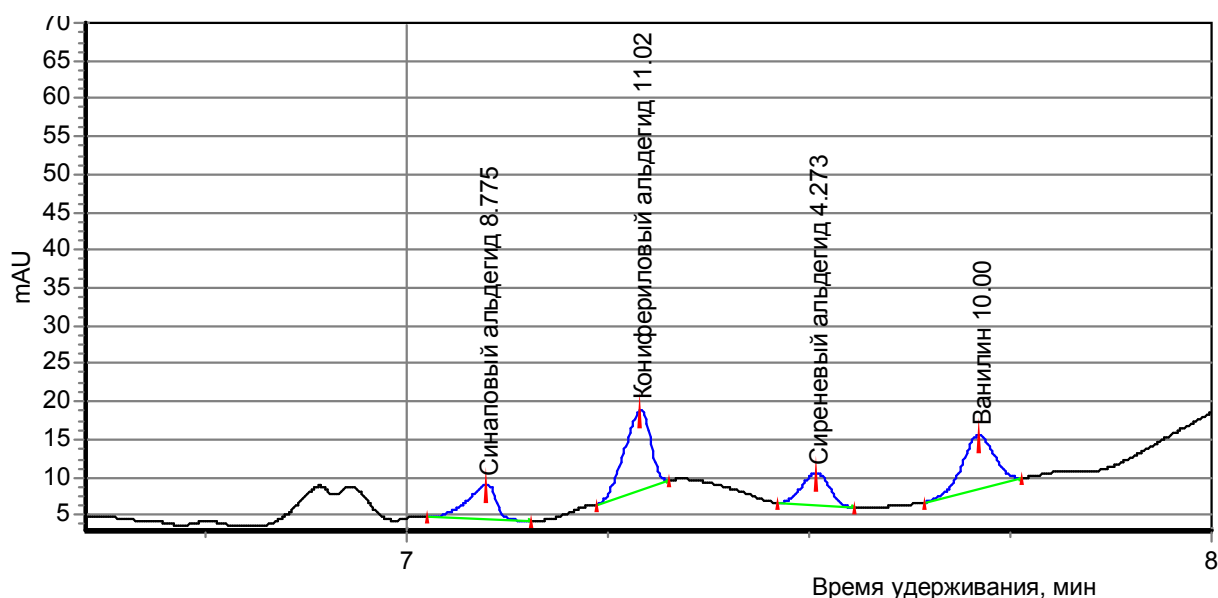


Рисунок 1 – Электрофореграмма водно-спиртового экстракта скорлупы кедровых орехов (разведение в 2 раза)

Таблица 4 – Содержание основных ароматических альдегидов в исследуемых водно-спиртовых экстрактах растительного сырья и коньяках

Альдегид	Концентрация альдегидов, мг/дм <sup>3</sup>			
	в водно-спиртовых экстрактах			в коньяках [4, 6]
	скорлупы кедровых орехов	цветков ромашки аптечной	травы зверобоя продырявленного	
Ванилин	20,00±2,00	96,42±9,64	18,52±1,85	0,2–2,4
Сиреневый альдегид	8,55±0,85	19,36±1,94	10,91±1,09	0,6–7,8
Синаповый альдегид	17,55±1,75	12,42±1,24	9,65±0,96	0,3–2,4
Кониферилловый альдегид	22,04±2,20	29,4±2,94	47,88±4,79	0,3–2,6

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследован состав ароматических альдегидов водно-спиртовых экстрактов скорлупы кедровых орехов, цветков ромашки аптечной и травы зверобоя продырявленного. Установлено, что при использовании в качестве экстрагента этилового спирта концентрацией 40 % об. и продолжительности экстракции 15 суток уровень накопления ванилина в экстрактах достигает 18,5–96,4 мг/дм<sup>3</sup>, сиреневого альдегида – 8,6–19,4 мг/дм<sup>3</sup>, синапового альдегида – 9,7–17,6 мг/дм<sup>3</sup>, конифериллового альдегида – 22,0–47,9 мг/дм<sup>3</sup>, в зависимости от вида сырья. Уровни содержания рассматриваемых ароматических альдегидов можно использовать как один из основных критериев при составлении купажей сложнорецептурных композиций спиртосодержащих напитков. Полученные экспериментальные данные по содержанию альдегидов могут быть заложены в основу экспресс-контроля готовности водно-спиртовых экстрактов и подлинности готовых ликероводочных изделий на их основе.

Природные вариации по содержанию лигнина и полифенольных соединений в составе растительного сырья предполагают наличие определенных пределов концентраций ароматических альдегидов в производимых экстрактах. Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проект ФЗ РФ «Технический регламент на алкогольную продукцию» [Электронный ресурс] // <http://docs.cntd.ru/document/1200051218>.
2. ГОСТ Р 51145-2009 Дистилляты коньячные. Технические условия.
3. Сула Р.А. Физико-химическое обоснование и разработка технологии бренди: Автореф. ... к.т.н. Краснодар, 2007. 24 с.

4. Гунькин И.Н. Оценка качества коньяков электрофоретическим и спектроскопическим методами: Автореф. ... к.х.н. Краснодар, 2010. 23 с.

5. Почицкая И.М., Курченко В.П., Урсул О.Н. Исследование физико-химических процессов при выдержке коньячных спиртов // *Пищевая промышленность. Наука и технологии*. 2009. № 2 (4). С. 82–89.

6. Скурихин И.М. Химия коньяка и бренди. – М.: ДеЛи принт, 2005. – 296 с.

7. Caldeira I., Pereira R., Climaco M.C. et al. Improved method for extraction of aroma compounds in aged brandies and aqueous alcoholic wood extracts using ultrasound // *Analytica Chimica Acta*. 2004. V. 513. Iss. 1. P. 125–134.

8. Ли Э., Пигготт Дж. Спиртные напитки. Особенности брожения и производства. – СПб: Профессия, 2006. – 552 с.

9. Паносян А.Г., Мамиконян Г., Оганесян А. и др. Определение фенольных альдегидов в коньяках и винах методом капиллярного электрофореза: новые маркеры качества коньяка // *Журнал аналитической химии*. 2002. № 4. С. 422–428.

10. Аксенов П.А. Отбор дуба для использования его древесины в виноделии: Автореф. ... к.с.-х.н. М., 2012. 24 с.

11. Коновалова Н.Н. Установление оптимальных режимов комбинированной обработки древесины дуба ультразвуком и теплом для ускорения созревания коньячных спиртов при их резервуарной выдержке: Дис. ... к.т.н. М., 2004. 162 с.

12. Тягилева М.Г. Совершенствование технологии коньяков на основе использования древесины дуба, обработанной ультразвуковыми колебаниями: Автореф. ... к.т.н. М., 2009. 24 с.

13. Джанаева О.В. Совершенствование технологии коньяков на основе использования древесины дуба: Дис. ... к.т.н. М., 2009. 203 с.

14. Егорова, Е.Ю. Научное обоснование и практическая реализация разработки пищевой продукции с использованием продуктов переработки кедровых орехов: Дис. ... д.т.н. Кемерово, 2012. 484 с.

15. Буцкий К.Н. Возможность качественной идентификации ароматических альдегидов методом тонкослойной хроматографии // *Криміналістичний вісник*. 2013. № 1 (19). С. 196–202.

16. М 04-53-2008. Коньяки, бренди и коньячные спирты. Методика выполнения измерений

АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ ЭКСТРАКТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ,  
ИСПОЛЗУЕМОГО В ПРОИЗВОДСТВЕ ЛИКЕРОВОДОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ

массовой концентрации ванилина, синапового альдегида, кониферилового альдегида, сиреневого альдегида методом капиллярного электрофореза с использованием систем капиллярного электрофореза «Капель-105» и «Капель-105М». – СПб., 2008.

**Егорова Елена Юрьевна**, д.т.н., доцент кафедры общей химии и экспертизы товаров Бийского технологического института (филиал) ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова».

e-mail: egorovaeyu@mail.ru (3854) 43-53-18;

**Сысоева Д.Ю.** студентка кафедры биотехнологии Бийского технологического института (филиал) ФГБОУ ВПО «Алтай-

ский государственный технический университет им. И.И. Ползунова».

e-mail: darijsusoeva@mail.ru, (3854) 43-53-01,

**Рожнов Е. Д.** к.т.н., старший преподаватель кафедры биотехнологии Бийского технологического института (филиал) ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». e-mail: red.bti@yandex.ru, (3854) 43-53-01;

**Мороженко Ю.В.**, к.х.н., профессор кафедры биотехнологии Бийского технологического института (филиал) ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова».

e-mail: uv.@bti.secna.ru (3854) 43-53-01;