Влияние древесины дуба на процессы созревания алкогольных напитков, с акцентом на виски

J. R. MOSEDALE

Oxford Forestry Institute

Резюме

Дубовые бочки используются для созревания широкого спектра алкогольных напитков. В этой статье рассматривается влияние различных свойств древесины дуба на органолептику алкогольных напитков, с особым фокусом на виски. Она ищет ответ на вопрос, может ли, учитывая наше текущее понимание процессов, быть однозначно определён выбор дерева или бочек на основе влияния на вкусоароматику дистиллятов. Кратко изложена текущая практика использования дубовых бочек в производстве виски, и описаны влияющие на органолептику свойства древесины, как химические, так и биологические. Эти характеристики варьируют как в свежей древесине, так и в использованных бочках. Определены факторы, влияющие на эту вариативность. В обзоре также выделяются недостатки предыдущих исследований по данному вопросу и предлагаются исследования, которые позволили бы дальнейшим исследованиям быть более продуктивными и полезными.

Роль дуба в созревании виски

Использование дубовых бочек для выдержки виски

Вискокуренная промышленность, по традиции, использует только дубовые бочки для выдержки продукции, и в Великобритании и США есть законодательная база, касающаяся их использования. В США производители бурбона обязаны выдерживать дистиллят в течение года в новой обожжённой бочке. В Великобритании законодательство требует, чтобы скотч был выдержан в дубовой бочке как минимум 3 года. Законы обеих стран запрещают использование ароматических добавок и препятствуют внедрению новых технологий производства. Различные законодательные требования Великобритании и США отражают очень большую разницу в традиции использования бочек. Бурбонная промышленность, которой запрещено использовать старые бочки, является основным покупателем новых бочек из американского дуба. В отличие от неё, шотландская промышленность, как правило, не покупает новые бочки, вместо этого полагаясь на бочки, уже использованные до этого для созревания других алкогольных напитков. Традиционно, особенно в девятнадцатом веке, использовались бочки из-под хереса, но на сегодняшний день наиболее распространенными являются использованные бочки из-под бурбона. По оценкам, каждый год продается от 700 000 до 800 000 использованных бочек из-под бурбона, и, хотя некоторые из них используются для производства рома и бренди, основным покупателем является вискокуренная промышленность Шотландии. По оценкам, в индустрии шотландского виски постоянно используется около 13 миллионов бочек. Дубовые бочки используются для производства широкого спектра алкогольных напитков, в том числе вина, бренди, хереса и рома. В этих отраслях используется более широкий ассортимент дубовых бочек, чем в производстве виски.

Процесс созревания виски

Влияние созревания на органолептику виски весьма очевидно, поскольку невыдержанные спирты, как правило, обладают немногими из тех составляющих, которые должны присутствовать в вкусе и аромате виски. Поэтому важность процесса созревания не следует недооценивать. Что же нам известно о созревании виски (Nishimura and Matsuyama 1989):

1 Удовлетворительное время созревания может составлять от 3 до более, чем 10 лет.

- 2 Как правило, между выдержанными и невыдержанными спиртами существует значительная разница в органолептике.
- 3 Объем и спиртуозность уменьшаются из-за испарения воды и спирта через пористую древесину бочек.
- 4 Время выдержки и качество выдержанного спирта могут отличаться в зависимости от типа виски, размера, вида древесины и предобработки бочки, а также условий, в которых выдерживается виски.

Механизмы, по которым происходит созревание в дубовых бочках, до конца не изучены. Были проведены исследования для выявления соединений, которые вносят свой вклад во вкус и аромат виски - вкусоароматических конгенеров (примесей). Корреляции между описанными ароматами и химическими анализами выдержанных сортов виски позволили выявить более 400 вкусоароматических конгенеров (Philp, 1989a). Основными из них являются сложные эфиры, соединения карбонильной группы (включая кетоны и альдегиды), соединения серы, лактоны, фенолы и азотистые соединения, включая в себя как желательные, так и нежелательные компоненты. В некоторых случаях происхождение и метод образования примесей были дополнительно изучены и было подтверждено их участие в процессе созревания виски. Изменения вкуса или аромата будут происходить только по причине изменения содержания/пропорций этих вкусоароматических примесей. Методы, с помощью которых это может происходить во время выдержки виски в дубовых бочках, перечислены ниже (Nishimura and Matsuyama 1989):

- 1 Прямое извлечение веществ из древесины в дистиллят (экстракция).
- 2 Разложение полимеров древесины и извлечение продуктов разложения в дистиллят.
- 3 Реакции между компонентами древесины и компонентами дистиллята.
- 4 Реакции между компонентами древесины.
- 5 Реакции между компонентами дистиллята.
- 6 Испарение летучих соединений через клёпку бочки.

Однако, как подчеркивали Пигготт и соавт. (1992), влияет именно концентрация этих соединений в «линзе» (газообразной фазе бочки или контейнера), а не в жидкой фазе, определяет влияние на аромат летучих соединений. На концентрацию летучих соединений в «линзе» будут влиять любые факторы, влияющие на их растворимость в дистилляте, в том числе концентрации нелетучих соединений.

Canaway (1983) описал, как разница в дистиллятах из разных бочек может нивелировать разницу между образцами разного возраста. Такое различие между разными бочками может быть связано с различиями в исходном дистилляте, условиях выдержки или древесине бочки.

Хотя и исходный дистиллят, и, особенно, условия выдержки, могут тоже играть важную роль в с точки зрения влияния на результат, сама дубовая бочка, в которой происходит созревание, кажется, имеет первостепенное влияние на органолептику виски (Williams, 1983a). Тип бочки может влиять и на вкус, и на цвет, и на аромат виски. Ожидаемый эффект выдержки будет зависеть от характера исходного дистиллята. Иногда желательно, чтобы древесина дуба вносила значительный вклад в органолептику, в то время как для других сортов/видов виски, возможно, с уже характерным вкусом, эффект выдержки в дубе должен быть меньше. Время, необходимое для достижения желаемого результата, варьирует в зависимости от типа используемой бочки, и это и с практический, и с финансовой стороны очень важный вопрос для производителей виски.

Виды дуба и бочек из него

Источником древесины, используемой для изготовления бочек, обычно является одна из двух основных разновидностей дуба. Чаще всего используется американский дуб, который преимущественно является видом *Quercus alba*, но используются ещё 10 или более других видов американского белого дуба (Singleton, 1974). Большинство бочек, используемых как для бурбона, так и для шотландского виски, будут именно из него. Реже используется европейский дуб, включающий в себя виды *Quercus robur* или *Quercus*

petraea. Испанские хересные бочки могут быть изготовлены из американского или европейского дуба, и вполне возможна ситуация, когда одна бочка может содержать оба вида древесины, особенно после ремонта или реконструкции.

Разница между американским и европейским дуб подразумевает нечто большее, чем просто разница между ботаническими видами. Эти две разновидности находятся в разном окружении, и используются сильно различающимися с точки зрения традиций бондарными производствами. Также важно отметить, что эти две простых разновидности бочкового дуба не образуют гомогенных групп. Существует давняя традиция использования различных видов французского дуба для разных целей, так как считается, что влияние на вкус варьируется даже в зависимости от конкретного леса, где рос дуб. Однако существует большая неопределенность в отношении того, что определяет различные географические типы. Деревья из разных мест, даже если они принадлежат к одному и тому же виду дуба, возможно, выросли в различных климатических или лесоводческих условиях. Кроме того, вырубка и последующий отбор и обработка древесины могуг различаться, причем многие типы древесины связаны с конкретными бондарными традициями, не менее чем с географическим происхождением. Поэтому часто бывает трудно различить происхождение древесины и бочек. Хотя большая часть используемого дуба происходит из США или Европы, для производства виски и других алкогольных напитков использовались и многие другие источники дуба. В таблице 1 перечислены и описаны некоторые прошлые и современные источники древесины для дубовых бочек. Другая древесина, кроме дуба, иногда используется для хранения алкогольных напитков, хотя такая бочка обычно покрывается изнугри парафином или силиконом для предотвращения утечек и попадания в напиток неприятных запахов. Сообщалось, что Robinia *pseudoacacia* (робиния псевдоакациевая – прим. Тітту) используется для изготовления винных бочек в Венгрии (Lamfalussy, 1953; Molnar и др., 1985), по-видимому, без какого-либо покрытия изнутри. Испытания в Индии на пригодность 12 местных видов древесины для выдержки виски показали, что Termininal tomentosa (разновидность вишни – прим. Timmy) и Sborea robusta (дерево называется «сал» - прим. Timmy) являются лучшими заменителями импортируемого дуба. Другие породы древесины, которые дали сносные результаты, - Quercus dilata (дуб зубчатый – прим. Timmy) и W. semecarpifolia (разновидность бука, растущая в Индии – прим. Тітту) (Anon., 1950).

| America | Q. alba and related white oak species (see Singleton 1974). | Bourbon and subsequently Scotch whisky. Wine and sherry. | Low tannic content but high levels of volatiles. |
|-----------------------------------|---|--|--|
| Western Europe (mostly France) | Q. robur, Q. petraea. | Wine and brandy. | Varies depending upon precise origins. |
| Eastern Europe | Q. robur, Q. petraea, Q. cerris. | Wine, brandy, beer. | Present state of oak forestry uncertain—but potentially a major source of cask wood. |
| Japan and Asia | Q. dentata, Q. crispula, Q. mongolica. | Whisky and brandy. | Q. crispula reported to release a sweet taste (Kanazhashi personal communication). |
| Near East | Q. mirbeckii and possibly others. | | Oak staves imported from Iran and Turkey during |
| South America | Probably <i>Q. copeyensis</i> (see Singleton, 1974). | Sherry and whisky casks. | 1940-50s (Williams, 1983b). Costa Rican oak reported to have been exported to Spain. |

Таблица 1: Источники дуба, используемого для выдержки алкогольных напитков

Бондарная промышленность

И методы и законодательство, регулирующее бондарное производство, в Америке и Европе различаются, причем более строго контролируются поставки именно американского дуба. В США бондарная промышленность более автоматизирована и работает в гораздо больших масштабах, чем большинство европейских бондарей. На её долю приходится около 3 процентов всего американского белого дуба,

заготавливаемого каждый год. На американском Среднем Западе производится от 950 000 до 1 200 000 бочек в год: большинство предназначено для производства бурбона (Knox Personal Communication).

Для сравнения, французская бондарная промышленность, которая является крупнейшей в Европе, в начале 1990-х годов производила около 160 000 бочек в год. Однако, хотя новые американские бочки могут стоить от 50 до 100 фунтов, новые французские бочки, как правило, стоят более 250 фунтов каждая. При производстве используются разнообразные методы, но главные этапы производства бочек указаны в Таблице 2.

Таблица 2: Этапы изготовления бочек в хронологическом порядке

- 1 Подбор и вырубка подходящей древесины.
- 2 Распил древесины на клёпку изначально не распил, а именно раскалывание дерева, осуществляемое некоторыми европейскими бондарями.
- 3 Сушка на открытом воздухе или в сушильной печи
- 4 Финишная обработка клёпки, снятие фаски/создание угла наклона и изготовление угоров бочек.
- 5 Сборка бочки для сгибания клёпки используется нагрев или обработка паром.
- 6 Дальнейшие термообработка бочки различные варианты, включая интенсивный обжиг бурбонных бочек.
- 7 Проверка герметичности и прочности бочки.
- 8 Использование, ремонт и восстановление бочки.

Классификация и география произрастания дуба

Дубы составляют большую часть лесной флоры в Европе и Америке. Площадь дубовых лесов превышает 25 процентов общей площади лесов во многих европейских странах (Франция, Греция, Великобритания, Венгрия и др.) и имеют значительную экономическую ценность. Их выращивание, лесоводство и эксплуатация имеют долгую историю, особенно в Европе.

Кleinschmit (1993) описывает 24 вида дуба и различные их гибриды, произрастающие в Европе. Восемь из них имеют важное экономическое значение, и только два из них наиболее важны для нас, так как считаются подходящими для изготовления бочек: Quercus robur и Q. petraea. Эти два вида встречаются в большей части Европы на высотах до 1600 м (для Q. petraea во Французских Альпах), с высокой степенью пересечения ареалов произрастания. Есть гибриды этих двух видов, но пока существует много противоречий по использованию этих гибридов. Аналогичная ситуация наблюдается среди видов белых дубов Северной Америки, где Burger (1975) и другие описывали проблемы классификации разных типов дуба по конкретным биологическим видам.

Выбор бочки

Наиболее важным фактором, объясняющим выбор и использование именно дубовых бочек, является здравый смысл - простота поставок и экономический аспект. Поэтому, хотя продукт предыдущей заливки бочки, как считается, способствует улучшению вкуса выдержанного виски, покупка использованных бочек обусловлена, прежде всего, их низкой стоимостью. Экономические ограничения являются причиной повторного использования бочек в отрасли, несмотря на снижение эффективности бочек с каждым циклом заливки.

Синглтон (1974) утверждал, что производители виски в бдольшинстве случаев имеют определённые предпочтения по выбору поставщика бочек, но это предпочтение обычно базируется просто на выборе порта

приписки поставщика. Несмотря на широко распространенные убеждения и стереотипы о том, что разные виды дуба будут по-разному влиять на созревание, в настоящее время ароматические свойства дуба не играют большой роли при выборе бочек. Тем не менее, производители других алкогольных напитков, особенно вина и бренди, демонстрируют большую разборчивость при выборе между различными типами бочек. Это отражается в гораздо более высокой стоимости, которую французские бондари могут выставлять на свою продукцию, и также интересно наблюдать, что, несмотря на свои внутренние возможности по масштабированию бондарного производства, США выкупают около половины всего экспорта французских бочек.

Свойства древесины, влияющие на созревание виски

Химия древесины

Влияние, которое извлекаемые из древесины соединения оказывают на созревание виски, уже было упомянуто. Считается, что ароматный виски содержит большое количество производных древесины. Поэтому особое внимание уделено роли дубовых экстрактов (здесь и далее – растворимые химические вещества, экстрагируемые спирто-водяной смесью из дубовой клёпки – прим. Тітту) либо непосредственно в качестве вкусоароматических примесей, либо как реагентов, вовлеченных в их формирование или разрушение.

Образование большинства экстрактов связано с формированием сердцевины дерева, и, как полагают, определяется как генетическими факторами, так и факторами окружающей среды (Sjostrom, 1981). Те соединения, которые, как считается, имеют важное значение для созревания виски, включают следующие группы:

Танины и их производные

Наиболее важной группой фенольных соединений являются танины, которые представляют собой не очень чётко классифицированную группу водорастворимых растительных полифенолов (Haslam, 1981). Основной характеристикой, ответственной за их биологическую активность, включая терпкость (Hagerman and Butler, 1991), является их способность связывать белки.

Танины могут быть разделены на две отдельные группы. Доминирующая в древесине дуба группа - это гидролизуемые танины, включая галлотаннины и эллаготанины, которые охарактеризованы Хагерманом и Батлером (1991) как имеющие в качестве основной структурной единицы D-глюкозу (декстрозу), гидроксильные группы которой были частично или полностью этерифицированы галловой или гексагидроксидифеновой кислотой (кислота HHDP)

Эти танины легко гидролизуются либо под воздействием ферментов, либо в кислой или щелочной среде с образованием свободной галловой кислоты или кислоты HHDP, причем последние самопроизвольно лактонизируются с образованием эллаговой кислоты. Их биосинтез, вероятно, происходит в переходной зоне между заболонью и сердцевиной ствола (Hillis, 1987), причем прекурсоры для этой реакции образуются по пути шикимовой кислоты (Haslam, 1981; Gross, 1992; Haslam, 1992). Эллаготанины могут составлять до 10% от сухого веса сердцевины дерева. Наиболее характерные для дуба эллаготанины это vescalagin и castalagin (Мауег u ∂p ., 1967), а также восемь водорастворимых эллаготанинов, описанных Herve du Penhoat (1991а и b).

Вторая категория - негидролизуемые танины (конденсированные танины или проантоцианидины). Это олигомеры или полимеры с флавоноидными звеньями, связанными углерод-углеродными связями, которые не подвержены гидролизу (Hagerman and Butler, 1991). В сердцевине дуба они обнаружены в гораздо более низких концентрациях, чем гидролизуемые танины (Scalbert *и др.*. 1988а и 1988b).

Растворимость танинов может варьировать в зависимости от их типа, размера и различных реакций с другими компонентами раствора. Растворимость обычно снижается с увеличением молекулярной массы. Следовательно, полимеризация может привести к снижению уровня растворимых танинов. Об этом эффекте полимеризации широко сообщалось для конденсированных танинов (Hagerman and Butler, 1991), но гидролизуемые танины изучены меньше. Однако Peng *u др.* (1991), танины в древесине видов *Castanea sativa* и *Quercus petraea* пришел к выводу, что снижение растворимости танинов в сердцевине ствола, вероятно, является результатом их медленного окисления, что приводит к полимеризации или

сополимеризации как конденсированных, так и гидролизуемых танинов с компонентами клеточных стенок. Такие реакции окисления могут быть ферментативными (с участием пероксидазы), но в сердцевине чаще происходят неферментативные реакции. Степень полимеризации будет зависеть от того, насколько легко танины окисляются, причем конденсированные танины считаются более уязвимыми для таких реакций. Окисление и полимеризация танинов значительно меняет их вяжущие свойства и токсичность (Peng u ∂p . 1991). Считается, что более низкая растворимость танинов, обусловленная полимеризацией, вызывает ослабление вяжущих свойств по мере созревания плодов (Hagerman and Butler, 1991), а также объясняет снижение прочности центральной сердцевины и устойчивости к грибковым заражениям (Hart and Hillis, 1972; Peng u ∂p . 1991; Scalbert 1992b). Частичное окисление и полимеризация эллаготанинов также может быть причиной другого цвета сердцевины дерева (Haluk u ∂p . 1991; Charrier, 1992).

Многочисленные исследования показали, что танины попадают в виски в результате прямой экстракции из древесины, причем их концентрация в созревающем виски быстро увеличивается в течение первых 6 месяцев, после чего скорость роста снижается (Baldwin $u \partial p$. 1967; Reazin $u \partial p$. 1976; Baldwin and Andreasen 1974). Тем не менее, роль танинов в аромате виски и других алкогольных напитков не была точно установлена, несмотря на то, что вкус часто описывается с точки зрения танинового характера. Исследования были еще более запутаны из-за неточностей в определениях и использовании термина «танины». В большинстве ранних исследований использовались только методы Фолина Дени или Фолина Чокальто для оценки «общих танинов» или, точнее, «общих фенольных соединений», в которых учитывались как танины, так и фенолы не танинного типа. Puechu и др. (1990) показали, что показатель общей фенольности по методу Фолина Дени дает хорошую корреляцию с содержанием танина в экстракте, но не с количествами, обнаруженными в подвергаемых выдержке спиртах, из-за более высокого уровня фенольных кислот, полученных из эллаговой кислоты и лигнина. Многие недавние исследования сообщают об очень низком уровне или полном отсутствии эллаготанинов в спиртах (Puech $u \partial p$. 1990; Ford and Done, 1991; Puech and Moutounet, 1992). Вириот $u \partial p$.(1993) пишут, что уровень эллаготанинов в созревающем бренди возрастает в течение первых 5 лет, но затем впоследствии снижается, вероятно, из-за химической деградации в результате гидролиза. При сравнении вина и водно-спиртового раствора, которые хранились в дубовых бочках в течение 12 месяцев, Chattonet $u \partial p$. (1989) обнаружили, что вино содержит более низкий уровень эллаготанинов. Вероятно, это происходит из-за реакций с компонентами вина, включая связывание их белками или реакции окисления. Танины или их продукты могут быть важны для процесса созревания в качестве катализаторов окисления или для удаления сульфидов (Chatonnet u др. 1991). Продукты гидролиза танинов, такие как галловая и эллаговая кислоты, были обнаружены во многих спиртных напитках (Jindra and Gallander, 1987; Wilker and Gallander, 1988; Puech and Moutounet), что свидетельствует о расщеплении гидролизуемых танинов. Sefton (1991), описывая результаты Somers (1990), утверждал, что в отношении созревания вина влияние дуба связано не только с фенольными соединениями, а роль нелетучих танинов вообще неизвестна. Viriot *и соавт*. (не опубликовано) придерживались мнения, что эллаготанины не играют важной роли в созревании коньяка или других спиртных напитков, в то время как Herve du Penhoat u $\partial p. (1996)$ считали, что танины косвенно влияют на вкус бренди только благодаря их комплексообразующим или восстановительным свойствам. Поэтому, несмотря на их обилие в экстрактивных компонентах древесины дуба, роль дубильных веществ в органолептике виски остается неопределенной.

В экстракте также обнаружено разнообразие других фенольных соединений. Флуоресцентное вещество скополетин используется в качестве индикатора выдержки дистиллята в деревянных бочках (Puech and Moutounet, 1988). Также ниже будет обсуждён широкий спектр летучих фенольных соединений, в частности ароматических альдегидов и кислот, полученных из лигнина.

Продукты разложения лигнина

Ряд соединений, которые содержатся в выдержанном виски, происходят из дубового лигнина. Механизмы их формирования были описаны многими авторами (Baldwin *u др.* 1967; Puech *u др.* 1977; Reazin, 1981; Nishimura *u др.* 1983; Conner *u др.* 1989; Nishimura and Matsuyama, 1989; Sarni *u др. 1990*), и были выведены следующие пути (Nishimura and Matsuyama, 1989) происхождения продуктов разложения лигнина в выдержанном дистилляте:

- 1 Разложение лигнина до ароматических соединений в результате обжига бочек.
- 2 Извлечение мономерных соединений и лигнина из древесины.
- 3 Образование ароматических соединений путем этанолиза лигнина.
- 4 Дальнейшие превращения соединений в дистилляте.

Этанолиз включает реакцию содержащегося в дистилляте этанола с лигнином ,с образованием растворимой в спирте формы лигнина. Поскольку растворение включает в себя расщепление ковалентных связей алкиларилового эфира, это медленный процесс, который может происходить в течение всего срока выдержки (Viriot u ∂p . 1993). Puech and Sarni (1990) наметили три стадии процесса делигнификации:

- 1. Деградация клеточных стенок с разрывом полисахаридных связей лигнина и деполимеризацией лигнина до более мелких и растворимых молекул.
- Инактивация или реполимеризация молекул с малой массой, возможно, с повторной конденсацией на волокнах структуры.
- 3. Последующий гидролиз более мелких молекул.

Они описали легко экстрагируемые компоненты лигнина, доля которых составляет приблизительно 4 процента от общего количества лигнина, и отметили, что более высокие концентрации танинов, повидимому, увеличивают скорость делигнификации. В результате получается множество фенольных соединений, которые могут легко окисляться с образованием различных ароматических альдегидов, таких как ванилин и сиринговый альдегид, а также соответствующие им кислоты (Baldwin $u \, \partial p$. 1967). Puech (1981) описал, как происходит интенсивное окисление лигнина при контакте с дистиллятом и кислородом воздуха с образованием ароматических альдегидов. Такие реакции могут также происходить в процессе нагревания или обжига древесины.

Влияние продуктов расщепления лигнина на вкусоароматику неясно, и ни одно из многочисленных исследований не дает убедительных доказательств влияния их содержания на вкус. Действительно, их концентрации в выдержанных дистиллятах часто ниже, чем их индивидуальные пороги обонятельной и вкусовой чувствительности (концентрации, при которых вещество можно обнаружить на вкус или запах). Однако Maga (1985) обнаружил, что эти соединения проявляют эффект синергии: смесь из семи компонентов проявила очень низкий порог чувствительности- около 2 ppm (ч/млн) в 40-процентном дистилляте. Поэтому, несмотря на низкие концентрации каждого из них по раздельности, в сумме они могут влиять на вкус. Продукты разложения лигнина также подчеркивают сложность определения содержания древесных экстрактов в дистилляте, так как многие соединения образуются в ходе последующих за экстракцией реакций.

Дубовые лактоны

Маѕиdа и Nishimura (1971) определили два гамма-лактоновых изомера (*цис-* и *тактоновые* компоненты летучей фракции экстрактивных веществ древесины дуба. Эти лактоны, так называемые вискарные (или дубовые) лактоны, попадают в виски исключительно из дуба и образуются в результате окисления липидов (Maga, 1989b). Тѕикаѕа (1988) рассмотрел химию вискарных лактонов, изучив ряд различных путей синтеза. Известно, что количество этих лактонов в дистилляте растёт в процессе выдержки в дубовых бочках, достигая концентрации до 10 ppm (Otsuka *и др.* 1974). Otsuka *и др.* 1974) обнаружили прямую корреляцию между концентрацией вискарных лактонов и оценочными показателями качества различных сортов виски. Исследования их концентрации в красном вине (Chatonnet, 1991) показывают, что в низких концентрациях они улучшают вкус, но в избыточных количествах вредят, придавая аромат свежего дуба и кокоса. Reazin (1981) утверждает, что лактоны меняют свою вкусоароматику в присутствии фурфурола. Точная роль лактонов во вкусе виски неизвестна, хотя относительно высокая концентрация в зрелом виски считается желательной.

Кислоты

Замеры показали, что концентрация летучих и нелетучих кислот в процессе выдержки увеличивается (Reazin, 1983). Количество уксусной кислоты в процессе выдержки возрастает резко (Franco and Singleton, 1984), что совпадает с исследованиями Reazin u ∂p . (1976), показывающими, что большинство кислот попадает в продукт из древесины, а не из содержащегося в виски этанола. Nykanen (1984) определил двухосновные карбоновые кислоты как источник ароматических соединений и катализатор реакций с образованием лактонов, сложных эфиров и других соединений.

Жирные кислоты и другие неполярные экстрактивные вещества.

Неполярная составляющая экстрактивных веществ дуба изучена сравнительно мало, хотя считается, что многие соединения являются важными вкусовыми компонентами. В группу входят стероиды и триглицериды (жиры), а также пальмитиновая, стеариновая и олеиновая кислоты.

Углеводы

Концентрация различных сахаров в процессе созревания виски увеличивается, обычно демонстрируя экспоненциальный рост на протяжении выдержки (Reazin, 1983). Многие из редуцирующих сахаров (все моно, ди- и полисахариды — прим. Тітту), вероятно, образуются в результате распада гемицеллюлозы и гидролизуемых танинов (Wilker and Gallander, 1988). Nykanen (1984) обнаружил, что наиболее распространенными сахарами в выдержанном виски являются глюкоза, арабиноза и кверцит (пятиатомный спирт, ещё называемый Acorn sugar — «желудевый сахар» - прим. Тітту), в то время как другие исследования (Charrier, 1992) показали, что наиболее распространенными сахарами в экстрактивах дуба являются фруктоза и глюкоза. Продукты термического разложения целлюлозы и гемицеллюлозы, такие как летучие вещества фурановой и пирановой групп, также часто упоминаются в исследованиях виски, совсем недавно - Clyne и др. (1993). Однако считается, что они не оказывают существенного влияния на вкус (Chatonet и др. 1991).

Азотистые соединения

В сердцевине дуба были обнаружены как полифенолоксидазная, так и пероксидазная ферментные активности (Ebermann and Stich, 1992). В клёпке обожжённой бочки были обнаружены аминокислоты и другие азотистые соединения, такие как пиразины и пиридины (Maga, 1985) с концентрациями 17 и 2 мг на 100 г сухого веса древесины соответственно. Хотя нет уверенности в том, что они влияют на вкус, известно, что такие соединения имеют очень низкие пороги чувствительности.

Терпены

Этой группе летучих соединений уделяется относительно мало внимания, несмотря на то, что они являются важными ароматизаторами и красителями в специях, парфюмерии и других ароматических продуктах. Исследования Sefton *и др.* (1990a), Nabeta *и др.* (1986) и Nishimura *и др.* (1983) обнаружили среди компонентов древесины дуба монотерпены, сесквитерпены и других представителей группы терпенов. Sefton (1991) описывает эту группу как наиболее разнообразную и отмечает наличие в в экстракте прекурсоров соединений, запатентованных в качестве вкусоароматических добавок.

Другие соединения

Ряд других соединений, содержащихся в экстракте, может влиять на выдержку виски, но еще не привлек к себе внимание. К числу важных относятся как летучие, так и нелетучие соединения. Было идентифицировано более 200 летучих компонентов, содержащихся в древесине бочки (Sefton u ∂p ., 1990a), и их может быть больше. Нелетучие вещества, такие как танины, могут влиять на вкус при помощи как прямого, так и или косвенного воздействия - например, в виде влияния на растворимость летучих соединений (Piggott u ∂p . 1992). Как уже указывалось, в то время как некоторые вкусоароматические примеси могут попадать в виски путем прямой экстракции, многие другие, особенно ароматические альдегиды и их родственные кислоты, будут образовываться как в результате экстракции, так и в процессе дальнейших реакций между соединениями в бочке.

Анатомия дерева

Влияние анатомии дерева

Использование дуба для изготовления бочек связано, прежде всего, с его способностью хранить жидкости при минимуме утечек. Деревянная бочка также должна соответствовать другим бондарным требованиям — таким, как подходящая прочность и гибкость. Анатомические особенности могут влиять на процесс выдержки с помощью двух возможных механизмов.

Во-первых, расположение экстрактивных веществ в древесине, и любые факторы, которые влияют на проницаемость древесины, а, значит, на доступность экстрактивных веществ для взаимодействия с созревающим дистиллятом.

Во-вторых, древесина бочки будет влиять на условия выдержки и окружающую среду. Например, любые свойства, которые влияют на газообмен сквозь древесину, будут влиять как на скорость испарения дистиллята, так и на попадание кислорода воздуха внутрь бочки и окислительные процессы.

Помимо непосредственного влияния на созревание виски, анатомические особенности могут коррелировать с другими свойствами, которые влияют на созревание. Если бы можно было доказать, что химические

требования коррелируют с физическими свойствами, выбор древесины для определённой вкусоароматики был бы проще.

Анатомия и свойства древесины дуба.

Древесина дуба является кольцесосудистой. Ранние слои древесины (здесь и далее я сохранил авторский вариант — «ранней» древесиной он называет «весенний» период роста дерева и ту часть годового кольца, которая нарастает весной, а «поздней» - «летний» период роста — прим. Тітту) формируются в ранней стадии периода роста и состоят в основном из крупных сосудов. Поздние слои древесины имеет большую долю волокон, а сосуды присутствуют только небольшие. Скорость роста определяет размер годичных колец, а пропорция поздних к ранним слоям древесины увеличивается с увеличением ширины кольца. Заболонь, содержащая живые паренхиматозные клетки и, зачастую, крахмал, в конечном итоге становится сердцевиной. Эта трансформация включает в себя гибель клеток, удаление крахмала и отложение экстрактивных веществ. Структурно эти типы древесины похожи, несмотря на более низкую проницаемость, большую прочность и более темный цвет сердцевины. Внешняя граница сердцевины может быть волнообразной и обычно не соответствует конкретному кольцу роста.

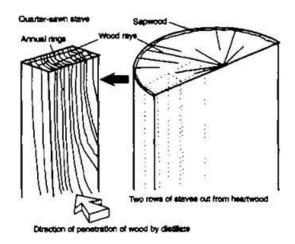
Тилоза являются закупоривающим веществом, обнаруживаемым в сосудах древесины, куда она попадает из соседних клеток паренхимы. Образование тилозы обычно связано с превращением заболони в сердцевину. Однако также тилоза образуется в заболони срубленной древесины при сушке, в степени, зависящей от условий и продолжительности сушки (Alexander, 1972). Тилоза также может вырабатываться как ответ на грибковую инфекцию или повреждение дерева. Wheeler и Thomas (1981) сообщают о находках Williams (1942), который обнаружил, что в белом дубе поздние сосуды редко содержат тилозу, в отличие от более крупных ранних сосудов. Точные причины её образования остаются неопределенными, предполагаемые причины - воздействие воздуха и изменение концентрации этилена (Hillis, 1987). Тилоза встречается в древесине не всех пород дуба, причем ярким примером (отсутствия тилозы) является *Q. Rubra* (дуб красный), что делает его древесину непригодной для изготовления не протекающих бочек.

Считается, что количество и структура сердцевинных лучей лучей влияют на радиальную проницаемость древесины как для газов, так и для жидкостей. Лучи могут состоять из одного (однорядный) или 5-30 (многорядный) рядов ячеек, а в высоту составляет сотни ячеек. Feuillat (1991) обнаружил, что размер лучей обратно коррелирует с их количеством.

Пронииаемость

Низкая проницаемость древесины необходима для того, чтобы была крепкой и протечки были минимальными. Слабопроницаемая структура дубовой древесины, вкупе с ее широкой доступностью, вероятно, и были основными причинами использования именно дуба. Основной причиной непроницаемости сердцевины дерева для газов и жидкостей считается присутствие в ней тилозы. Lehmann (1988) обнаружил, что воздухопроницаемость сердцевины $Fagus\ syvatica$ тесно связана именно с образованием тилозы . Точно так же Kuroda $u\ \partial p$. (1988) при изучении двадцати лиственных пород деревьев обнаружил, что наличие тилозы в древесине можно предсказать из измерения её проницаемости. Кольцесосудистая природа древесины дуба также может быть важной причиной его низкой проницаемости.

Наиболее объективной мерой проницаемости является измерение тангенциальной проницаемости, которая соответствует направлению «сквозь клёпку», изнутри наружу бочки (см. рис.).



Размер, обилие и распределение сосудов, степень закрытия их тилозой, количество сердцевинных лучей и другие анатомические факторы могут повлиять на тангенциальную проницаемость. Из-за кольцесосудистой природы дуба размер годовых колец также может быть важен, так как он будет определять относительное количество крупных сосудов, которые встречаются только в ранней древесине. Анатомия древесины дуба может сильно варьировать даже при одинаковом размере колец.

Тем не менее, исследования проницаемости древесины в отношении конкретных анатомических особенностей, редко обнаруживают какие-либо чёткие корреляции. Кuroda и др. (1988) обнаружили, что ни радиус, ни процентное содержание сосудов в объеме, ни общее количество сосудов на площадь поперечного сечения не дают хорошей корреляции с проницаемостью в кольцесосудистых породах дерева, к которым относится дуб. Sato и др.(1990) изучали глубину проникновения односолодового виски в клёпку, и не обнаружили корреляции ни с шириной колец, ни с степенью «радиальности» клёпки. Неспособность обнаружить такие корреляции может объясняться как раз доминирующей ролью тилозы в степени проницаемости. В отличие от этого, Мага (1989b) утверждал, что именно преобладание и расстояние между большими лучами затрудняли прохождение жидкости сквозь древесину дуба. Важность лучей при движении жидкости или газа в древесине неясна, хотя предполагаемая на 25% меньшая тангенциальная проницаемость по сравнению с радиальной проницаемостью, как полагают, обусловлена лучами, обеспечивающими больший радиальный поток (Кumar and Kohli, 1988). Уилер и Томас (1981) предположили, что проницаемость сердцевинных лучей зависит от их ширины, при этом однорядные лучи имеют наибольшую проницаемость.

Проницаемость также варьирует между различными жидкостями. Киселева и Зольднерс (1986) обнаружили, что чистая вода диффундирует через древесину березы в четыре раза быстрее, чем чистый спирт, когда не имеет возможности проходить через клеточные стенки, что имеет место, когда движение через сосуды блокируется тилозой.

Плотность древесины

Zhang *и др*. (1993) описывают тесную корреляцию плотности древесины дуба с шириной колец и камбиальным возрастом (количество колец вдали от сердцевины). Ширина кольца влияет на плотность преимущественно соотношением ранней и поздней древесины, причем ранняя древесина имеет меньшую плотность, чем поздняя древесина. Быстрорастущий дуб с широкими кольцами имеет тенденцию производить древесину с более высокой плотностью, чем медленно выращиваемый дуб. Keller (1987) описал лучшую древесину для бочки как менее плотную и поэтому более проницаемую, чем древесина, используемая в других целях.

Цвет дерева

Кlumpers $u \, \partial p$. (1993) обнаружили предположительную корреляцию между цветом древесины и содержанием экстрактивных веществ, причем цвет сердцевины слабо коррелирует с содержанием танина. Утверждается, что более темный цвет сердцевины связан с отложением фенольных экстрактивов. Цвет древесины почти наверняка коррелирует с некоторыми показателями экстрактивности, поскольку древесина становится заметно бледнее после экстракции растворами этанола или ацетона. Большинство исследований, посвященных окраске древесины дуба, были сосредоточены на проблеме обесцвечивания при атмосферной сушке древесины (например, Haluk $u \, \partial p$. 1988 и 1991 годы). Charrier (1992) обнаружил, что изменение интенсивности коричневой окраски было связано со снижением уровней эллаготанинов, с соответствующим увеличением концентрации эллаговой кислоты и продуктов распада, возможно, имеющих свой цвет.

Зернистость древесины

Этот эмпирический термин широко используется торговцами древесиной и бондарями для описания бочковой древесины. Зернистость древесины определяется визуальным впечатлением от размеров составляющих древесины, особенно сосудов. Разные виды зернистости называются могут «мелкозернистая», «крупнозернистая», «плотная» и «рыхлая». Feuillet *и др.* (1992) описывают, как термин менялся со временем в ходе его использования и что в настоящее время чаще всего он относится к ширине

кольца и текстуре дерева. Это, в свою очередь, связано с пористостью древесины, обилием и распределением крупных сосудов. Хотя этому термину не хватает объективной точности, тем не менее его постоянное использование среди специалистов, особенно тех, кто работает во французских лесах, делает важным понимание свойств, к которым относится этот термин.

Итоги: роль древесины в процессе созревания

Свойства древесины, из которой изготовлена бочка, явно влияют на процесс созревания. Особое значение, по результатам многочисленных исследований, имеет количество и состав экстрактивных веществ. Считается, что большинство вкусоароматических примесей прямо или косвенно происходят из экстрактивных веществ, и некоторые из них имеют большое значение. Анатомические характеристики древесины также могут влиять на процесс созревания, особенно на скорость испарения, окисления и экстракции. Любые факторы, которые вызывают изменение этих свойств, будут, таким образом, влиять на созревание виски.

Невозможно определить набор свойств, будь то химические или физические, или бочку, которая может использоваться в качестве критерия при выборе древесины, подходящей для созревания виски. Тем не менее, ряд параметров считается влияющим на созревание. Можно изучить изменение этих параметров, чтобы определить целесообразность выбора древесины по её влиянию на созревание. В следующем разделе рассматривается подтверждение вариативности соответствующих свойств и вероятных причин и закономерностей этой вариативности.

Факторы, определяющие свойства бочки

Многочисленные исследования сравнивали результаты использования различных типов бочек, и многие из них отметили очевидные различия. Однако часто обнаруживается, что в зависимости от типа бочки различные факторы, такие как бондарная техника, возраст и срок сушки древесины, в дополнение к источнику дуба, различаются. Поэтому, хотя многие исследования показали, что существует связь между характеристиками бочек и параметрами продукта, чёткие зависимости идентифицируется нечасто. Будет предпринята попытка оценить эффект не по свойствам продукта, а по различию в свойствах/составе свежей древесины и древесины использованной бочки.

Изменение в свойствах древесины дуба

Различия между видами

Многие исследования, изучающие свойства древесины с точки зрения влияния на созревание, не считают нужным (или не могут) определить конкретный вид дуба, из которого сделана исследуемая древесина. Часто упоминается просто Американский или Европейский дуб. Несмотря на это, есть свидетельства того, что спектр свойств, по-видимому, варьирует между, по крайней мере, некоторыми видами. Исследований, в которых сравниваются наиболее важные виды: *Q. alba, Q. robur* и *Q. Petraea*, немного.

Azizol and Rashid (1981) утверждают, что для большинства видов лиственных пород существует схожая картина флуоресцентных фенольных соединений, и Salagoity-Auguste u dp. (1986) смогли разделить каштан и дуб по принципу соотношения галловой и эллаговой кислот. Kishimoto and Kitiamura (1973) использовали инфракрасные и ультрафиолетовые спектры поглощения различных экстрактивных веществ, чтобы поделить 13 видов Quercus (дуба) на четыре основные группы.

Точно так же Knops and Jensen (1980) обнаружили, что различия в содержании фенолов подтверждают морфологическое доказательство гибридизации трех видов красного дуба, в то время как Li and Hsaio (1973) описывают, как по содержанию фенола в листьях различают подвиды Американского дуба.

Хотя некоторые исследования не обнаружили органолептических различий между американскими и европейскими бочками (например, Aiken and Noble, 1984), есть много других, которые оценивали другие параметры, чтобы прийти к выводу, что между породами американского белого дуба (такие как как Q. alba) и европейских видов Q. robur и Q. petraea существуют четкие различия. Guymon и Crowell (1970) описали эти различия, и их результаты приведены в таблице 3.

Rous и Alderson (1983) также сообщили о различиях между бочками из французского и американского дуба, которые были изготовлены по одинаковой технологии одним и тем же бондарем. Были обнаружены и количественные различия, приведенные в таблице 4, и качественные различия (разница во вкусоароматике, обнаруженная в дистилляте)

Таблица 3: состав бренди, выдержанный в течение 72 месяцев в бочках из американского или европейского дуба

| Компонент | Новая стандартная бочка США | Новая французская Лимузенская бочка |
|-------------------|-----------------------------|--|
| Танины | 56 | 102 |
| Эфиры | 72 | 61 |
| Фурфурол | 4 | 1.4 |
| Общие экстрактивы | 176 | 232 |
| Цвет | 11 | 20 |

От Guymon and Crowell (1970).

Единицы - мг/100 мл; цвет - ед. относительно стандарта.

Таблица 4: Увеличение количества фенолов (миллиграмм-эквивалентов галловой кислоты/литр), произошедшее в вине после 13 месяцев выдержки в новых бочках из французского и американского дуба

| Экстрактив | Новая французская бочка | Новая американская бочка |
|---------------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| Фенолы, всего Нефлавоноидные | 231 | 56 |
| фенолы | 144 | 49 |

От Rous and Alderson (1983)

Quinn and Singleton (1985) также обнаружили, что количество эллаготанинов, экстрагированных из французского дуба, было выше, чем у американского дуба. Также было обнаружено изменение пропорций различных эллаготанинов. Puech (1984), как и Singleton (1974), обнаружили, что уровень танинов в американском дубе был ниже, чем в европейском дубе. Puech (1984) также обнаружил, что в американском дубе был выше уровень нетанидов (не дубильных экстрактивов).

Набета u dp. (1986) сравнили летучие компоненты сердцевины четырех видов дуба Q. robur, Q. mongolica, Q. dentata и Q. serrata и обнаружили, что Q. robur имеет самые низкие концентрации дубовых лактонов и фурфурола. Guymon and Crowell (1972) предположили, что в американском дубе содержится больше лактонов, чем в европейском. Набета u dp. (1986, 1987) сообщили, что Q. robur содержал в пять раз больше, чем американский дуб, самого распространенного фенола, лионирезинола. В другом сравнении между этими двумя типами было обнаружено, что американский дуб содержит более высокие концентрации и разнообразие летучих норисопреноидов, чем три типа французского дуба (Sefton u dp., 1990b; Sefton, 1991).

Сравнения между двумя европейскими видами, *Q. petraea* и *Q. robur*, дают менее очевидные результаты. Chatonnet (1991) сообщил, что средние уровни лактонов и эвгенола у *Q. petraea* в четыре раза выше, чем у *Q. robur*, делая из этого вывод, что древесина *Q. petraea* более ароматная. При этом Chatonnet (1991) указал, что фенольными экстрагируемыми веществами, особенно эллаготанинами более богат именно *Q. robur*. Тем не менее, Feuillet (1991) высказал сомнения в отношении достоверности исследований, поскольку они не проводят адекватного деления между видами, заменяя их географическим происхождением.

В нескольких исследованиях изучались различия в соответствующих физических свойствах, таких как проницаемость древесины. Сравнение между американскими и европейскими породами показывает, что американский дуб содержит больше тилоз и менее проницаем (Rickards, 1983). Были также сделаны различные сравнения физических свойств *Q. robur* и *Q. petraea*, включая исследование Keller (1987). Существует много наложений характеристик, и лишь некоторые свойства служат надежным ориентиром для различия между этими двумя видами. Действительно, как уже обсуждалось, все еще существует много противоречий по поводу существования и обилия гибридов и промежуточных форм между видами дуба.

Исследования указывают на внутривидовые различия в химических и физических свойствах древесины, но неясно, как это коррелирует с различиями между географическими расами, популяциями и экотипами. Важность экологических и генетических различий также остается неочевидной.

В ряде исследований сообщалось о географических различиях с точки зрения количества осадков в европейских (Burger, 1949; Liepe, 1993) и американских дубах (Kriebel, 1993). Kleinshmitt (1993) описал, как свойства древесины, включая плотность, связаны с количеством воды, содержащимся в почве (Jevley, 1972a, b: Nikolov *и др.* 1981). Исследования на пихте Лугласа описывают, что проницаемость древесины значительно снижается с высотой над уровнем моря (Polge, 1973), и возможно, эта зависимость касается и дубов. McDougal and Parks (1984) показали, что на двух участках на высотах 75 и 1140 м содержание фенолов в листьях Q. Rubra отличалось. Также часто сообщалось о влиянии темпов роста (например, Barzdajn, 1993; Gracan, 1993; Jensen, 1993). Географические различия часто оказываются сильнее, чем различия видов. Калинков и Шипчанов (1976), сравнивая анатомические свойства, такие как количество сосудов и плотность волокон Q. petraea и трех других видов дуба, обнаружили наибольшее различие между влаголюбивыми и засухоустойчивыми формами Q. petraea. Тем не менее, многие авторы сообщают о бОльшей экотипической изменчивости именно между между местными популяциями, чем между географическими или биологическими разновидностями. Baranski (1975) обнаружил, что вариативность нескольких параметров Q. Alba внугри региональной популяции была большей, чем между разными популяциями, и не нашёл никаких признаков наличия высокогорных подвидов этого вида. Kriebel (1993) также подчеркнул экотипическую изменчивость среди американских дубов, в то время как Kleinshmit (1993) и Jensen (1993) подчеркивают аналогичную картину вариативности свойств в популяциях европейского дуба.

Ряд исследований указывают на важность различных факторов окружающей среды, которые могут объяснять эти локальные различия. Feuillet (1991) резюмировал некоторые выводы Henry (1886, 1887, 1892 и 1896), которые заключались в том, что при прочих равных дубовая древесина была богаче танинами, когда деревья росли на известковых почвах или были изолированы и более открыты для солнечного света. Это согласуется с Маллетом (1946), который утверждал, что дубы, растущие при обильном солнечном свете дают бочки, в которых получается арманьяк лучшего качества. Keller (1987) исследовал морфологические вариации французского дуба и назвал скорость роста основной причиной различий между типами дуба. Он также описал, что некоторые дубы дают древесину низкой плотности, несмотря на быстрый рост, при этом в поздней древесине закладывается мало волокон. Этот эффект он считал обусловленным генетически.

Nepveu (1993) также подчеркивает генетическое происхождение свойств древесины и утверждает, что большое фенотипическое изменение не может быть объяснено исключительно изменением темпов роста или факторами окружающей среды. Исследования по наследованию различных свойств древесины дуба были обобщены в работах Savill and Kanowski (1993). В последней работе (Mosedale $u \partial p$. (в процессе подготовки) предполагается, что содержание танина в сердцевине находится под строгим генетическим контролем.

Многие авторы описывают очень высокий уровень генного разнообразия в пределах видов и популяций дуба с высокой степенью индивидуальности деревьев (Olson, 1975; Kremer and Petit, 1993; Muller-Stark *и др.* 1993). Однако Zanetto *и др.* (1993) утверждали, что сама структура генетической изменчивости отличается между разными регионами Европы. Kleinschmidt (1993) отметил, что долгая история использования и искусственная культивация дополнительно способствовали разнообразию, в дополнение к характеристикам жизненного цикла дубов, которые способствуют размножению популяций.

Исследования, посвященные тем свойствам, которые могут влиять на органолептику, часто дают неоднозначные результаты. Несмотря на заявления о том, что содержание танина в древесине с разной географией происхождения отличается сильнее, чем в разных видах дуба, и в традициях определения французского дуба в соответствии с его географическим происхождением, недавние сравнения между географическими типами бондарных пород дуба дали противоречивые результаты. Рuech (1984) сравнил экстрактивы различных типов европейского дуба с американским дубом (см. Таблицу 5), но из-за низкой повторяемости результатов исследование не может дать каких-либо явных свидетельств различия между географическими типами европейского дуба, хотя оно демонстрирует большие отличия в параметрах между отдельными деревьями. Миллер и др. (1992), сравнивая древесину Q. alba и Q. Robur из двух американских лесов обнаружили значительные различия между образцами по общему количеству фенолов и некоторых фенольных кислот. Тем не менее, различия между участками были не так важны, как различия между видами, вдобавок с каждого участка были отобраны только два дерева каждого вида.

Рuech (1984) обнаружил более низкие уровни кониферилового альдегида и синапальдегида во французском дубе, чем в американском, русском или болгарском дубах, в то время как в российском бренди отмечено более высокое содержание лактонов, чем во французских. Можно ожидать, что количество продуктов разложения лигнина не будет сильно зависеть от происхождения или вида дуба из-за того, что поставки обычно происходят из одного источника. Однако Puech and Sami (1990) предположили, что доля легко экстрагируемого лигнина, из которого происходят эти соединения, может варьировать в зависимости от происхождения.

Французский дуб из региона Лимузен и дуб из лесов центральной Франции (часто называемый дубом Тронсе или Алье) - два типа, наиболее часто демонстрирующие различие в органолептике. В большей степени, чем отсылки к другим породам дуба из определенного географического региона, эти два типа символизируют противоположность характеристик в отношении вида, лесоводства, местоположения и возраста лесов (Feuillat 1991; Pontlier 1991; Remy 1991; Giraud personal communication), Feuillat (1991) рассмотрел исследования свойств этих двух типов, и его выводы обобщены в таблице 6.

Таблица 5. Абсолютное и процентное содержание экстрагируемых танинов разных пород дерева.

| Вид дуба – Обшие танины | (мг/г древесины) – (| Среднее – Экстрагируемые | танины (% от общих) - среднее |
|-------------------------|----------------------|--------------------------|-------------------------------|
| | | | |

| Type of oak | Tannin content (mg/g wood) | Means | Extractable tannins (percentage of total) | Means |
|-------------|---------------------------------|-------|---|-------|
| Troncais | 84, 96, 135 | 105 | 62.4, 65.2, 63.7 | 64 |
| Limousin | 73, 89, 154 | 105 | 41, 66.1, 66.5 | 58 |
| Gascony | 80, 82, 105, 111, 120, 150, 153 | 114 | 47.4, 48.7, 54, 57.7, 58.3, 60.2, 60.7 | 55 |
| Bulgarian | 79 | | 49.9 | |
| Russian | 105 | | 55.5 | |
| American | 35 | | 35 | |

Derived from Puech (1984).

В итоге, имеются подтверждённые данные о различиях в свойствах древесины, влияющих на вкус и между крупными географическими регионами, и между локальными рощами/лесами. Однако существует большая неопределенность в отношении характера, степени и причин этих различий.

Изменения в деревьях

Разница в свойствах в пределах одного дерева часто игнорируется, и все же известно, что она может быть значительной. Многие авторы (например, Peng u ∂p ., 1991) утверждают, что концентрации растворимых и нерастворимых эллаготанинов в направлении от периферии сердцевины к центру, уменьшались и увеличивались соответственно. Результаты подтверждают более ранние исследования по распределению танинов Schultz (1959) и Henry (1886, 1887, 1892, 1896). Считается, что танины медленно окисляются и полимеризуются в процессе старения сердцевины, тем самым становясь менее растворимыми. Подобные реакции могут также влиять на уровни других экстрактивов, но помимо простых сравнений заболони и сердцевины, было проведено мало исследований — например, Maga (1989a), который сообщил, что содержание дубовых лактонов были в сердцевине выше, чем в заболони.

Скорость роста дерева меняется с возрастом, и, следовательно, свойства, которые зависят от ширины кольца, также будут различаться. Степень отличия будет зависеть от стабильности роста и может варьировать не только между годичными кольцами, но также и внутри самих колец, если радиальный рост является асимметричным. Вдобавок, любая прямая зависимость между шириной кольца и количеством фенолов будет осложняться фенольными отложениями, формирующимися через 10–15 лет после образования годичного кольца. Singeton (1974) описал, что из опилок ранней древесины извлекается большее количество фенольных соединений, чем из опилок поздней древесины. Эти результаты предполагают, что медленно растущий дуб будет содержать более высокие концентрации танинов из-за более высокой доли ранней древесины. Можно также ожидать, что из-за медленного роста дуб должен быть более проницаемым (и, следовательно, высвобождать больше экстрактивных веществ), так как плотность ранней древесины намного ниже, из-за больших сосудов. Singleton предположил, что скорость роста может объяснять более низкую экстрактивность и меньшую склонность к протечке бочек из американского дуба, поскольку они растут быстрее, чем европейский дуб.

Таблица 6. Краткие итоги исследований свойств Лимузенского дуба и дуба Алье

| Характеристика | Лимузенский дуб | дуб Тронсе или Алье |
|---|---|---|
| Климат | Влажный, много дождей. | Более сухой климат |
| Лесоводство | И рощи, и густые возрастные леса. | Высокий лес - с большей плотностью деревьев, чем Лимузен. |
| Возраст используемых | 00.100 | |
| деревьев | 90-120 лет | 200-250 лет |
| Вид | В основном Quercus Robur | В основном Quercus Petraea |
| Физические свойства | | |
| Зернистость | Крупнозернистый/рыхлый | Мелкозернистый/плотный |
| Ширина кольца | 2,5-5 мм | 1-2 мм |
| Количество линий | 2+ | |
| крупных судов | | 1-2 |
| Размер крупных сосудов | Больше | Меньше |
| % открытых сосудов Количество и размер | Больше (меньше тилозы) | Меньше (больше тилозы) |
| сердцевинных лучей | Одинаково | Одинаково |
| % волокон | Равно или больше | Равно или меньше |
| Цвет дерева | желтый | Розовый/тёмно-розовый |
| Герметичность бочки | Меньшая: возможно из-за меньшего количества тилозы в больших сосудах. | Большая |
| Водопроницаемость | Выше | Ниже |
| Экстрактивность бочки | Большой обмен с дист. | Меньше |
| Химические свойства | | |
| Всего экстрактивных | | |
| веществ | 140 мг/г древесины | 90 мг/г древесины |
| Полифенолы (D280) | 30 | 22 |
| % танинов | 10 | 6 |
| Эллаготанины | 15,5 мг/г древесины | 7,8 мг/г древесины |
| Цвет экстракта | Желтый | Розовый |
| Лактоны | 17 мг/г дерева | 77 мг/г дерева |
| Фенолы | Больше | Меньше |
| Ароматика | Меньшая | Большая |
| | Менее выразительный и не такой | |
| Аромат | сложный | Более богатый, более интенсивный |
| Вкус | Вяжущий | Приятный, полный |
| Примечания по | Используется для коньяка и | Используется для вина, так как |
| использованию | о-де-ви, из-за быстро экстрагируемых танинов. | экстрактивы высвобождаются медленнее, и, следовательно, более |
| | | легко контролируются. |

Однако от ширины кольца зависят многие свойства древесины, такие как плотность и усадка, и они в большей различаются между разными деревьями, чем в пределах одного дерева. Zhang $u \, \partial p$. (1993) описывают, как соотношение между плотностью древесины и шириной кольца может варьировать между различными деревьями.

Краткие итоги вариативности свойств дуба

Имеются данные о вариативности в свойствах, влияющих на созревание виски как между видами дуба, так и внутри каждого вида. Менее определенными являются причины такой вариативности, а также её степень, будь то вариативность между видами, географическим происхождением или отдельными деревьями. Тем не менее, имеется достаточно доказательств, чтобы сделать вывод, что виды американского дуба по химическим и, возможно, анатомическим свойствам отличаются от европейских видов, *Q. robur* и *Q. petraea*

Feuillat (1991) при изучении ряда свойств французского дуба пришел к выводу, что любое географическое влияние как на физические, так и на химические факторы обусловлено, прежде всего, различиями между видами. Поэтому *Q. robur* из региона Сен-Пале был больше похож на *Q. robur* из Лимузена, чем на *Q. реtraea* из того же региона. Значительные различия, часто приписываемые лимузенскому дубу по сравнению с дубом Алье, могут быть связаны главным образом с тем, что в Лимузене наиболее распространен *Q. robur*, а в регионе Алье доминирует *Q. реtraea*. Однако это, в свою очередь, не очень удовлетворительное заключение, учитывая сложность идентификации видов и гибридизацию, которая происходит между двумя основными европейскими видами. Разумно сделать вывод, что существуют различия в происхождении, но степень их генетической или экологической детерминации остается неопределенной. Кроме того, следует помнить, что почти во всех исследованиях подчеркивается бОльшая степень различия между деревьями в пределах одной и той же популяции, чем между популяциями.

Изменение свойств древесины в бочках

Среди различных факторов, которые могут изменить содержание экстрактивов в древесине в промежуток между ее рубкой и началом использованием бочки, здесь обсуждаются только те, которые считаются наиболее важными. Некоторые из основных эффектов сведены в таблицу 7.

Выбор дерева

Выбор материала изготовления бочки накладывает ряд ограничений на древесину, используемую для выдержки виски. Обычно используется дуб диаметром на уровне груди не менее 35 см (Keller, 1987). Используется только сердцевина дуба, что обычно объясняется образованием тилозы и отложением экстрактивных веществ, которые снижают проницаемость древесины и обеспечивают отсутствие протечек. Древесина должна быть высококачественная, без дефектов, таких как сучки, повреждённые морозом или грибком участки. Деревья со спиральной зернистостью считаются менее подходящими, так как направление сосудов не будет совпадать с продольным направлением клёпки. Бондари могут озвучивать и другие предпочтения, чтобы уменьшить количество операций с древесиной. Однако они настолько разнятся, что Alexander (1972) при общении с различным американскими бондарями не нашел общих рекомендаций. При выборе только высококачественной древесины с подходящими характеристиками ограничения накладываются только на диапазон вариативности свойств, влияющих на вкусоароматику.

Производство клёпки и бочек

Часто упоминается, в частности, европейскими бондарями, что колотый дуб предпочтительнее, чем распиленный. Причина этого заключаются в том, что пиленая клёпка даёт «странный запах» (Castelli and Peynaud, 1990) или что колотая клёпка помогает предотвратить протечки из готовой бочки, обеспечивая правильное расположение сосудов вдоль древесины (Edlin, 1973). Хотя последнее утверждение не небезосновательно, всё же американские бондари могут производить герметичные бочки без использования колотой клёпки. Распил клёпки имеет дополнительное преимущество, заключающееся в меньшем количестве отходов (Williams, 1983b), также этот процесс легче механизировать Кроме того, тот факт, что

португальские бондари производят бочки из пиленой клёпки лимузенского дуба, исключает возможность того, что колка клёпки является обязательной для *Q. robur* (как и для *Q. Alba*).

Радиальный распил, при котором сердцевинные лучи проходят горизонтально поперек, а сосуды продольно вдоль клёпки (см. Рис. 1), является обычной бондарной практикой. Часто утверждается, что это уменьшает вероятность протечки, ограничивая движение жидкости направлениями вдоль сердцевинных лучей и поперёк в плоскости, но не насквозь, через клёпку. Тем не менее, Howard (неопубликовано) сообщил, что радиальный распил также уменьшает степень деформации и вероятность раскалывания древесины вдоль лучей.

Наконец, следует отметить, что готовая бочка объемом 190 литров обычно содержит около 31 элемента, включая клёпки и донца. Все они могут быть сделаны из разных деревьев или даже деревьев из разных регионов, и поэтому отличие в эффекте между бочками, скорее всего, меньше, чем если бы каждая бочка была сделана из отдельного дерева.

Сушка древесины

Часто говорят, что сушка древесины влияет как на структурную целостность древесины, так и на вкусоароматику, передаваемую бочкой. Glaetzer (1991) утверждает, что это самый важный фактор в выборе дуба для выдержки вина. Традиционный европейский метод сушки заключается в выдержке на открытом воздухе, до снижения влажности клёпки примерно до 15 процентов требуется около 3 лет (Remy, 1991; Pontallier, 1992; Giraud). Требуемое время варьирует в зависимости от климата и, как сообщается, в США занимает всего 9 месяцев. Сушка на открытом воздухе была выбрана из-за проблем, связанных с сушкой древесины дуба в печи. Бочки, изготовленные из дерева, выдержанного слишком быстро, подвержены хрупкости или образованию зазоров в швах (Panshin *и др.* 1962). В настоящее время более точный контроль сушки в печи позволяет успешно сушить древесину, и, хотя структурные дефекты и изменение цвета могут по-прежнему создавать проблемы (Charrier, 1992), скорость сушки в печи имеет главное преимущество, заключающееся в том, что бондарь может сократить время подготовки и более оперативно реагировать на изменения спроса. Процесс обычно включает в себя хранение посохов в вентилируемой сушильной камере при 40-60°C (Pontallier, 1992).

Многие виноделы по-прежнему отдают предпочтение древесине, высушеной на воздухе, при этом часто утверждается, что получаемый аромат будет более тонким и сложным, чем в бочке из дуба, высушенного в печи. Исследования, сравнивающие результаты сушки древесины на воздухе и в печи, дают противоречивые результаты. В то время как некоторые не обнаруживают существенных различий (Wilker and Gallander, 1989), другие исследования утверждают, что они есть. Pontallier *и др.* (1982) обнаружили, что сушка на воздухе дуба Алье привела к более низкому, чем при сушке в печи уровню экстракции в вино фенольных кислот. Органолептическое сравнение выдержанных в дубе вин также показало, что высушенная на воздухе древесина придает более сильный «ванильный» характер, чем «травяные и пыльные» высушеные в печи бочки.

Многие недавние исследования показали, что влияние сушки на вкус зависит от методики и условий. Сефтон $u \partial p$.(1990b) подтвердили важность условий сушки на воздухе, сообщив, что в дубе, высушенном во Франции, содержание дубовых лактонов снизилось, но в том же дубе, высушенном в Австралии, оно осталось неизменным. Различия в содержании других летучих соединений также, повидимому, зависят от условий сушки. Поэтому они пришли к выводу, что, хотя причины такой разницы неизвестны, но климатические параметры, такие как влажность и температура, могут оказывать существенное влияние. В ряде исследований указывается, что наиболее важным фактором при сушке, влияющим на содержание экстрактивных веществ, является возраст древесины в момент вырубки. Согласно Мада (1989а), во время старения дерева происходит значительное снижение концентрации или деградация, особенно ненасыщенных соединений, жиров и жирных кислот. Он также сообщил, что концентрация дубовых лактонов за 6 лет сушки американского дуба на воздухе под навесом, увеличилась в пять раз. Sefton (1991) отметил, что в дубе, который сушили в течение 2 лет, концентрация ванилина выросла в 2 раза по сравнению с только срубленной древесиной, в то время как количество эвгенола уменьшилось. Снижение содержания танинов во время сушки на воздухе было зарегистрировано еще в (nosa) прошлом веке (Jolyet, 1892). Для объяснения этого явления были предложены два варианта: ферментативная активность, вызывающая конденсацию и полимеризацию танинов, или вымывание растворимых танинов дождевой водой во время сушки (Wilker and Gallander, 1989). Pontallier (1992) предположил, что реакции гидролиза и

окисления, вызванные ферментами, содержащимися в древесине или выделяемыми микроорганизмами, которые развиваются в древесине во время сушки на воздухе, вызывают конденсацию и полимеризацию танинов. Тем не менее, Peng и др.(1991) предполагают, что снижение содержания растворимых танинов, скорее всего, связано с неферментативными реакциями окисления в сердцевине дерева, вызывающими снижение растворимости танинов. Эти изменения при сушке в печи будут происходить в меньшей степени, так как процесс занимает меньше времени. Это объясняет отсутствие значительных различий, обнаруженных Wilker and Gallander (1989) между древесиной, высушенной в воздухе, и высушенной в печи, поскольку высушенный в печи дуб хранился еще 2 года, параллельно с воздушной сушкой второго образца. Эти исследования показывают, что воздушная сушка вызывает уменьшение количества растворимых танинов, что, возможно, полезно для многих вин, но может быть нежелательно для выдержанных дистиллятов, таких, как виски.

В итоге, важную роль в формировании аромата играют возраст деревьев в момент вырубки и условия сушки древесины. Кроме того, древесина разных видов дуба, по-видимому, реагирует на сушку по-разному (Sefton, 1991). Это согласуется с Skurriken $u \partial p$. (1970), которые, оценивая качество древесины болгарского и российского дуба на возможность использования для выдержки коньяка, сообщили, что на качество коньяка влияли как происхождение, так и сушка. Древесина, признанная наиболее подходящей для созревания коньяка, хранилась 17 лет до того, как была пущена на производство бочки.

Обжиг и прожарка бочек

(здесь используются два термина — "charring" (обжиг) и "toasting" (прожарка). Первый — это воздействие открытого пламени, приводящее к обугливанию древесины. Второй — более мягкое температурное воздействие, приводящее к термическому разложению гемицеллюлозы и лигнина, но не разрушающее и не обугливающее древесину — прим. Тітту)

Обжиг новых бочек применяется американскими бондарями для производства бурбона, а также в качестве средства реювенации (омоложения) использованных вискарных бочек. Прожарка (bousinage) происходит во время термических процессов (например, при сгибании клёпки), но часто продолжается дольше времени, необходимого для этой цели. John (1991) утверждает, что медленный постоянный прогрев предпочтительнее для винных бочек, но продолжительность нагревания может варьировать от 20 до 60 минут, причем многие бондари предлагают своим клиентам различные степени прожарки. Однако прожарка бочек, как правило, является полностью эмпирическим процессом, и поэтому нет объективного ранжирования её степени между разными бондарями.

Обжиг бочек резко меняет содержание летучих веществ в древесине дуба и повышает уровень многих экстрактивов. Аромат, полученный при обжиге, долгое время считался благоприятным при созревании виски, как показали недавние исследования (Clyne *u др.* 1993). Многие исследования (Baldwin *u др.*, 1967; Singleton, 1974; Marsal and Sarre, 1987; Sarni *u др.*, 1990; Clyne *u др.*, 1993) показали, что в спиртах, выдержанных в обожжённых бочках, концентрации фуранов и продуктов разложения лигнина выше. Мада (1989а) предположил, что при термическом окислении липидов образуются лактоны. Согласно работе Ford and Done (1991), обжиг древесины значительно уменьшает или вообще убирает из экстрактивной части состава древесины эллаготанины. Другой зафиксированный эффект (Paterson and Piggott, 1989) заключается в том, что обжиг образует слой активного угля, который может удалять нежелательные примеси. Восстановление (реювенация) использованных бочек путем повторного обжига увеличивает количество красителей, нерастворимых веществ, предельных кислот, танинов и ароматических альдегидов, которые могут быть экстрагированы, увеличивая срок жизни бочки. Однако те же уровни, что и в новой бочке, никогда не будут достигнуты, и истощение наступит снова.

О подобных эффектах сообщают исследования прожарки, несмотря на то, что некоторые полученные результаты противоречивы. Chatonnet $u \partial p$. (1990) обнаружили, что, хотя прожарка повышает концентрацию продуктов разложения лигнина и фурановых производных, она снижает концентрацию полифенолов и лактонов. Marsal and Sarre (1987) в дополнение к увеличению концентрации фурановых производных, фурфурола и 5-гидроксиметилфурфурола, также отметили снижение концентрации дубовых лактонов, экстрагированных из прожаренной древесины. Maarse and van der Berg (1990) описали, как предварительная термическая обработка древесины снижает концентрацию танинов, снижая горечь во вкусе.

Также был исследован эффект различной степени обжига и прожарки. Нисимура $u \partial p$. (1983) обнаружили, что, хотя количество ароматических альдегидов, извлекаемых из термически обработанной древесины, увеличивается с температурой, их количество уменьшается, когда прожарка переходит в обжиг, хотя он всё равно остаётся выше, чем в необработанной древесине. Chatonnet $u \partial p$. (1989) также обнаружили, что максимальные концентрации фенольных альдегидов имели место при средних и высоких степенях прожарки, а при очень сильной прожарке снижалась «ванильность» в аромате, предположительно из-за превращения альдегидов в соответствующие им кислоты. Несмотря на то, что эффект прожарки варьировал между разными видами дуба, во всех случаях большая прожарка дуба Алье уменьшала содержание общих ароматических соединений по сравнению с лимузенским дубом, где их содержание увеличивалось, в то время как танинность уменьшалась. Sarni *и др.* (1990) обнаружили, что усиление нагрева приводит к снижению уровня эллаготанинов и соответствующему увеличению количества эллаговой кислоты. Их результаты, описывающие влияние повышения температуры на лигнин, свидетельствуют о прогрессивном образовании различных продуктов термической деградации лигнина. Начиная с температуры 120°C, начинают образовываться альдегиды, вслед за этим при температурах выше 165°C происходит увеличение содержания кислот. При более высоких температурах начинает происходить термическое разложение в зависимости от состава мономеров, из которых состоят соединения, причем сначала идут гваяколы, позднее сирингол (сиреневый альдегид) разлагается с образованием гваякола, диметоксифенолов, крезолов и других соединений фенольного типа, характерных для жженой древесины. Такие спиртные напитки, как виски, созревшие в бочках, подвергнутых прямому обжигу, содержали более высокое содержание сирингола по сравнению с гваяколом, а также содержали типичные продукты пиролиза. Содержание лигнанов (в частности лиорезинола) при нагреве осталось неизменным.

При рассмотрении влияния прожарки или обжига рассматриваются два различных эффекта. Во-первых, влияние температуры на химический состав древесины, степень такого воздействия будет уменьшаться от поверхности до центра клёпки, тем самым обеспечивая комплексный эффект воздействия на бочку. Вовторых, при высокой степени прожарки и во время обжига будет происходить физическая деградация древесины, что может способствовать увеличению проникновения дистиллята в клёпку.

Таким образом, нагрев древесины увеличивает концентрацию продуктов разложения лигнина, альдегидов, кислот, фурановых производных и многих других летучих веществ; влияние различных температур варьирует в зависимости от молекулярной структуры. При высокой степени прожарки или обжига будут образовываться продукты термического разложения древесины. Фенольные соединения могут окисляться или гидролизоваться, уменьшая количество растворимых танинов, особенно эллаготанинов. Воздействие на дубовые лактоны неоднозначно, поскольку, хотя некоторые исследования предполагают, что обжиг новой бочки увеличивает их содержание, исследования о прожарке и реювенации бочек повторным обжигом показывают, что увеличение их концентрации невелико. Физическая деградация древесины при обжиге может быть причиной увеличения экстрактивности многих компонентов, особенно когда обжиг используется для восстановления истощённых бочек.

Другие эффекты

Разные воздействия могут по разному влиять на свойства древесины. Для сгибания клёпки могут применяться другие методы, кроме обжарки бочек в печи - особенно в Америке, где клёпка предварительно в течение 10-15 минут нагревается паром (John, 1991). Это может повлиять на свойства бочки иначе, чем прожарка. В Венгрии практикуется погружение клёпки в горячую воду, в результате чего, как утверждается, получаются менее жгучие танины и более лёгкая/тонкая экстракция вкусоароматических веществ в вино (Degaris, 1991). Вероятно, обработка приводит к уменьшению сожержания некоторых водорастворимых экстрактивных веществ, в частности, танинов. Подобный эффект может быть вызван процедурой проверки герметичности готовой бочки путем частичного заполнения под давлением горячей водой или стерилизационной обработкой, которая часто выполняется владельцами бочек.

Предыдущее использование и восстановление бочек

Принято считать, что содержание экстрактивных веществ в бочке снижается при повторном использовании и что это снижение сильно влияет на качество и скорость созревания (Puech and Visockis, 1986). Снижение ресурса бочек привело к принятию различных методов восстановления. Наиболее распространенный, связанный с повторным обжигом бочек, уже обсуждался. Другим часто используемым методом является выскабливание внутренностей бочки, удаление верхнего слоя внутренней поверхности бочки, возможно, в

сочетании с повторным обжигом. Исследование с помощью электронной микроскопии внутренней и наружной поверхностей дубовой клёпки, использовавшейся для созревания арманьяка в течение предыдущих 80 лет (Puech, 1984), показало, что процесс созревания визуально не изменил структуру древесины. Кроме того, содержание экстрактивных веществ было снижено только в слое глубиной приблизительно 9 мм. Эта глубина типична для глубины проникновения спирта в клёпку, легко наблюдаемой в использованных бочках. Это подтверждает эффективность соскоба как метода восстановления бочки, поскольку он открывает для доступа дистиллята свежую, не экстрагировавшую древесину. Однако восстановление может ослабить бочку, и не может повторяться часто.

В явном противоречии с негативными последствиями повторного использования, использование бочек из-под некоторых алкогольных напитков, таких как херес, часто считается полезным для поздних этапов созревания виски. Состав экстрактивных веществ в таких использованных бочках отличается от новых отсутствием некоторых экстрактивных веществ (экстракция в предыдущий напиток, побывавший в бочке_, но предыдущее содержимое может также вызвать прямое или косвенное образование новых соединений в древесине, которые затем могут быть доступны для последующей экстракции во время выдержки виски. Однако не существует убедительных опубликованных доказательств того, что вкус и цвет виски улучшаются при выдержке в бочке из-под хереса.

Несмотря на то, что существуют сомнения в положительных эффектах от использования хересных бочек, были предприняты попытки искусственно смоделировать выдержку в хересной бочке. Воздействие вина на бочку предполагает, что древесина под давлением впитывает очень сладкий темный херес. Влияние этого процесса на состав древесины бочек включает увеличение общего количества эфиров, веществ, придающих цвет и сахаров, но это не выглядит как важное с точки зрения органолептики изменение (Philp, 1989a). Попытки имитировать истинный вкус хересной бочки включают процессы, включающие обработку вином, паром и аммиаком. Метод подразумевает комбинированный процесс восстановления и обработки хересом: очистку внутренней поверхности бочек из европейского дуба, заполнение их хересом и последующий процесс проникновения хереса в древесину (Philp, 1989b).

Другие виды обработки древесины

Были проведены эксперименты с различными видами обработки древесины, в основном с целью увеличения скорости созревания различных алкогольных напитков. Litchev(1989) описывал, как обработка древесины кислородом под давлением при высокой температуре увеличивает скорость созревания вина. Maga (1989b) также описывает ряд методов воздействия, включая ультразвук, который, как утверждается, увеличивает экстракцию лигнина и аминокислот, в то время как нагрев бренди в бочке в сочетании с воздействием ультразвука, по-видимому, сокращает время созревания с 3 лет до 3 месяцев. И ультрафиолетовое излучение, и гамма-излучение также были названы факторами, улучшающими созревание.

Условия экстракции и созревания

Результаты созревания и экстракции могут варьировать в зависимости от условий, при этом на процесс влияет множество факторов. По этой причине нужно быть осторожным при сравнении различных исследований и при интерпретации их значимости для процесса созревания. Условия созревания могут влиять как на прямую экстракцию соединений, так и на последующие химические реакции .

Температура

Маловероятно, что с точки зрения созревания существует какая-либо оптимальная температура, так как влияние каждого из компонентов на органолептику будет различным (Reazin, 1983). Было обнаружено (Reazin, 1983; Nykanen, 1986), что экстракция и образование вкусоароматических примесей при 30 ° С происходит быстрее, чем при 20 ° С. Наибольший рост концентрации был замечен у ацетальдегида и предельных кислот, в то время как концентрации лактонов и фурфурола не изменились. Philp (1989а) резюмировал предыдущие исследования, которые продемонстрировали, что на содержание нелетучих компонентов и групп компонентов существенное влияние оказывает температура и, в меньшей степени,

влажность. Выдержка виски обычно происходит при относительно низких температурах, которые объясняются, в основном, более низкой скоростью испарения из бочки.

Экстракционный растворитель и спиртуозность дистиллята

В большинстве исследований для экстракции соединений из древесины используется смесь этанол-вода или спирт-сырец. Nykanen *и др.* (1985) обнаружили, что максимальная экстракция достигается при концентрации спирта около 60%. Однако Maga (1989a) обнаружил, что максимальное извлечение лактонов происходило при 40%, в то время как Puech (1984) обнаружил, что оптимальная скорость экстракции танинов и лигнина в арманьяке происходит при 55%. Вполне вероятно, что аналогичные оптимумы могут быть найдены и для других видов экстрактивов. Если содержание алкоголя выше 60%, то было установлено, что скорость экстракции красителей, нерастворимых веществ, танинов и летучих кислот снижается. Ряд авторов подчеркивали влияние, которое спиртуозность дистиллята может оказывать на скорость его созревания (например, Baldwin и др. 1967; Baldwin and Andreasen, 1974; Sharp, 1983). Причина этого заключается в том, что, хотя для гидролитических реакций, таких как расщепление полимеров, требуется вода, растворимость продуктов разложения улучшается с увеличением концентрации спирта. Поэтому самая высокая скорость экстракции будет иметь место при концентрации, когда эти два процесса оптимально сбалансированы.

Мада (1989а) обнаружил, что pH раствора экстрактивов влияет на процент лактона, извлекаемого из древесины раствором спирта. Peng u ∂p . (1991) предположили, что экстракция растворимых в воде компонентов будет более эффективна при более высоких уровнях pH. Экстрактивы сами влияют на pH раствора, причем для реакции пиролиза древесины характерно подкисление среды (Sami u ∂p ., 1990). Мада (1989b) описал, как при созревании вина в бочках снижается pH, и это, в свою очередь, может влиять на образование многих соединений.

Содержание и доступность кислорода

Окислительные реакции активно изучались в контексте брожения и созревания вина (Singleton, 1987). При созревании вина предпочтительным является медленное окисление, и изменение скорости окисления в дубовой бочке со временем является одним из важнейших параметров, поскольку это приводит к более сложной смеси продуктов окисления, чем при постоянной скорости окисления. Sefton (1991), обсуждая созревание вина, утверждал, что контролируемое окисление приводит к меньшей терпкости (возможно, изза окисления танинов), улучшает цвет и повышает стабильность.

Chatonnet (1991) обнаружил, что старые бочки теряют свои окислительные свойства, возможно, из-за потери гидролизуемых танинов, которые могут действовать как катализаторы для многих окислительных реакций во время созревания. Ионы металлов, таких как медь, также считаются катализаторами окисления.

Экстракция из древесины дуба водно-спиртовыми растворами с различной концентрацией растворённого кислорода показала, что более высокое содержание кислорода приводит к более высоким концентрациям продуктов разложения лигнина, таких как ванилин и сиреневый альдегид, в то время как большее количество синапальдегида образуется, когда вещества экстрагируются раствором с небольшим количеством кислорода. (Maarse and van der Berg, 1989). Также в экстрактах с высоким содержанием растворённого кислорода было обнаружено более высокое содержание эвгенола и фурфурола. Однако, несмотря на более низкое содержание большинства продуктов разложения лигнина, экстракты, полученные с небольшим количеством кислорода, имели более гармоничный, более похожий на коньяк и менее терпкий вкус.

Признак важности кислорода в созревании виски состоит в том, что, если бочка будет обернута в пленку, непроницаемую для воздуха, изменения вкуса не произойдет (личное сообщение Jago). Однако, хотя наиболее вероятной причиной этого результата является исключение кислородного обмена, также причиной могло являться прекращение испарения сквозь клёпку или уменьшение проникновения дистиллята в клёпку бочки.

Влажность

Утверждается, что влажность влияет на скорость окисления и, в частности, испарение (Castelli and Peynaud, 1990). Guymon и Crowell (1970) описали, как влажность влияет на финишную спиртуозность при выдержке бренди. Низкая влажность приводит к увеличению содержания алкоголя из-за того, что скорость испарения воды выше, чем у спирта. В условиях высокой влажности спиртуозность уменьшается, так как испаряется больше спирта, чем воды (испарение спирта не зависит от влажности). Эта разница в испарении может привести к дальнейшим изменениям в процессе выдержки, из-за изменений в спиртуозности зреющего дистиллята.

Методики изучения

Ограничения предыдущих исследований

Сложность в обобщении исследований эффектов влияния дуба на созревание алкогольных напитков отражает широкий круг дисциплин и предметов, которые оно затрагивает, а также многочисленные подходы и мотивы, стоящие за проведенными исследованиями. Одной из основных целей этого обзора было объединение различных аспектов различных исследований, имеющих отношение к теме. Из-за различных коммерческих интересов возникает дополнительные проблемы - от бондарных предприятий, которые не делают ничего для того, чтобы препятствовать различным слухам и заявлениям о пользе обработки бочек или типов древесины, до производителей алкогольной продукции, которые, желая поддерживать мистическую ауру вокруг процесса созревания, финансово заинтересованы в любом знании, которое позволит лучше контролировать вкусоароматику или ускорить время созревания.

Поэтому неудивительно, что во многих исследованиях, посвященных процессу созревания виски, часто наблюдается заметная неясность. Каждое исследование сосредотачивается на одном факторе, который может влиять на процесс созревания, в то же время зачастую не в состоянии адекватно контролировать изменение других факторов. Исследователи влияния обжига часто сравнивают обожжённые и не обожжённые бочки без понимания прошлого использования и происхождения этих бочек. Что касается, в частности, происхождения дерева, идущего на бочки, то часто даже не делается попыток определить биологический вид дуба, не говоря уже о географическом происхождении. Еще меньше внимания обычно уделяется возрасту древесины, её обработке и сушке. Например, исследователи содержания лактонов в разных породах дуба не смогли однозначно подтвердить, что сравнивалась древесина деревьев одного возраста, несмотря на то, что было известно, что содержание лактонов сильно зависит от возраста дерева, причём как от возраста дерева при рубке, так и от срока, который прошёл с момента рубки до момента исследования.

Еще одна особенность, которая часто игнорируется, но всегда является проблемой при сравнении различных исследований, - это метод экстракции. Многие исследования связаны с извлечением соединений из древесины либо белым дистиллятом (который может варьировать по своему составу), либо с использованием спирто-водяных смесей или других растворителей. Как растворитель, так и условия, при которых происходит экстракция, влияют на конечный состав экстракта.

Также частой проблемой во многих исследованиях, особенно при сравнении различных источников древесины дуба, является отсутствие репликации, как пишут Puech (1984) и Miller и др. (1992). Практические ограничения часто делают невозможной высокую степень репликации (метод выборки и количество образцов, дающее удовлетворительную статистическую точность для эксперимента – прим. Тітту)

Бросается в глаза недостаток планирования в различных подходах, при этом не было проведено достаточно «черновой» работы, которая позволила бы на практике адекватно интерпретировать многие результаты в отношении их значимости для процесса созревания. Наконец, работы по проверке различных гипотез часто подменялись просто сравнительным анализом или попытками найти связь между различными факторами. Хотя эти исследования и дают возможные объяснения и гипотезы, но, по-видимому, попыток пойти дальше предварительных тестов сделано не было.

Приоритеты для будущих исследований

Химический состав и органолептика виски.

Если необходимо провести несложные исследования по сравнению различных условий выдержки или типов древесины, необходимо знать, какие именно свойства влияют на созревание виски. На сегодняшний день в виски идентифицирован широкий спектр вкусоароматических примесей, но мало что известно об их важности относительно друг друга или об особенностях их влияния на вкус виски. Большая часть знаний об этих примесях основана на сравнении их концентраций с определенными для них порогами восприятия или на изучении вариаций их содержания в различных виски и при различных условиях созревания. Однако, как было подчеркнуто Maga (1985), для определения того, участвует ли примесь в формировании органолептического профиля, нельзя базироваться на пороге восприятия индивидуального компонента, поскольку из-за взаимодействия между соединениями порог их восприятия может меняться. Кроме того, хотя сравнительный анализ различных видов виски может дать указания относительно того, какие примеси вовлечены в первую очередь, больше пользы от таких исследований было бы, если бы важность этих примесей с точки зрения влияния на органолептику была определена заранее.

Как утверждают многочисленные авторы (например, Paterson and Piggott, 1989; Swan and Howie, 1985; Маагѕе and van der Berg, 1989), в настоящее время проблема заключается в том, чтобы связать примеси со следовыми концентрациями с данными сенсорного восприятия вкуса и аромата. В идеале, для выявления важных вкусоароматических примесей, необходимы исследования, которые изучают изменение химического состава в зависимости от градиента конкретного аромата. Это должна быть выборка идентифицированных вкусоароматических характеристик, которые могут быть определены как присутствующие с различным уровнем интенсивности в разных виски. Методы многомерного анализа могут быть использованы для определения химических характеристик виски, соответствующих выбранному вкусоароматическому характеру. До тех пор, пока объём выборки достаточно велик, такие методы не требуют постоянства состава других вкусоароматических примесей. Основным ограничением является субъективная природа измерений и то, является ли выбранный вкусоароматический параметр следствием наличия химической примеси. Однако такие трудности являются общими для всех научных попыток изучения вкуса и были подробно описаны многими авторами (например, Piggott, 1988; Burgard and Kuznicki, 1990; Lyon *и др.*, 1992).

Происхождение вкусоароматических примесей

После того, как важные вкусоароматические примеси будут определены, следующим шагом будет являться идентификация тех соединений, которые или напрямую происходят из древесины бочки или генерируются при её участии. В этом могут помочь предыдущие исследования, а также имеющиеся знания в отношении химии древесины и процессов созревания. Конечная цель состоит в том, чтобы проследить происхождение требуемых вкусоароматических примесей в обратном порядке, через ряд факторов, которые могли повлиять на их появление в виски. Сначала могут быть изучены условия окружающей среды в процессе выдержки и то, как они влияют на концентрацию примесей. Затем, прежде чем проводить сравнение типов и географического происхождения древесины, нужно сравнить результат различных процедур обработки/подготовки древесины для бочки. Преимущество такой очерёдности состоит в том, чтобы сначала сосредоточиться на тех факторах, которые наиболее легко контролируются производителями виски, прежде чем учитывать факторы, которые контролировать сложнее.

Во многих исследованиях, которые дали наиболее интересные и применимые результаты, сравнивались количества производных древесины, обнаруженных в виски, выдержанных в разных условиях или с использованием разных типов бочек (например, Baldwin $u \partial p$., 1967; Guymon and Crowell, 1970), Хотя актуальность таких исследований велика, они страдают от ряда ограничений. Наиболее очевидными ограничениями их использования являются большой промежуток времени и ресурсы, необходимые для проведения такого сравнения. Также часто трудно контролировать различные факторы, которые могут влиять на свойства бочки. Для проведения более точного сравнения требуется более быстрый метод определения влияния древесины на созревание виски.

Для определения происхождения вкусоароматических примесей будут полезны две разные разработки . Во-первых, нужна простая модельная система, позволяющая моделировать созревание виски в

контролируемых условиях окружающей среды. Такая система позволила бы контролировать температуру и доступность кислорода во время хранения стандартного невыдержанного дистиллята с добавлением отдельных компонентов или смесей экстрактивов дуба в известных концентрациях. Это позволило бы тщательно контролировать исследования развития состава примесей в процессе выдержки виски в различных условиях. Коммерческий дубовый экстракт уже доступен, и существуют способы выделения и очистки многих компонентов древесины, которые, как считается, влияют на вкус.

Вторая необходимая разработка - стандартизация методов измерения свойств древесины, чтобы позволить проводить более качественное сравнение между различными способами предобработки бочек или разными видами дуба. В недавних работах сравнивались различные методы экстракции и измерения концентрации экстрагированных соединений (Maga, 1989b; Puech *и др.* 1990; Scalbert, 1992a) и заметно, что они дают очень сильно различающиеся результаты. Было бы полезно разработать более стандартизованные методы и определить, как различные методы измерения содержания экстрактивных веществ и аромата древесины связаны с фактическими характеристиками типа древесины в разрезе влияния не созревание виски. Такие методы должны учитывать все физические свойства древесины, которые могут повлиять на ее экстракцию или условия созревания.

Выводы

Качественные поставки бочковой древесины должны соответствовать трем отдельным критериям:

- 1 Экономическая целесообразность предложение древесины должно быть достаточным для удовлетворения нынешнего и будущего спроса по экономически выгодной цене.
- 2 Бондарные критерии древесина должна быть подходящей для создания крепкой бочки с минимальными протечками и достаточной прочностью.
- 3 Вкусоароматические критерии древесина должна обладать необходимыми свойствами, которые позволят получить выдержанный виски требуемой органолептики.

Из-за способности получать требуемую органолептику путем купажа, а также из-за того, что вкусовые свойства могут быть в некоторой степени обусловлены обработкой бочек, в прошлом уделяли особое внимание первым двум критериям. Тем не менее, успехи в понимании процесса созревания и роли бочки в производстве вкусоароматических компонентов подчеркнули важность древесины с точки зрения влияния на вкус виски. В настоящее время принято считать, что влияние дуба на выдержанный виски, несмотря на изменения в результате сушки и предобработки бочки, несомненно, является основным фактором. Кроме того, пригодность древесины может варьировать не только между различными видами, но и между различными географическими регионами. Причины этой вариативности не получили должного внимания со стороны исследователей, но исследования по изменению свойств древесины показывают, что важными причинами такой разницы являются разница в лесоводческой практике, параметрах окружающей среды и генетике.

В идеале хотелось бы охарактеризовать «зрелые ароматы» виски с помощью набора различных вкусоароматических примесей с уровнями их концентраций. Изучая синтез или источники этих соединений, можно выделить отдельно свойства, которые должна иметь исходная древесина, и отдельно свойства, которые могут быть получены на более поздних этапах, посредством предобработки бочек или купажа зрелых дистиллятов. Однако, хотя понимание процесса созревания за последние годы значительно улучшилось, все еще невозможно определить желаемый вкус виски в виде наличия и уровней концентрации ароматических примесей, не говоря уже о создании индекса свойств, необходимых для б/у бочки или древесины из которой она сделана. Кроме того, роль, которую могут играть анатомические особенности в определении доступности экстрактивного содержимого, изучены недостаточно.

Также уделяется мало внимания бондарным требованиям для древесины, хотя предпочтения для определенных видов и характеристик в отрасли существуют. Эти требования будут влиять на поиск новых источников поставок древесины, устанавливая дополнительные критерии «подходящести» древесины. Также очевидно, что сама технология изготовления бочки может значительно влиять на

вкус. Она может позволить изменить некоторые свойства заготовленной древесины в соответствии с потребностями.

Хотя стоимость новых бочек часто считается чрезмерно высокой, это необходимо сопоставить с возможностью гораздо более быстрого созревания и получением особых уникальных ароматов, которые могут дать дистилляту определенные типы новых бочек. Однако, для использования этого потенциала требуется лучшее понимание того, как древесина может влиять на органолептику. Только тогда, когда будут разработаны более скоростные и более предсказуемые методы оценки вкусоароматики, появится возможность более полно изучить различия в влиянии на дистиллят разных видов дуба и типов бочек.

Перевод Тітту