

Под редакцией Э. Ли и Дж. Пигготта

СПИРТНЫЕ НАПИТКИ

ОСОБЕННОСТИ БРОЖЕНИЯ И ПРОИЗВОДСТВА



Пиво и сидр
Вина столовые и игристые
Вина крепленые
Херес, портвейн и мадера
Джин, водка и виски
Коньяк, арманьяк и бренди
Кашаса, писко и текила



WILD
WE CREATE
Great Taste

intez
ООО «ГАММАСИНТЕЗ»

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ПРОФЕССИЯ

НАУЧНЫЕ
ОСНОВЫ И
ТЕХНОЛОГИИ



Fermented Beverage Production

Second Edition

Edited by

Andrew G. H. Lea, PhD

Reading Scientific Services Ltd,
the University, Whiteknights, Reading

John R. Piggott, PhD

Department of Bioscience and Biotechnology
University of Strathclyde
Glasgow

KLUWER ACADEMIC/PLENUM PUBLISHERS

New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow

СПИРТНЫЕ НАПИТКИ

ОСОБЕННОСТИ БРОЖЕНИЯ И ПРОИЗВОДСТВА

д-р Эндрю Дж. Г. Ли и д-р Джон Р. Пигготт (ред.)

Перевод с англ. яз.

под. общ. ред.

д-ра техн. наук, проф. А. Л. Панасюка

Санкт-Петербург

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ПРОФЕССИЯ

2006

УДК 663.5=20
ББК 36.87 Англ.
Л55

Ли Э., Пигготт Дж.

Л55 Спиртные напитки: Особенности брожения и производства / Э. Ли, Дж. Пигготт (ред.); перевод с англ. под общ. ред. А. Л. Панасюка. — СПб.: Профессия, 2006. — 552 с., ил. — (Серия: Научные основы и технологии).

ISBN 5-93913-086-0

ISBN 0-306-47706-8 (англ.)

Перевод 2-го издания этой необходимой для каждого предприятия индустрии алкогольных напитков книги поможет специалистам сравнить отечественные и зарубежные технологии и лежащие в их основе достижения науки и техники. Книга написана международным коллективом авторов — ведущих специалистов-практиков и сотрудников исследовательских центров. Основное внимание в книге уделено научным основам и технологиям проведения брожения и созревания (выдержки) вин и других ликероводочных изделий — столовых и игристых вин, ликеров, наливок и настоек, водок, джина, коньяка, бренди, рома, виски, текилы, кашасы и др.

Книга будет полезна руководителям и технологам предприятий, а также студентам и преподавателям кафедр бродильных производств вузов пищевой промышленности.

УДК 663.5=20
ББК 36.87 Англ.

All right reserved. Kluwer Academic/Plenum Publishers.

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

Информация, содержащаяся в данной книге, получена из источников, рассматриваемых издательством как надежные. Тем не менее, имея в виду возможные человеческие или технические ошибки, издательство не может гарантировать абсолютную точность и полноту приводимых сведений и не несет ответственности за возможные ошибки, связанные с использованием книги.

ISBN 5-93913-086-0
ISBN 0-306-47706-8 (англ.)

© 2003 Kluwer Academic/Plenum Publishers
© М. Калинина, Д. Рапопорт, перевод, 2006
© Изд-во «Профессия», 2006

Содержание

Предисловие к русскому изданию.....	9
Предисловие ко 2-му английскому изданию.....	11
Из предисловия к 1-му английскому изданию.....	12
Сведения об авторах.....	13
1. ПОЛУЧЕНИЕ СБРАЖИВАЕМЫХ ЭКСТРАКТОВ ИЗ ЗЛАКОВЫХ КУЛЬТУР И ФРУКТОВ	15
Введение	15
Структура зерна злаковых	16
Накапливаемые полимеры зерна	18
Клеточные стенки	23
Гемицеллюлоза	27
Солодоращение	28
Деполимеризация в ходе затирания	31
Процессы, происходящие в ходе спиртового брожения.....	35
Фруктовое сырье	37
Литература	42
2. ВИДЫ БРОЖЕНИЯ СПИРТНЫХ НАПИТКОВ	46
Дрожжи	47
Физиология роста дрожжей	48
Образование вкусо-ароматических соединений	55
Литература	61
3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИННОВАЦИИ В ПИВОВАРЕНИИ	63
Введение	63
Традиционный процесс пивоварения	63
Изменения в технологии	69
Новые продукты: слабоалкогольное, безалкогольное и ледяное пиво	76
Краткое резюме	79
Литература	79
4. ИЗГОТОВЛЕНИЕ СИДРА	86
Историческая справка и определения	86
Сырье	90
Брожение	100
Постферментационная обработка	110
Краткое резюме	117
Литература	118

5. БЕЛЫЕ ВИНА	123
Виды вин и сорта винограда	123
Селекция сортов винограда для виноделия	126
Виноградники и урожаи	126
Предферментационная обработка сусла	132
Контроль дрожжей и брожения	135
Постферментационная обработка	139
Литература	143
6. КРАСНЫЕ ВИНА	146
Стили красных столовых вин	146
Созревание винограда и его сбор	147
Обработка перед брожением	149
Контакт сусла, кожицы и косточек	150
Спиртовое брожение	165
Яблочно-молочное брожение	172
Постферментационная обработка вин	174
Выдержка	175
Подготовка к розливу в бутылки	177
Литература	179
7. ИГРИСТЫЕ ВИНА И ГАЗИРОВАННЫЕ ВИНА	184
Введение	184
Виноматериалы	185
Карбонизация	185
Вторичное дрожжевое брожение	187
Созревание на дрожжевом осадке	190
Осветление	194
Окончательный розлив в бутылки	195
Подслащивание	195
Выдержка вина — влияние тепла и света	196
Пена и пузырьки	198
Краткое резюме	200
Литература	200
8. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВИНА. ХЕРЕС, ПОРТВЕЙН И МАДЕРА	204
Введение	204
Спиртовое брожение	207
Спирты для крепления	207
Херес	214
Портвейн	227
Мадера	240
Вопросы качества	244
Литература	245
9. ОТ ВИНОГРАДНОЙ ЛОЗЫ ДО КОНЬЯКА	252
Введение	252
Геология и «крю» (районы возделывания)	252
Сорта винограда	253
Подготовка виноматериала	254
Дистилляция по шарантской технологии	262
Выдержка коньяка	262
Купажирование	265

Заключение	269
Литература	270
10. АРМАНЬЯК И ВИНОГРАДНЫЕ СПИРТЫ	272
Арманьяк	272
Винные спирты	291
Этилкарбамат в винных спиртах	294
Заключение	300
Литература	300
11. ВИСКИ	303
Введение	303
Сырье	304
Измельчение, кипячение и затираание	306
Брожение	307
Выдержка	316
Купажирование	322
Фильтрование	323
Анализ сырья и готового продукта	324
Литература	327
12. РОМ	333
Введение	333
История рома	333
О слове «ром»	335
Производство сока сахарного тростника	335
Меласса	337
Переработка мелассы	339
Сок сахарного тростника	340
Различные виды мелассы	340
Дрожжи	341
Разведение дрожжей	341
Брожение	342
Продуктивность брожения	343
Дистилляция	345
Ром, дистиллированный в перегонном кубе	347
Ром с повышенным содержанием сложных эфиров	349
Дистилляция в колонне	350
Управление запасами бочек	351
Выдержка рома	352
Вкус и аромат	353
Утилизация стоков	354
Качество продукта	354
Некоторые выводы и резюме	362
Литература	364
13. ВОДКА, ДЖИН И АНАЛОГИЧНЫЕ СПИРТНЫЕ НАПИТКИ	365
Введение	365
Определения и нормативные акты	367
Бренды, рынки и объемы продаж	371
Производство водки, джина и других ароматизированных спиртных напитков ..	374
Анализ	383
Литература	389

14. ЛИКЕРЫ И АНАЛОГИЧНЫЕ ЛИКЕРОВОДОЧНЫЕ ИЗДЕЛИЯ	392
Введение	392
Некоторые статистические данные	394
Нормативно-правовые акты	397
Состав	398
Сливочные ликеры	401
Коктейли	402
Краткое резюме	403
Приложение	404
Литература	426
15. КАШАСА, ПИСКО И ТЕКИЛА	427
Кашаса — крепкий бразильский алкогольный напиток из сахарного тростника ..	427
Писко	441
Текила	450
Литература	457
16. ФИЛЬТРОВАНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПИВА	462
Стабильность пива	462
Значение кислорода	463
Кондиционирование (стабилизация) холодом	464
Традиционное фильтрование с помощью фильтрующих перегородок	465
Стабилизация с технологическими добавками	473
Разбавление пива, изготовленного по технологии высокоплотного пивоварения	478
Пастеризация	478
Холодная стерилизация пива	482
Регулирование содержания газа	484
Бочковой эль	486
Утилизация отходов при производстве пива	487
Тенденции	489
Литература	491
17. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВКУСОВЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ...	495
Введение	495
Сырье	495
Брожение	502
Дистилляция	506
Влияние выдержки на формирование вкуса и аромата	508
Заключение	514
Литература	515
Предметный указатель.....	523

ПОЛУЧЕНИЕ СБРАЖИВАЕМЫХ ЭКСТРАКТОВ ИЗ ЗЛАКОВЫХ КУЛЬТУР И ФРУКТОВ

А. Патерсон, Дж. С. Свонстон, Дж. Р. Пигготт
(*A. Paterson, J. S. Swanston, J. R. Piggott*)

Введение

Потребление спиртных напитков обусловлено, прежде всего, наличием в их составе этилового спирта (этанола). Спиртовое брожение обусловлено в основном дрожжами, которые способны продуцировать этиловый спирт путем метаболизма сахаров с низкой молекулярной массой, проникающих в протоплазму дрожжевой клетки. Поэтому в процессе производства спирта из злаков и клубней процессу брожения должен предшествовать процесс деполимеризации накапливаемых полисахаридов и белков, продуцирующих указанные сахара и аминокислоты, усваиваемые микроорганизмами дрожжей. В злаковых культурах эти накапливаемые макромолекулы защищены от гидратации, воздействия ферментов и микроорганизмов стенками растительных клеток. Поскольку клеточные стенки также в основном состоят из полисахаридов, в результате их разложения образуются дополнительные сахара: гексозы, ассимилируемые дрожжами *Saccharomyces cerevisiae*, и пентозы, не ассимилируемые *Saccharomyces cerevisiae*, но зачастую катаболизируемые молочнокислыми бактериями.

Поскольку главным источником накапливаемых углеводов являются злаки, а стенки клеток двудольных и однодольных растений между собой различаются, данная глава посвящена преимущественно вопросам получения из злаковых культур сбраживаемых растворимых компонентов. Наиболее распространенными злаковыми в Европе и Северной Америке являются ячмень и пшеница, и наибольшее внимание мы уделим свойствам именно этих культур, хотя не обойдем вниманием и свойства риса и кукурузы. Мы коснемся также вопросов солодоращения ячменя, так как главную роль в производстве спиртных напитков из злаковых культур играет активность ферментов.

Основным накапливаемым углеводом в злаках является крахмал (полисахарид). В злаках он присутствует в виде гранул — структурных элементов, соединенных с белками. Крахмал и белки являются для растения источником резервных жизненных ресурсов, которые используются (деполимеризуются) в процессе прорастания зерна. У злаков в процессе развития зерна накопление резервных веществ происходит в особой ткани — эндосперме, и в ходе прорастания активность ферментов в ней весьма низка. По мере необходимости полимеры гидролизуются и в виде питательного раствора поступают в области метаболической активности — в зародыш или в росток. В ходе экспериментов человек научился использовать этот процесс деполимеризации в практических целях: растворением и последующим экстрагированием полезных веществ удается избежать больших потерь углеводов на метаболическую активность. В ходе

промышленного проращивания (солодоращения) структура зерна подвергается существенным изменениям, связанным с воздействием эндогенных ферментов на макромолекулы крахмалистого эндосперма. Растворение и деполимеризация углеводов и белков продолжаются как во время, так и после экстрагирования пророщенных зерен горячей водой. Тем не менее для эффективного расщепления крахмала его гранулы в эндосперме (где этот полисахарид хранится в инертной форме) необходимо разрушить, и для увеличения доступа ферментов к гидролизуемым связям используются процессы солюбилизации или желатинизации. Последний, однако, требует применения повышенных температур, под воздействием которых ферменты, участвующие в процессе деполимеризации накопленных в клетке и в ее стенках полисахаридов, денатурируются. Таким образом, в промышленном производстве для поддержки или изменения ферментативной активности, утраченной при высокой температуре и необходимой для обеспечения максимальной солюбилизации потенциально сбразиваемого материала, могут быть добавлены экзогенные ферменты. Водная экстракция злаковых культур с использованием горячей воды называется затиранием, и этот процесс лежит в основе экономики производства спиртных напитков. Достижение оптимального соотношения злаковых культур на этой технологической стадии важно для придания продукту оптимальных свойств и обеспечения выхода этилового спирта. Помимо полисахаридов прекурсорами (предшественниками) веществ, необходимых для происходящих в ходе метаболизма дрожжей реакций и для формирования вкусо-ароматических свойств и «характера» напитка, могут выступать аминокислоты и липиды (жиры).

В данной главе мы постараемся рассмотреть основные свойства сбразиваемых полисахаридов и те процессы, в ходе которых происходит формирование и экстрагирование низкомолекулярных компонентов. В производстве пива, виски и этилового спирта используются схожие биохимические способы расщепления полисахаридов злаковых культур, но при производстве некоторых напитков восточного происхождения могут применяться иные технологические способы.

Структура зерна злаковых

Развитие зерна

Зерна злаковых культур имеют как мужские (пыльца), так и женские (завязь) структуры. У однодольных растений пыльца, высвобождаясь из пыльника, попадает на рыльце и образует пыльцевую трубку, в которой содержатся два гаплоидных мужских ядра. При проникновении такой трубки в эмбриональный мешочек одно ядро соединяется с женским гаплоидным ядром, образуя диплоидный эмбрион [65]. В ячмене у каждого гаплоидного ядра семь хромосом, а в образующемся диплоидном ядре — четырнадцать. Второе гаплоидное мужское ядро соединяется с двумя противоположными эмбриональными мешочками, образуя эндосперм, который у ячменя является триплоидным с 21 хромосомой.

Внешний слой околоплодника эмбрионального мешочка в результате фотосинтеза приобретает зеленый цвет. Развитие зерна сопровождается делением клеток в эндосперме и продолжается до тех пор, пока не сформируются внешний и внутренний слой эндосперма. По окончании формирования этих слоев клетки эндосперма начинают вырабатывать крахмал, который, набухая, формирует бугорки. В то же время клетки

внешнего слоя дифференцируются и образуют алейроновый слой, в котором во взрослом зерне уже не будет крахмала, но в нем будут вырабатываться ферменты, необходимые для мобилизации полисахаридов эндосперма. Алейроновый слой у зерен ячменя обычно состоит из трех слоев клеток, а у зерен риса и кукурузы — только из одного. В зерне ячменя алейроновый слой более чем на 90% состоит из миоинозитола гексафосфата (фитиновой кислоты). Этот источник фосфора существенным образом влияет на значение pH получаемого экстракта. Алейроновый слой зерна ячменя также богат липидами, составляющими примерно 20% его массы.

Развивающееся зерно окружено тканью, формирующей оболочку. У ячменя масса оболочки обычно составляет 10% массы всего зерна. У пшеницы и риса оболочка отделяется в процессе обмолота. В состав оболочки зерна входят кремний и лигнин, предохраняющие ее от механических повреждений; кроме того, она служит своего рода барьером для проникновения микроорганизмов. Оболочка, «выросшая» из родительской ткани листка, прикрепляется к околоплоднику (перикарпу, внешнему эпидермальному слою кутикулярного материала, сформированному из клеток завязи). Этот перикарп непроницаем для двуоксида углерода и растительных гормонов (таких, как гиббериллиновая кислота), и его истирание может привести к существенным изменениям метаболизма клеток.

Между перикарпом и покрывающим эндосперм алейроновым слоем находится семенная оболочка, или теста. В зрелом зерне заметно, что в ней два кутикулярных слоя, богатых липидами. У некоторых сортов ячменя эти слои окрашены. Полагают, что они полупроницаемы и не полностью охватывают эндосперм.

Строение зерен ячменя и пшеницы, используемых для производства спиртных напитков, представлено на рис. 1.1, а, б. Подробнее о структуре ячменного зерна см. [65].

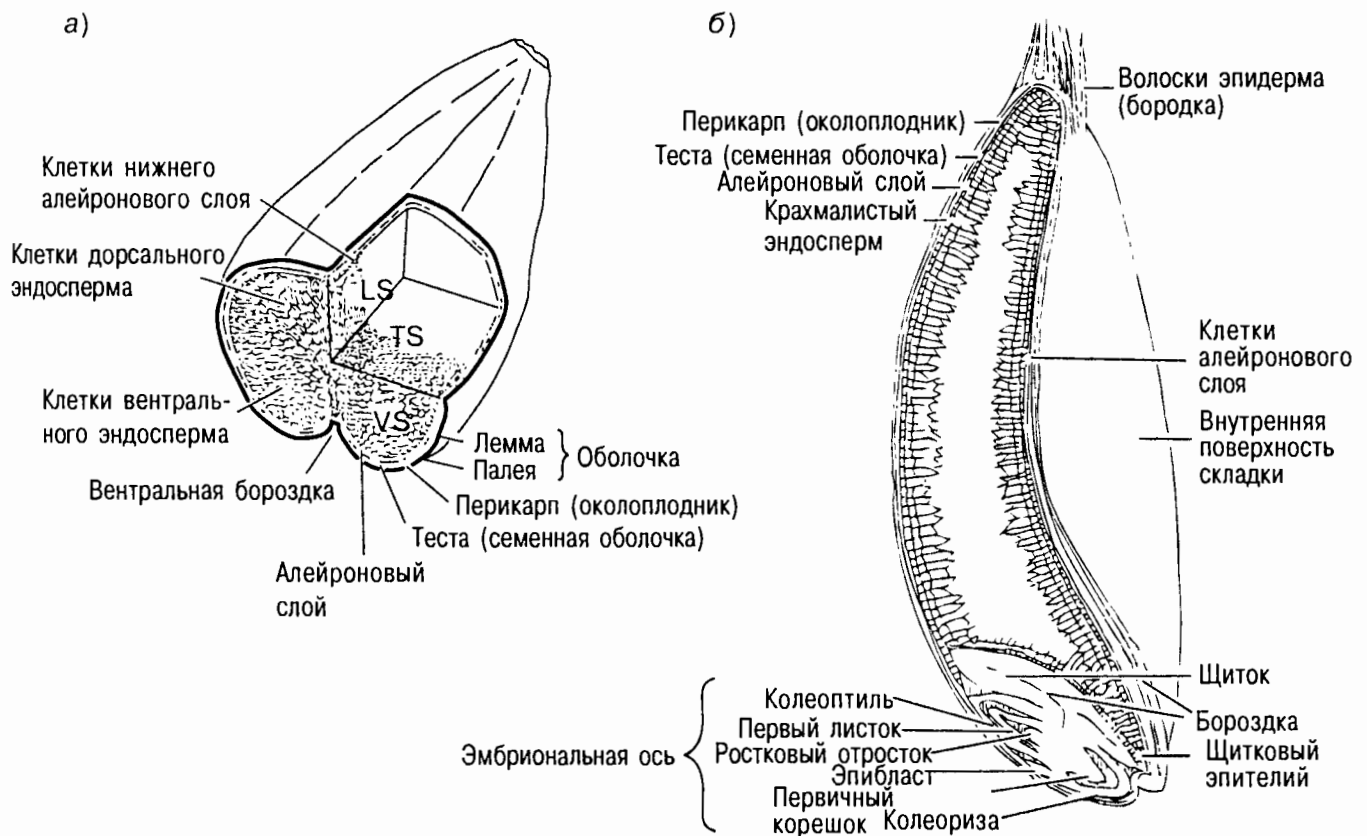


Рис. 1.1. Зерна ячменя (а) и пшеницы (б). По [7, 65]:

LS – продольный разрез, TS – поперечный разрез, VS – вертикальный разрез

Эндосперм

Для пивоваренных или спиртовых предприятий наиболее ценным компонентом зерна является крахмалистый эндосперм. В зрелом зерне ячменя в ткани эндосперма выделяются три отчетливо выраженные зоны клеток: удлиненные клетки, более крупные, похожие на кошелек, и маленькие, расположенные непосредственно под алейроновым слоем. Подсчитано, что в обычном эндосперме ячменя содержится около $2,8 \times 10^5$ клеток [17], в эндосперме риса — $1,8 \times 10^5$, а в эндосперме пшеницы — $1,12 \times 10^5$ клеток. Достаточное количество клеток эндосперма ячменя — необходимое условие для синтеза зерен крахмала, пригодных для солодоращения, которое может затрудняться, если ячмень произрастал в плохих климатических условиях или в загрязненной окружающей среде.

Накапливаемые полимеры зерна

Крахмал

Крахмал представляет собой гомополимер, состоящий из цепочек *D*-глюкопиранозы, соединенных преимущественно α -(1–4) и α -(1–6) связями (в отличие от целлюлозы) и перемежаемых β -(1–3)(1–4)-глюканами, образованными из β -связанных радикалов *D*-глюкозы. Можно считать, что в полимерах крахмала повторяющимся элементом выступает дисахарид (мальтоза). Важность этого обстоятельства обусловлена тем, что крахмал — это гомополимер, который при помощи межмолекулярных водородных связей между цепочками α -глюкана может образовывать благодаря своей цепочечной структуре зоны кристаллизации. Тем не менее в зависимости от их структуры и молекулярной массы полимеры крахмала могут присутствовать и в растворенном виде, и в ходе желатинизации эта растворимая форма является доминирующей.

Первоначально считалось, что крахмал представляет собой единый полисахарид сложной структуры, однако впоследствии было доказано [57], что он состоит из двух отдельных полимеров с разными свойствами — из амилозы и амилопектина. У этих полимеров доминирующими являются связи типа α -(1–4), причем у амилопектинов присутствуют также связи типа α -(1–6), и такая разветвленная структура определяет свойства крахмала.

Амилоза

В крахмале из зерен злаковых содержится от 15 до 25% амилозы, находящейся в гранулах эндосперма в кристаллическом или аморфном виде. В аморфном состоянии амилоза в процессе промывания зерен водой может выделяться из гранул, причем растворимые цепочки амилозы, возникающие в процессе расщепления внутримолекулярных связей водорода, принимают форму либо спиралей, либо параллельно упорядоченных элементов. В последнем случае происходит самопроизвольное осаждение амилозы в водном растворе, которое называется ретроградацией. Ионы йода, соединяясь со спиральными цепочками амилозы, дают темно-синюю окраску (что служит основой для распространенных количественных анализов) [59]. В крахмале из кассавы (маниоки) содержится 50–75% растворимой амилозы [66]. Считается, что в цепочках амилозы содержится приблизительно 10^5 блоков глюкопиранозы. Ранее считалось, что цепоч-

ки амилозы имеют простую линейную структуру, однако последние исследования показали, что в них присутствуют ряд ответвлений, причем в молекуле кукурузной амилозы (степень полимеризации СП 930–990) присутствует в среднем до 5,3 разветвления [78].

Амилопектины

По сравнению с амилозой амилопектины характеризуются более высокой молекулярной массой и представляют более сложную, разветвленную структуру. В них примерно 94–96% связей между мономерами — это связи типа α -(1–4) [6], а остальные — связи типа α -(1–6). В результате образуются группы молекул с цепочками, состоящими из 20–24 мономеров, связанных между собой в сложные разветвленные структуры. Такие цепочки можно разделить на типы *A*, *B* и *C*, где лишь цепочки типа *C* содержат группы со свободными радикалами. В цепочках типов *A* и *B* конец одной цепочки *C*-1 с потенциально свободным радикалом связан в позиции *C*-6 с глюкозным остатком последующих цепочек *B* или *C*. Согласно модели Д. Френча [33], кластеры *A* вместе с определенными цепочками типа *B* образуют кристаллические образования, соединенные аморфными цепочками типа *B* (рис. 1.2), чем и объясняется сложность структуры амилопектина. Поскольку цепочки типов *A* и *B* можно разделить на короткие (с СП 11–25) и длинные (с СП 52–60), то они могут образовывать огромное число различных комбинаций. Тип цепочки и ее длина находятся в сложной зависимости от температуры, генотипа и вида растения, и поэтому в настоящее время принято, что полимеры амилопектина характеризуются кластерной структурой, изменяющейся в зависимости от происхождения источника амилопектина (вида растения) [34].

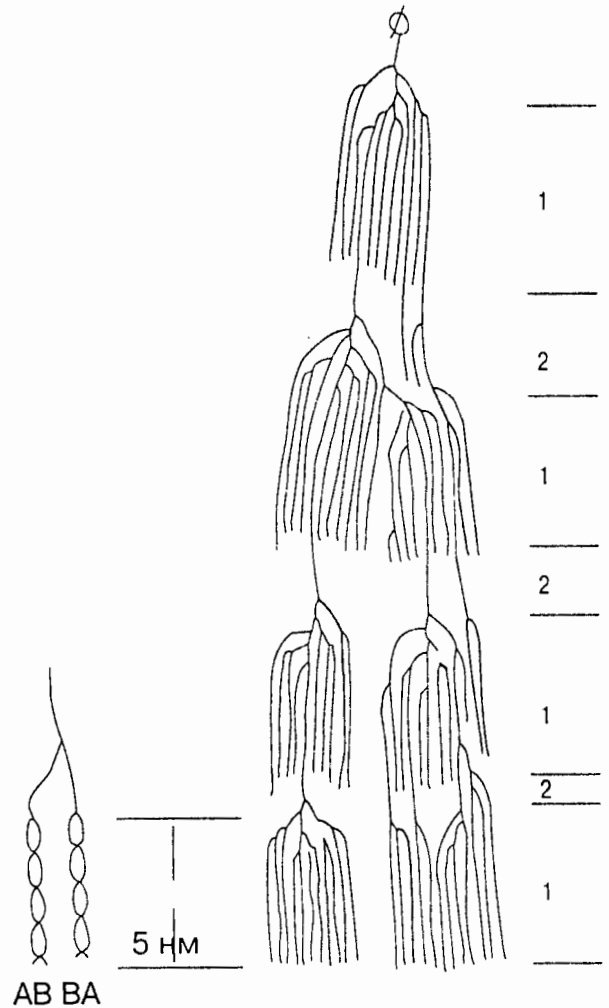


Рис. 1.2. Кластерная модель структуры амилопектина крахмала. По [33]:

- 1 — кристаллические образования;
- 2 — аморфные цепочки амилопектина

Зерна крахмала

Крахмал образуется в клетках растений внутри субклеточных органелл, отделенных от цитоплазмы двойной мембраной. В эндосперме зерна такие органеллы называются амилопластами, но у двудольных растений крахмал образуется в хлоропластах и в хлороамилопластах. У некоторых злаков (например, у пшеницы или ячменя) сначала образуются зерна крахмала типа *A*, а через некоторое время образуются более мелкие зерна типа *B*. Таким образом, в зрелых зернах пшеницы можно обнаружить зерна крахмала

двух типов: более крупные (20–30 мкм) типа *A* и более мелкие (2–10 мкм) типа *B*, имеющие сферическую форму. На раннем этапе развития зерна крахмала типа *A* имеют сферическую форму, но с течением времени их форма становится более вытянутой и плоской. В результате зерна крахмала типа *A* приобретают форму сфероида с отчетливо выраженной бороздкой (рис. 1.3). У кукурузы зерна крахмала круглые или в форме многоугольника, а у картофеля — крупные овальные с хилусом в центре.

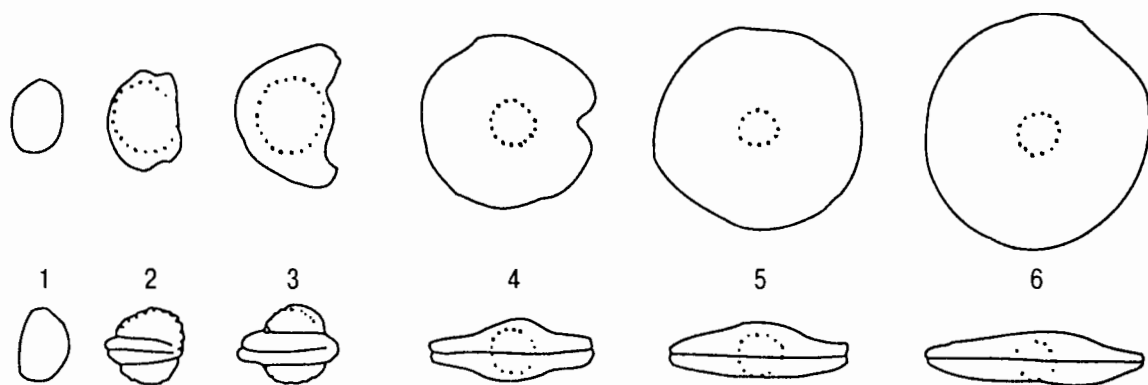


Рис. 1.3. Стадии развития зерен крахмала пшеницы типа *A*. По [74]:
Верхний ряд — вид сверху; нижний ряд — вид сбоку

Количественное соотношение амилозы и амилопектина, а также форма зерен крахмала зависят от генотипа растения. Степень кристалличности крахмала обусловлена прежде всего свойствами амилопектина, что было выявлено при изучении дифракции рентгеновских лучей [37, 38]. При таком подходе зерна крахмала подразделяются на три типа: *A*, *B* и *C*. Тип *A* наиболее характерен для злаковых культур, тип *B* — для клубневых и ретроградной амилозы, а тип *C* — для гороха и бобовых растений. При этом типы *A* и *B* резко отличаются друг от друга, а тип *C* является промежуточным между ними. Под поляризованным светом в зернах крахмала можно наблюдать эффект двойного преломления лучей на гранях зерен, что свидетельствует о высокой степени полимеризации, подтверждаемой в ходе исследования молекул под электронным микроскопом. Исследования показали, что у зерна крахмала на разрезе можно наблюдать так называемые «круги роста», расходящиеся от центра, а в них — ламеллы толщиной до 100 нм.

При кипячении зерен крахмала в большом количестве воды в молекулах происходит необратимое расщепление цепочек α -глюкана и разрыв межмолекулярных водородных связей. Этот процесс гидратации сопровождается набуханием зерен крахмала (желатинизацией или клейстеризацией), имеющим очень большое значение для образования сбраживаемых углеводов и без которого большая часть полисахаридов была бы утрачена. Набухание зерен крахмала начинается в аморфной области и распространяется от центра к краям. Аморфная область проникает в кристаллическую — или путем отделения цепочек глюкана от двойных спиралей амилопектина [13], или путем «растопливания» этой области [29]. Таким образом, в процессе желатинизации аморфные области ведут себя совершенно иначе, чем кристаллические, и проходят через стадию стеклования. У разных видов крахмала разная температура желатинизации, которой называют температуру, при которой исчезают дифракция рентгеновских лучей и их преломление. У одних сортов крахмала в процессе желатинизации увеличение объема крахмаль-

ных зерен происходит непрерывно, а у других (например, у рисового крахмала) этот процесс делится на две отдельные стадии. При набухании крахмальных зерен их поверхность, доступная для красящих веществ и ферментов, существенно увеличивается. При этом происходит также вымывание амилозы из зерен крахмала. Таким образом, приводящая к желатинизации гидратация является необходимым условием для ферментативной деполимеризации крахмала — осахаривания (более подробно об этом см. [14]). Следует отметить, что процессы желатинизации и осахаривания в физико-химическом смысле довольно сложны и на них в значительной степени влияют присутствие солей, жиров (липидов) и других органических соединений, а также степень поврежденности крахмальных зерен, значение рН и наличие амилолитических ферментов.

Липиды крахмала

Типичный выпускаемый промышленным способом крахмал на 97–99% состоит из полисахаридов и на 0,9% — из белков. Обычно крахмал содержит от 0,1 до 0,9% белков, тогда как в крахмале с высоким содержанием амилопектина или восковом крахмале содержится менее 0,4% белка. В невосковых крахмалах липидов содержится около 1%. Липиды крахмала подразделяются на три группы: внутренние, поверхностные и некрахмальные (последние продуцируются преимущественно инкапсулированными сферулитами и другими компонентами мембраны). У большинства злаковых культур эта группа липидов состоит из триглицеридов и диацилфосфолипидов. У кукурузы, риса и сорго по мере созревания эндосперма в процессе липолиза образуются свободные жирные кислоты и моноациллипиды, которые можно выделить из крахмала этих злаков. Считается, что поверхностные липиды продуцируются главным образом некрахмальной фракцией, присутствуя (по крайней мере, частично) в поверхности зерен крахмала в виде амилозо-липидных комплексов. В поверхностных липидах содержание моноациллипидов выше, чем в некрахмальной фракции.

Большинство внутренних липидов — это лизофосфолипиды, на 70% состоящие из лизофосфатидилхолина, на 20% — из лизофосфатидилэтиламина и на 10% — из лизофосфатидилглицерина. Внутренние липиды ячменя и пшеницы более чем на 90% состоят из лизофосфолипидов. Этот класс липидов в рисовом крахмале составляет около 70%, в крахмале сорго — 55%, в кукурузном — 40%. Остальная часть липидов приходится в основном на свободные жирные кислоты, из которых 40–60% — это насыщенные кислоты, а остальное — *цис*-ненасыщенные кислоты. Среди *цис*-ненасыщенных жирных кислот преобладает линолевая кислота, в несколько меньшем количестве присутствуют олеиновая и линоленовая кислоты [58]. Такие моноациллипиды могут также образовывать включения с амилозой [58], что сказывается на свойствах крахмала. Содержание липидов в крахмальных зернах пшеницы и ячменя увеличивается по мере созревания и обратно пропорционально размеру зерен [53]. При затирании некоторых сортов злаков лизофосфолипиды крахмала являются источниками фосфора, утилизируемого дрожжами в ходе брожения.

Накапливаемый белок

Накопление белка осуществляется вскоре после процесса оплодотворения в эндосперме в отдельных внутриклеточных белковых телах. По мере созревания зерна запасные белки приобретают более аморфную форму, а в зрелом зерне формируют матрицу, в которой размещаются зерна крахмала. Белки зерновых культур классифицируют по их ра-

створимости в солевом и водном растворах этилового спирта. У ячменя основными резервными белками являются гордеины и глотелины, характеризующиеся высоким содержанием глутамина и пролина. Общее содержание белка варьирует от 8 до 13% (по сухой массе); 70% его содержится в эндосперме, 20% — в алейроновом слое и в щитке, а еще 5% входит в состав клеточной стенки. Растворимые в солевом растворе белки зерновых культур представляют собой фракции альбумина (3–5%) и глобулина (10–20%). В эти фракции входят ферменты, участвующие в преобразовании накапливаемых полимеров, то есть в реакциях, играющих основную роль в солодоращении и затирании.

Взаимосвязь между накапливаемым белком и крахмалом в ячмене носит сложный характер, и, по мнению некоторых ученых [89], является основным фактором, определяющим качество солода. Не вызывает сомнения тот факт, что содержание белка в зерне обратно пропорционально содержанию крахмала. Более того, в процессе созревания белковые и крахмальные матрицы в эндосперме могут иметь различные формы: от «рыхлой» до «стальной» (мягкой и твердой). Снижение содержания белка и количества мелких зерен крахмала приводит к «рыхлости» эндосперма, что проявляется в наличии в нем повышенного количества безводных промежутков. И наоборот, в твердом («стальном») эндосперме доступ воды, необходимой для гидратации, ограничен, и это сказывается на возможности ферментов участвовать в преобразовании накапливаемого белка.

У зерна пшеницы белок в эндосперме подразделяют на пять групп [63]: альбумины, глобулины, глиадины, глютенины и остаточный белок. Клейковина, важная для процесса хлебопечения, представляет собой обычно смесь глютенинов, глиадинов и остаточного белка. При производстве спирта из зерна эта белковая фракция восстанавливается и в качестве побочного продукта поставляется на предприятия пищевой промышленности. Важные белки эндосперма кукурузы, зеины, родственны глиадинам пшеницы и гордеинам ячменя (табл. 1.1) [82]. Зеины представляют собой небольшие по размеру молекулы с высоким содержанием глутамина, лейцина, аланина и пролина, но с низким содержанием лизина. Некоторые зеины богаты также метионином. Основным резервным белком риса являются глотелины (около 80%), сходные по своим характеристикам с глютенинами пшеницы. В каждой зерновой культуре от растворимости накапливаемых белков зависит количество азотистых веществ в водном экстракте, доступных для метаболизма дрожжей. Хотя большинство зерновых культур, за исключением ячменя, для солодоращения не используются, в производстве спирта из зерна и большинства сортов пива для инициации процесса желатинизации крахмала кукуруза, рис и пшеница подвергаются ферментативной и последующей тепловой обработке.

Таблица 1.1

Резервные белки зерновых культур. По [65] и [81]

а)		
Белки эндосперма ячменя	Горячий 70%-ный спиртовой экстракт, %	Горячий 50%-ный экстракт пропан-1-ола, %
Гордеин	35	50
Глотелины	35	20
Альбумины	10	10
Глобулины	20	20

Окончание табл. 1.1

б)

Проламины	Тип	Пшеница	Ячмень	Рожь
Проламины с высоким содержанием серы (30–50 kDa)	Мономеры	α/β -глиадин	γ -гордеин	γ -секалин
	Полимеры	Глютенин с низкомолекулярной массой	<i>B</i> -гордеин	
Проламины с низким содержанием серы (44–80 kDa)	—	ω -глиадин	<i>C</i> -гордеин	ω -секалин
Проламины с высокой молекулярной массой (60–90 kDa)	—	Глютенин с высокой молекулярной массой	<i>D</i> -гордеин	Секалин с высокой молекулярной массой

Липиды зерновых культур

В зерне ячменя липиды составляют приблизительно 3,5% (по сухой массе) и состоят в основном из триглицеридов (в алейроновом слое) и сферосом (в зародыше). Значительно меньшую часть составляют фосфолипиды (в эндосперме), часть которых ассоциирована с зернами крахмала. Липиды ячменя представлены преимущественно жирными кислотами — ненасыщенными линолевой (52%) и олеиновой (28%), а также насыщенной пальмитиновой (около 11%). В процессе прорастания в зернах ячменя наблюдается повышение активности липазы, и, хотя это приводит к ускорению гидролиза липидов, в пророщенных зернах ячменя содержится около 3% липидов, откуда следует, что метаболизм этого «резерва» ограничен. В ходе затирания большая часть этих липидов остается в солоде, хотя температура воды и механические нагрузки при перемешивании могут влиять на степень их экстрагирования.

В зародышах раздробленных зерен пшеницы содержится 25% липидов, из которых примерно 75% — это триглицериды, а остальные представляют собой неполярные липиды и фосфолипиды. Около 70% жирных кислот, присутствующих в пшенице, являются ненасыщенными. В целом важность липидов в производстве спиртных напитков обусловлена не столько образованием этилового спирта, сколько их ролью предшественников (прекурсоров) важнейших вкусо-ароматических соединений (кетонов), а также образованием побочных привкусов и запахов.

Клеточные стенки

Строение

Клеточная стенка играет важную роль в жизнедеятельности клетки, регулируя проникновение внутрь клетки ферментов и воды, требующихся для деполимеризации и необходимых для образования сбраживаемых растворимых веществ. Во многих технологических

процессах материал клеточной стенки ячменя служит первичным фильтром после экстрагирования растворимых веществ при затирании. Строение клеточной стенки в эндосперме зависит от положения клетки в нем. По данным [65], толщина клеточной стенки ячменя сорта «Триумф» составляет 2 мкм, однако на экстракцию полимеров эндосперма большее влияние оказывает наличие большого количества мелких клеток, а не толщина клеточной стенки [86].

В состав клеточной стенки эндосперма зерновых культур входят углеводы и белки, хотя содержание последних составляет лишь 1–6%. Полипептиды образуют своего рода матрицу, взаимодействующую с углеводами. Последние можно разделить на углеводы, образованные из глюкозных остатков с β -связями (глюканы и целлюлозу), и на углеводы, содержащие пентозные сахара — гемицеллюлозу и пентозаны (в разных пропорциях). Среди пентозанов злаковых культур доминируют полимеры арабиноксилана (арабиноза). Подробнее о строении клеточной стенки у злаковых культур см. [31].

В 2000–2001 гг. при культивировании плесени *Trichoderma viride* в среде на основе разведения клеточных стенок эндосперма ячменя был выявлен порядок, в котором продуцировались ферменты, участвующие в ее расщеплении [43]. Те же исследователи отметили способность некоторых ферментов (эстеразы, ксиланазы и арабинофуранозидазы) повышать выделение β -глюкана из клеточной стенки [44], хотя при этом высвобождается лишь небольшое количество пентозана (до 12%). На основе этих результатов была построена модель строения клеточной стенки, в которой несплошной слой пентозана расположен с внешней стороны, ограничивая растворение глюкана. Этот внешний слой, однако, не мешает глюканазе воздействовать на субстрат и в отсутствие ферментной активности — переходу части водорастворимого глюкана в раствор. Под действием ферментов устраняется весь внешний слой пентозана или его часть, что увеличивает их доступ к глюкану. Тем не менее основная часть пентозана может располагаться с внутренней стороны клеточной стенки, иногда рядом со средней ламеллой [65].

Формирование клеточной стенки у разных злаков занимает разное время: у риса — 9 дней после оплодотворения, у пшеницы — 20 дней, а у ячменя — 30 дней, причем клеточная стенка эндосперма у риса и кукурузы тоньше, чем у пшеницы и ячменя. Состав клеточных стенок в зерне одной культуры существенно варьирует. У ячменя клеточная стенка в алейроновом слое на 65–67% состоит из пентозана и на 26–29% — из глюкана, тогда как в эндосперме она состоит на 20% из пентозана и на 70% — из глюкана. У пшеницы, ячменя и риса клеточные стенки в алейроновом слое толще, чем в эндосперме, и состоят из двух разных слоев. Более тонкий внутренний слой в процессе прорастания практически не меняется, тогда как внешний слой, имеющий бороздчатое или пластинчатое строение, по мере развития зерна сильно «сморщивается», в нем обнаруживаются щелочные экстракты и микрофибриллы целлюлозы. В клеточной стенке в алейроновом слое наблюдаются широкие межклеточные каналы, по которым, как полагают, осуществляется межклеточная коммуникация и которые могут способствовать перемещению ферментов.

Клеточные стенки в эндосперме риса отличаются от стенок других злаков тем, что в них присутствует большее количество пектинов и ксилоглюканов, то есть гемицеллюлозы.

Глюканы и целлюлоза

Глюканы и целлюлоза состоят из глюкозных остатков с β -связями, но их свойства различны. Радикалы целлюлозы связаны между собой исключительно посредством β -(1-4)-связей, образующих повторяющиеся структурные фрагменты дисахарида целлобиозы. Водородные связи между соседними фрагментами глюкозы (O-5 и O-3', O-2 и O-6') стабилизируют этот линейный полимер как жесткую ленточную структуру (рис. 1.4). Подобные цепочки способны соединяться между собой и складываться, образуя вытянутые кристаллические микрофибриллы, играющие основную роль в структурообразовании растений. Внутри этих микрофибрилл параллельные цепочки фиксируются межмолекулярными водородными связями. Таким образом, можно говорить о кристаллическом строении целлюлозы, несмотря на то что внутри микрофибрилл степень кристаллизации может быть разной, включая более аморфные области. Микрофибриллы целлюлозы являются основным структурным элементом клеточных стенок злаковых культур, образуя радикалы, которые остаются после щелочного экстрагирования материала клеточной стенки*.

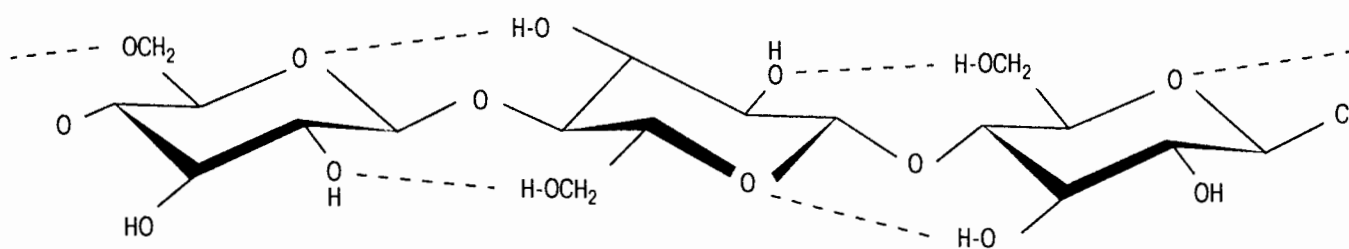


Рис. 1.4. Внутримолекулярные связи в цепочке β -глюканов целлюлозы. По [81]

Глюканы — это более разнообразная группа полимеров. В них преобладают связи β -(1-3) и β -(1-4), и в большинстве зерновых культур глюканы представлены семейством полимеров, различных по структуре и размерам молекул. Различные фракции получают на основе их разной растворимости в воде различной температуры, в щелочах либо в диссоциирующих агентах (мочевине). Считается, что в растворимых в воде β -глюканах (1-3, 1-4) примерно 70% связей — это связи типа β -(1-4) и 30% — связи типа β -(1-3). При том, что некоторые глюканы состоят из кластеров из двух и более радикалов со связями типа β -(1-4), отделенных одной связью типа β -(1-3), каждая конфигурация уникальна и никогда не повторяется (рис. 1.5). У некоторых сортов ячменя более 10% фракции глюкана, растворимой при температуре 40 °С, составляют «блоки» из 4–14 радикалов со связями типа β -(1-4). Такие полимеры отличаются по своим свойствам от других глюканов. Тем не менее принято считать, что структура глюкана зерен ячменя представляет собой в основном «блоки» из 3-х (целлотриозил) или 4-х (целлотетраозил) соединений со связями типа β -(1-4), разделенных связями типа β -(1-3). Важное следствие структуры глюканов зерновых связано со средней степенью их полимеризации (СП), которая превышает 1000. Для ячменя этот показатель должен находиться в пределах 1200–1850 радикалов. Водные растворы глюканов зерновых культур характеризуются очень высокой вязкостью, что имеет существенное значение для производства алкогольных напитков.

* Целлюлоза нерастворима в воде, а при кипячении с минеральными кислотами гидролизует до глюкозы. — *Примеч. науч. ред.*

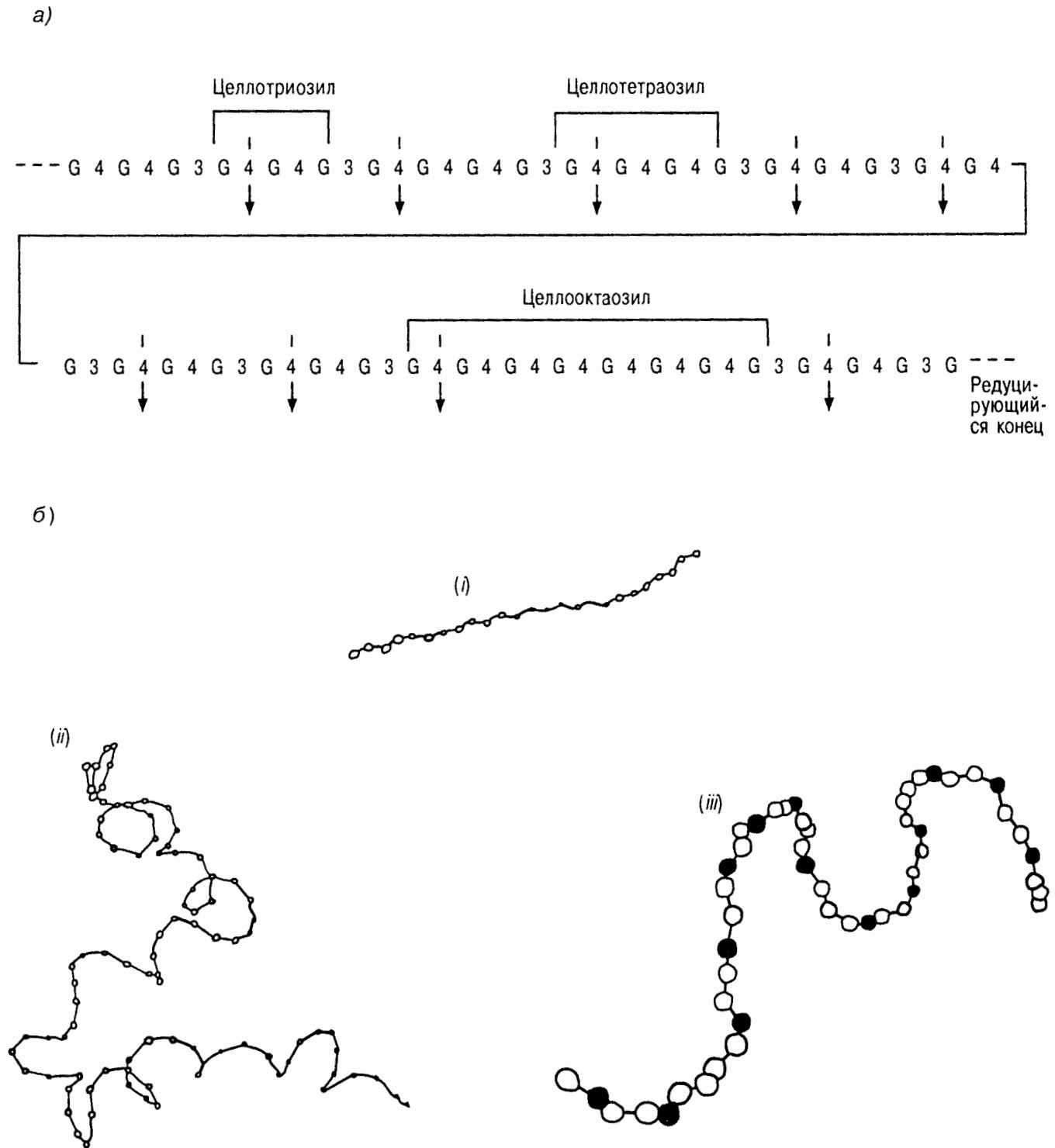


Рис. 1.5. Структура β -глюкана ячменя. По [31]:

- a) распределение связей: G — блоки β -глюкозила; 4 — связи типа (1-4); 3 — связи типа (1-3). Стрелками показаны участки гидролиза с помощью β -(1-3)(1-4) глюканаз;
- б) схематичные изображения структуры β -глюканов, полученные по результатам компьютерного моделирования:
- (i) β -(1-4)-глюкан; (ii) β -(1-3)-глюкан; (iii) β -(1-3)(1-4)-глюкан; темные кружки — радикалы с (1-3)-связью

Гемицеллюлоза*

Важным компонентом клеточной стенки являются арабиноксиланы, но у ячменя их структура и процесс расщепления в процессе солодоращения изучены еще недостаточно.

Считается, что арабиноксиланы состоят из линейных цепочек ксилозы, связанных β -(1-4)-связями, в которых значительная часть радикалов замещена в положении О-2, О-3 или в обоих положениях одновременно (рис. 1.6).

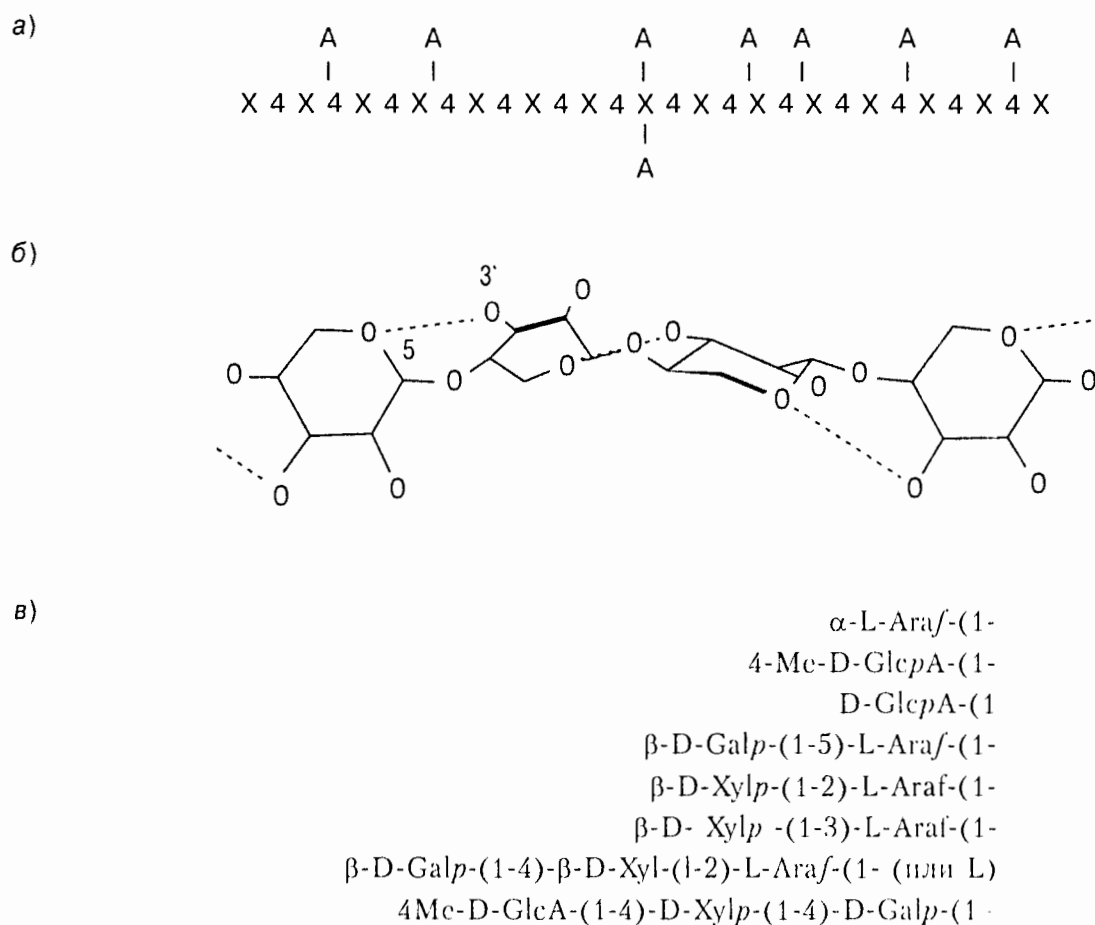


Рис. 1.6. Структура арабиноксилана ячменя. По [31].

- а) Распределение радикалов арабинозила (X — β -D-ксилопиранозил; A — α -L- арабинофуранозил; 4 — β -(1-4)-связи.
 б) Ленточная структура арабиноксилана с водородными связями.
 в) Заместители основной цепи β -(1-4)-ксилона

Основными заместителями являются одиночные радикалы α -L-арабинофуранозила, в основном присоединенные к О-3 атомам. В анарабиноксилане одиночные радикалы α -D-глюкуронопиранозила и 4-О-метилловые эфиры также присоединяются к радикалу ксилозы через О-2 атомы, и, хотя они составляют менее 2% радикалов, известны случаи, когда их было до 9%. В незначительных количествах присутствуют

* Гемицеллюлоза: входит в состав клеточной стенки и состоит из гексо- и пентозанов. При гидролизе гексозанов образуются гексозы (глюкоза, галактоза, манноза, фруктоза), гидролизуемые до ксилозы и арабинозы. — Примеч. науч. ред.

также заместители-дисахариды — радикалы 2-*O*- β -*D*-ксилопиранозил-*L*-арабинофуранозила и *D*-галактозил-*L*-арабинофуранозила. В пентозанах соотношение радикалов ксилозы и арабинозы может сильно варьировать, образуя фракции, обладающие разной растворимостью в воде. Соотношение ксилоза/арабиноза у растворимых в воде арабиноксиланов варьирует от 1,4 до 1,5, а у арабиноксиланов, растворимых только в щелочах, это соотношение составляет от 2 до 4. Арабиноксиланы, как и смешанные глюканы, образуют очень вязкие водные растворы, что может вызывать затруднения при использовании в технологических процессах пшеницы (например, при производстве зернового спирта). На структуру арабиноксиланов и на конечную вязкость растворов влияет степень замещения арабинозы, что может быть даже более важным, чем степень полимеризации, которая для арабиноксиланов эндосперма ячменя варьирует в пределах от 7500 до 38 000, а эндосперма пшеницы — от 600 до 38 000. О структуре ксилоглюканов эндосперма риса см. [84].

Солодоращение

Общее описание процесса солодоращения ячменя

Большинство типов солода, используемых в производстве спиртных напитков, производится из ячменя, хотя для выпуска некоторых особых видов пива и спирта в Северной Америке используется солод из других зерновых. Это объясняется составом липидов ячменя, так как при солодоращении других зерновых в ходе окисления липидов продуцируются иные вкусо-ароматические соединения. На формирование вкуса и аромата солода большое влияние оказывают взаимодействие липидов между собой и реакция неферментативного потемнения (реакция Майяра) во время сушки [36, 80].

Благодаря последним достижениям науки и пониманию физико-химических процессов, происходящих при солодоращении, оно из ремесленного, основанного прежде всего на опыте, превратилось в развитое промышленное производство. Солод, применяемый в пивоварении, легко отличить от солода, применяемого для дистилляции спирта: первый получают из более тяжелых зерен с легко отделяемым эндоспермом. Зерно для солодоращения специалисты выбирают исходя из потребностей данного пивоваренного или спиртового завода, и в настоящее время потребитель виски легко может определить сорт ячменя, использовавшегося при его производстве. Отбор зерна производится на основе показателей содержания влаги и азота, жизнеспособности зародыша и способности к прорастанию. Важнейшим параметром является жизнеспособность ячменя, которая может понижаться в условиях кратковременного хранения при высокой влажности (более 16%), в условиях длительного хранения при влажности 15–16% и при избыточно высокой температуре во время сушки. Жизнеспособное зерно может оказаться не способным к прорастанию, если оно находится в состоянии покоя (состоянии обмена веществ, еще недостаточно хорошо изученного, но крайне важного для некоторых сортов злаков) [77]. Для учета всех этих факторов солодовщики применяют опытное солодоращение (так называемое микросолодоращение).

Зерно распределяют по сортам, замачивают в воде с воздушными паузами, необходимыми для дыхания зерен, и оставляют для прорастания при содержании влаги 43–49%. При этом важно точно соблюдать особенности процесса гидратации, так как некоторые сорта ячменя характеризуются повышенной водочувствительностью и их зерна при

полном погружении в воду не прорастают. Сначала процесс поглощения воды зерном пассивен, но примерно через 20 ч он активизируется. Содержание влаги в зародыше повышается до 60–65%. В процессе прорастания под воздействием выделяемых зародышем растительных гормонов (гиббереллинов) происходит синтез деполимеризующихся ферментов в алейроновом слое и в щитке. Поскольку эндосперм проницаем для воды, в клеточной стенке начинаются процессы гидролиза и расщепления крахмала и белков. При затирании эти процессы активизируются. Затем в соответствующей точке эти процессы прерываются, и деполимеризация временно прекращается путем сушки зерна при умеренно высоких температурах (для пивоваренного солода — 71–80 °С, для спиртового солода — 49–60 °С). Важным экономическим фактором при сушке является регулирование энергопотребления. В ходе сушки между сахарами солода и аминокислотами происходят неферментативные реакции потемнения (реакции Майяра) и реакции расщепления жиров, в ходе которых продуцируются вкусо-ароматические соединения, которые оказывают существенное влияние на вкус и аромат напитка [9].

С начала 1970-х гг. солодоращение ячменя кардинальным образом изменилось. Этот процесс стал автоматизированным и высокомеханизированным, в нем применяются дорогие промышленные установки, повышенное внимание стало уделяться экономическим аспектам производства.

Изменения компонентов клеточной стенки ячменя в процессе солодоращения

При прорастании ячменя разрушение клеточных стенок начинается с области, примыкающей к зародышу, и распространяется широкой полосой с поверхности щитка и алейронового слоя внутрь клетки. Считается, что на первом этапе разрушение стенок клетки вызывается гидролизом связей между β -глюканами и белками, вызываемым кислотой солибилазой карбоксипептидазы β -глюкана [5, 83]. Затем глюкан гидролизуется под действием эндо- β -(1–3)(1–4)-глюканазы (эндогенного или микробиологического происхождения) [65]. Хотя в разрушении стенок клетки принимают участие также пентозаназа и гемицеллюлаза, в работе [36] отмечается, что, по всей видимости, происходит не расщепление пентозанного компонента, а снижение количества β -глюкана, причем во многих работах сообщается, что даже при значительных изменениях в эндосперме большое количество материала клеточной стенки и средней ламеллы сохраняется.

Тем не менее очевидно, что эффективное расщепление углеводов клеточной стенки способствует проникновению протеолитических и амилолитических ферментов. Как свидетельствуют анализы дробины после затирания, в ней вследствие неполного расщепления материалов клеточной стенки и модификации эндосперма остаются неэкстрагированные крахмал и белки [74].

Изменения белков эндосперма

Около двух третей резервного белка ячменя «хранится» в относительно инертных тканях эндосперма, а еще треть — в активном алейроновом слое, то есть больше белка содержится в эндосперме, расположенном под алейроновым слоем. Очевидно, что в процессе гидролиза резервных белков в пептиды, которые, в свою очередь, преобразуются в аминокислоты, происходит преимущественное расщепление гордеинов. В ходе

солодоращения происходит лишь небольшое снижение количества глютелинов, альбуминов и глобулинов [56], однако распад белковой матрицы важен, так как он является необходимой предпосылкой для воздействия ферментов на зерна крахмала.

Расщепление белков в ячмене можно разделить на три стадии. Сначала расщепляются белки алейронового слоя и щитка на протеазы и карбоксипептидазы, обеспечивая тем самым наличие аминокислот, необходимых для синтеза ферментов, которые обуславливают изменения в эндосперме. На второй стадии гидролизуются резервные белки эндосперма и образуются другие аминокислоты. На третьей стадии происходит деполимеризация протенинов вблизи оси зерна, а продукты расщепления усваиваются щитком.

Важность протеолитической активности в том, что в ходе затирания происходит переход в сбраживаемый экстракт аминокислот (табл. 1.2), которые впоследствии служат питательной средой для дрожжей, позволяют накапливать биомассу, служат предшественниками вкусо-ароматических соединений, а также буферизируют уровень рН сусла. В пивоварении остающиеся при брожении белки участвуют в создании шапки пены или в образовании мути.

Таблица 1.2

Типичный состав пивного сусла

Компоненты	Содержание, г/л
Фруктоза	2,1
Глюкоза	9,1
Сахароза	2,3
Мальтоза	52,4
Мальтотриоза	12,8
Несбраживаемые углеводы	3,9
Общий азот (в пересчете на азот)	0,8
Аминокислоты (в пересчете на азот)	0,30
Всего аминокислот	1,65
Всего фенольных соединений	0,25
α -изокилоты	0,035
Ионы кальция	0,065

Изменения в крахмале

Данные микроскопии свидетельствуют, что процессу разрушения зерен крахмала предшествует разрушение клеточной стенки эндосперма и белковой матрицы. В ячмене разрушение более крупных зерен крахмала типа *A* и более мелких зерен типа *B* происходит по-разному. Зерна типа *B*, ассоциированные с матричными белками, разрушаются под действием поверхностной эрозии, а в зернах типа *A* начальное разрушение происходит в отдельных локусах. Полагают, что деполимеризирующие крахмал ферменты создают своего рода «каналы» к центру зерен крахмала, через которые туда и проникают.

Поскольку прорастание зерна при солодоращении происходит при температуре окружающей среды (в Великобритании — при 15–17 °С), деполимеризация зерен крахмала ферментами происходит, пока в них имеется избыток водородных связей. При

затирании с предварительной желатинизацией крахмала благодаря предварительной гидратации полимеров деполимеризация (или осахаривание) происходит значительно быстрее. Крахмал сначала мобилизуется у зародыша в области бороздки, а затем активность распространяется к дистальной кромке зародыша, после чего внутрь, к эндосперму. Гидролиз неповрежденных зерен крахмала происходит под воздействием α -амилазы с образованием декстринов, которые могут разветвляться (с α -(1-6)-связями) или не разветвляться (лишь с α -(1-4)-связями). Первые могут гидролизироваться до граничных декстриназ, присутствующих как в зрелом, так и прорастающем зерне [76]. Экзофермент β -амилаза, содержащийся в зрелом эндосперме, гидролизует декстрины с образованием мальтозы. У некоторых сортов ячменя этот фермент присутствует в неактивной форме и связан с матричным белком, становясь активным благодаря протеолитической активности прорастающего зерна. У других сортов большая часть этого фермента находится в свободном (несвязанном) состоянии и легко экстрагируется из ячменной муки водой. Следует отметить различие между сортами ячменя в моделях изоферментов в зависимости от того, велика или низка доля свободной β -амилазы [1], что не так давно было объяснено различием в последовательностях аминокислот в β -амилазе. При существующих пяти основных различиях в поведении ферментов [52] именно замещение аргинина цистеином в 115-й позиции способствует образованию дисульфидных связей и повышает долю связанной β -амилазы [50]. Тем не менее, несмотря на синтез и высвобождение ферментов, было рассчитано, что в ходе солодоращения расщепляется лишь 5–10% содержащегося в эндосперме крахмала (в основном в области зародыша) [35].

Деполимеризация в ходе затирания

Биохимия затирания

Важнейшим биохимическим процессом, происходящим при приготовлении ячменного суслу, является гидролиз крахмала и белков. Перед затиранием солода его предварительно измельчают. Измельченные частицы не должны быть слишком мелкими, чтобы не препятствовать последующей фильтрации. Мука грубого помола смешивается с водой и нагревается (нагрев может осуществляться и путем добавления горячей воды). В ходе гидратации ферменты крахмала начинают активизироваться и приобретать свои деполимеризующие свойства. При достижении температуры желатинизации разрушается структура крахмальных зерен с последующим растворением полимеров в воде. При этом резко возрастает скорость ферментативной деполимеризации. В ходе затирания важна скорость нагрева, которая должна быть увязана со степенью изменения эндосперма. Для зерен с твердым (неизменным) эндоспермом в целях полного разрушения клеточных стенок перед процессом желатинизации добавляют термолабильные β -глюканазу и протеазу (иначе потенциальные сбраживающие вещества останутся внутри зерна и для брожения будут потеряны).

В результате затирания получается смесь углеводов, минеральных веществ, солей и потенциальных источников азота, необходимых для получения дрожжевой биомассы. К компонентам солода могут быть добавлены другие злаки или продукты на их основе, называемые добавками (табл. 1.3). Получаемое сусло представляет собой раствор сбра-

живаемых и несбраживаемых сахаров, декстринов с линейной или разветвленной структурой, аминокислот, пептидов и белков, жиров, органических кислот и фосфатов. Конкретный состав суслу может быть очень разным и зависит от сорта ячменя, применявшихся добавок, степени модификации солода, наличия ферментов (эндо- и, иногда, экзогенных), а также от типа их действия.

Таблица 1.3

Характеристики добавок, используемых в пивоварении

а) Твердые добавки

Добавки	Использование влаги, %	Содержание, %, по сухой массе	Экстракт, %, по сухой массе	Белок, %, по сухой массе	Жиры, %, по сухой массе	Диапазон температур желатинизации, °С
Кукуруза (зерно)	Требует варки	12	90	0,5	0,9	62–74
Рис (зерно)	То же	12	92	7,5	0,6	61–78
Очищенный кукурузный крахмал	Варка при необходимости	11	103	0,5	0,05	62–74
Пшеничная мука	То же	11	86	8,5	0,76	58–64
Обжаренный ячмень	Без варки	6	72	14,5	1,6	Желатинизируется предварительно
Кукурузные хлопья	То же	9	83	9,5	0,6	Желатинизируются предварительно

б) Жидкие добавки (в % по сухой массе). По [39].

Добавки	Экстракт	Глюкоза	Фруктоза	Сахароза	Мальтоза + мальтотриоза	Несбраживаемые сахара
Сахароза	102	0	0	100	0	0
Инвертные сахара (глюкоза + фруктоза)	84	50	50	0	0	0
Кукурузный сироп с высоким содержанием глюкозы	84	43	0	0	37	20
Кукурузный сироп с высоким содержанием мальтозы	82	3	0	0	72	25

Деполимеризация полимеров крахмала

Основные ферменты в процессе затирания — это α -амилазы разной структуры (изоферменты). Их можно разделить на три группы [54]: первые две являются продуктами разных семейств генов ячменя [69], а третья состоит из ферментов, имеющих генотип группы II и ассоциированных с небольшим полипептидным ингибитором, который ингибирует также активность субтилизина протеазы. Ферменты группы I более активно участвуют в расщеплении крупных зерен крахмала, чем ферменты группы II. Конечный остаток глюкозы в декстринах, продуцированный активностью α -амилазы, характеризуется α -конфигурацией (подробнее об этих ферментах см. [11]).

Экзогенные β -амилазы способствует образованию дисахарида мальтозы, у которой свободная гидроксильная группа характеризуется β -конфигурацией. Активность β -амилазы уменьшается при достижении точки разветвления α -(1–6). Хроматографическими методами было выявлено наличие четырех компонентов со схожими антигенными свойствами. Эти белки, по всей видимости, представляют собой кластеры из небольшого числа полипептидов.

Хотя β -амилаза является главным участником процесса расщепления крахмала ячменного солода [2], при некоторых условиях она из-за своей термочувствительности утрачивает свойства гидролизатора крахмала [54]. Тем не менее, как отмечается в [46], в Японии был получен ячменный солод, который продуцирует более термостойкую β -амилазу, повышая тем самым сбраживаемость сусла (в отличие от европейских, австралийских и североамериканских сортов ячменя). β -амилаза с повышенной термостойкостью была получена также при добавлении в сусло дикого ячменя *Hordeum spontaneum* [23]. При сравнении последовательностей аминокислот в β -амилазе от сортов ячменя с разной термостойкостью в одном из японских термостойких сортов было выявлено три отличия. Одно из них было отмечено в С-оконечной области этого фермента, которая при прорастании и высвобождении связанной β -амилазы была удалена и не могла влиять на повышение термостойкости. Второе отличие наблюдается у сортов, не отличающихся высокой термостойкостью [45]. Из всех этих исследований был сделан вывод, что повышенная термостойкость β -амилазы японских сортов ячменя обусловлена заменой серина на лейцин в позиции 347.

В процессе деполимеризации крахмала участвуют и предельные декстриназы (*limit-декстриназы*), имеющие три формы: свободную активную, связанную неактивную и латентную растворимую, но известны сообщения об обнаружении лишь неактивной ее формы [76]. Считается, что латентная форма декстриназы представляет собой комплекс из граничной декстриназы с ингибиторами белка ячменя [54]. Высвобождение глюкозы из окончательных нередуцированных групп олигодекстринов и мальтозы происходит под воздействием еще одного фермента — α -глюкозидазы. Активность этих ферментов значительно снижается при повышенных температурах, применяемых для желатинизации крахмала, а при температурах затирания у α -амилаз наблюдается явная деполимеризационная активность (их стабильность повышается при присутствии в сусле ионов кальция). Таким образом, для пивоварения важно содержание в замочной воде минеральных веществ, которые влияют на состав сбраживаемых веществ в сусле и качество получаемого пива.

Содержащаяся в сбраживаемых экстрактах граничная декстриназа является более термостойкой, чем чистый фермент, сохраняя некоторую активность при температурах затирания, но значительные количества разветвленных декстринов остаются в пиве,

подтверждая тот факт, что степень разрушения связей при затирании невелика [23]. Это может быть вызвано присутствием продуктов расщепления крахмала, ингибирующих действие граничной декстриназы. Кроме того, в солоде остается значительное количество ингибиторов белков ячменя.

Разрушение клеточных стенок

Поскольку стенки клеток глюканов и пентозанов характеризуются различной растворимостью в горячей воде, по мере повышения температуры при желатинизации крахмала будут растворяться разные фракции. При температурах выше 63 °С активность β -глюканазы снижается, и β -глюканы преобразуются в резиноподобные вещества, повышающие вязкость сусла и приводящие к проблемам при сливе. Желатинизация и деполимеризация крахмала, растворение белков при температурах затирания также приводят к последующей гидратации и растворению глюканов и пентозанов. Как только эти температуры окажутся выше тех, при которых активируются соответствующие деполимеризирующие ферменты, содержащиеся в клеточной стенке углеводы растворяются и переходят в сусло.

Гены, кодирующие термостойкие β -глюканазы, встречаются как у грибов, так и у бактерий, и, следовательно, могут служить мишенями в работах по генной инженерии ячменя. Тем не менее, несмотря на значительные достижения в этой области [41], следует еще преодолеть негативные настроения в обществе относительно генетически модифицированных продуктов и ряд технических проблем.

Термостойкость (1–3,1–4)- β -глюканазы ячменя может быть результатом преобразования С-оконечной петли, так как этот участок строения фермента нестабилен. Для осуществления замен восьми аминокислот и кодировки фермента использовался направленный мутагенез с ДНК, причем три из них, увеличивавших термостойкость фермента, были расположены в С-оконечной петле. Наибольшее увеличение термостойкости было достигнуто при замене гистидина на пролин в положении 300, которая должна снижать энтропию находящегося в «раскрытом» состоянии фермента.

Растворение и расщепление белков и нуклеиновых кислот

Большинство аминокислот или свободного α -аминного азота сусла высвобождается при солодоращении, а не при затирании, но расщепление белков в ходе затирания продолжается и проходит две стадии. На первой стадии они растворяются, после чего происходит гидролиз до пептидов, которые по ходу протеолиза уменьшаются в размерах. На второй стадии пептиды преобразуются в аминокислоты (преимущественно под действием карбоксипептидазы) [27]. По разным оценкам, в обычном солодовом сусле около 60% всех белковых веществ присутствует в виде аминокислот, 20% — в виде пептидов, а еще 20% представляют собой полипептиды с высокой молекулярной массой, способные вызывать в пиве образование мути.

Нуклеиновые кислоты соложенного ячменя растворяются и гидролизуются, превращаясь в нуклеотиды, которые, в свою очередь, преобразуются в пуриновые и пиримидиновые нуклеозиды, а затем — в свободные основания и сахара. Данный процесс способствует также выделению фосфора, необходимого для формирования биомассы дрожжей.

Экстракция жиров при затирации

На экстракцию жиров влияют температура затирации, уровень рН и степень термомеханического воздействия. Если при затирации используются высокие температуры в сочетании с компрессией суслу при последнем фильтровании, уровень экстракции жиров (липидов) в сусло повышается, и это может сказаться на последующем синтезе сложных эфиров дрожжами. Для роста дрожжей в ходе брожения важным фактором является наличие достаточного количества ненасыщенных жирных кислот.

Процессы, происходящие в ходе спиртового брожения

Расщепление разветвленных декстринов

Разветвленные декстрины были обнаружены в сусле предприятий по производству шотландского виски, и поскольку они не сбраживаются дрожжами, то могут обуславливать снижение выхода спирта [15]. В отличие от пивного суслу, сусло при производстве спирта перед ферментацией не подвергается кипячению, и поэтому ферменты (включая граничную декстриназу) активны как в лабораторных, так и в промышленных условиях. Считается, что добавление граничной декстриназы к ингибиторам протеиназы при затирации дает положительный эффект. Такие комплексы с добавлением граничной декстриназы лучше переносят инактивацию в процессе затирации, и тем самым для брожения используется более высокий уровень свободной граничной декстриназы, что сокращает количество разветвленных декстринов и повышает выход спирта [15]. Хотя механизм высвобождения свободной граничной декстриназы ясен еще не до конца, он, возможно, связан с изменением уровня рН в ходе брожения.

Образование этилкарбамата

В следовых количествах этилкарбамат присутствует во многих продуктах брожения и напитках. Поскольку он считается канцерогеном [3], его содержание в пищевых продуктах регламентируется. В производстве шотландского виски образование этилкарбамата происходит в основном в результате модификации веществ-предшественников (прекурсоров) этилкарбамата, присутствующих в ячменном солоде [18]. Цианогенный гликозид (эпигетеродендрин, ЭПГ) [25] образуется в ростках прорастающего ячменя и не разрушается при сушке и затирации. В ходе брожения он гидролизуется β -глюкозидазой дрожжей до изобутеральдегидцианогибрида (ИБАЦ), нестабильного при температурах выше 50 °С, и в процессе дистилляции он распадается с образованием цианистого водорода. В присутствии кислорода и меди цианистый водород вступает в реакцию с этиловым спиртом, и образуется этилкарбамат [18].

Количество образующегося ЭПГ зависит от сорта ячменя, а также от условий его созревания и солодоращения [19]. Кроме того, у разных сортов ячменя взаимосвязь между ростом первого листа и количеством ЭПГ различна, а некоторые сорта ячменя вообще не вырабатывают ЭПГ [20]. Данное явление иногда объясняют мутацией, блокирующей данный путь биосинтеза и повышающей сопротивляемость зерна к ложномучнистой росе («милдью»), что свойственно сортам ячменя, произрастающим в арабских странах. Позднее было подтверждено, что генетический фактор, отвечающий за выработку ЭПГ, и несколько локусов, отвечающих за устойчивость к ложномучнистой росе,

находятся на одной и той же хромосоме. Таким образом, первоначальная селекция видов ячменя, не вырабатывающих ЭПГ, произошла, судя по всему, случайно, но в настоящее время именно такие сорта предпочитают многие шотландские производители виски.

Многократное параллельное сбраживание

Процесс обычного сбраживания зернового сырья (например, при производстве пива или виски) осуществляется в две последовательные стадии осахаривания и спиртового брожения. Альтернативный подход к сбраживанию заключается в применении осахаривания несоложенного сырья, протекающего параллельно со спиртовым брожением (такой подход применяется при производстве sake и некоторых восточных напитков, получаемых без спиртового брожения). В этом случае гидролиз крахмала осуществляется при помощи *Aspergillus oryzae* («кодзи»). Традиционная технология включает замачивание и обработку паром шлифованных зерен риса (при шлифовке удаляется до 25–50% самого зерна), на которые затем высеивают споры *A. oryzae* [48]. После замачивания в течение 40–50 ч при температуре 30–40 °С рис охлаждают во избежание дальнейшего прорастания. Для управления брожением на этой стадии важно следить за температурным и влажностным режимами. Дрожжевую культуру («мото») подготавливают, используя либо спонтанное брожение диких дрожжей в смеси «рис-кодзи, обработанный паром рис и вода», либо определенный штамм культурных дрожжей. Изначально процессом брожения управляли по росту молочнокислых бактерий, которые препятствовали росту микроорганизмов порчи, пока возрастающая концентрация этилового спирта в растворе не убивала сами молочнокислые бактерии. При современных технологиях для ускорения роста дрожжей применяют добавление молочной кислоты и более высокие температуры. Получающийся затор («мороми») затем последовательно в три стадии смешивают с дополнительной порцией из обработанного паром риса и риса-кодзи, а воду добавляют к «мото» (эта процедура занимает 4 дня). После этого брожение длится 15–18 дней, пока уровень содержания спирта не достигнет примерно 20% (при этом очень важен контроль температуры). Для прекращения брожения в раствор могут добавить чистый спирт. Концентрация глюкозы в таком заторе не превышает 20 г/л, в результате чего достигается относительно высокая концентрация этилового спирта. В конце процесса брожения sake фильтруют, пастеризуют и некоторое время выдерживают перед окончательной пастеризацией и розливом в бутылки при 15%-ном содержании этилового спирта. В настоящее время применяют современные варианты этого процесса с использованием высоких температур осахаривания риса еще до добавления дрожжей при приготовлении «мото» и осахаривание всей варки при самой высокой температуре, что позволяет исключить необходимость трехстадийного последующего смешивания.

Плодовое сырье

Плодовые соки и их состав

Чаще всего для производства сбразживаемых соков используют специальные сорта винограда и яблок. Переработка плодов в настоящее время представляет собой высоко-механизированный процесс, но из-за сбоев в технологии часто случаются существенные потери аромата и ухудшение качества соков. Качество сока очень зависит от технологии переработки плодов, так как чистый яблочный сок, например, сразу же после отжима представляет собой жидкость без цвета и запаха, однако в течение нескольких секунд в нем происходят ферментативные реакции, сок темнеет и мутнеет с появлением характерного яблочного аромата. У таких соков в ходе хранения может выпадать осадок [49]. У виноградных соков в зависимости от их состава проявляются различные свойства [55]: окрашивание из-за наличия антоцианинов, их глюкозидов и продуктов конденсирования [40], усиление вкуса из-за определенного соотношения органических кислот, сахаров и фенольных соединений [67], а аромат определяется составом вторичных метаболитов [74]. Сладкий или кислый вкус плодовых соков оценивают по общему содержанию и соотношению сахаров и органических кислот.

Основными углеводами в яблоках и винограде являются моно- и дисахариды. В среднем в 100 г винограда (по сухой массе) содержится 6,2 г глюкозы, 6,7 г фруктозы, 1,8 г сахарозы, 1,9 г мальтозы и 1,6 г других моно- и олигосахаридов [50]. Кроме того, в виноградном соке содержатся пектины. Что касается яблок, то в них содержится 7–14% сахаров (по сырой массе), подавляющую долю которых составляют глюкоза, фруктоза и сахароза, а другие сахара, включая ксилозу, наблюдаются лишь в следовых количествах [49]. Содержание фруктозы в 2–3 раза превышает содержание глюкозы. Содержание сахарозы зачастую равно содержанию глюкозы, но по мере созревания яблок содержание глюкозы снижается. В ходе хранения яблок содержание сахаров с низкой молекулярной массой растет по мере расщепления крахмала. В кислой среде большинства фруктовых соков сахароза претерпевает инвертирование или гидролиз с образованием фруктозы и глюкозы.

В яблоках и грушах синтезируемые в листьях сахара транспортируются в плоды в виде сорбита, тогда как у других фруктов в плоды транспортируется сахароза. У груш содержание сорбита достигает 20 г/л [79], а у яблок — 4–12 г/л. В составе незрелых яблок важным компонентом является крахмал (до 2% их сырой массы). Размер крахмальных зерен, разделенных вакуолями, составляет от 1 до 16 мкм. При нагревании соков в процессе их производства до температур выше 60 °С крахмал яблок и груш начинает желатинизироваться, что может представлять собой определенную технологическую проблему.

Концентрация органических кислот в плодах связана с несколькими факторами, к которым относятся степень зрелости плода, его генотип, сезонные, климатические и агротехнические условия. У яблок основной кислотой (80% от всех органических кислот) является яблочная, концентрация которой варьирует от 0,18 до 1,4% (в среднем 0,5%). Присутствуют также хинная кислота (в концентрации 0,04–0,46%) и следовые количества лимонно-яблочной и шикимовой кислот. В винограде преобладает *D*-винная кислота, содержатся заметное количество яблочной кислоты, а также (в небольших количествах) многие другие кислоты [55]. Значение рН виноградных соков обычно составляет от 3 до 4, а яблочных — около 3. Для достижения оптимальных

вкусо-ароматических характеристик вина виноград должен быть такой степени зрелости, чтобы значение рН виноградного сусла было относительно высоким [13].

Содержание растворимых белков во многих фруктовых соках очень невелико (в яблочных соках — 10–250 ppm (частей на миллион), не превышая, как правило, 100 ppm). В яблочных соках 89% растворимых азотсодержащих соединений составляют свободные аминокислоты, 79% из которых — это аспарагин [16]. В свежеежатых яблочных соках следующими по степени значимости азотсодержащими соединениями являются глутаминовая и аспарагиновая кислоты, причем тирозин, триптофан и цистеин не обнаружены. Считается, что в яблочных соках из десертных сортов яблок содержится больше аминокислот, чем в соках, полученных из яблок для производства сидра [32], а в соках из яблок, снятых с молодых яблонь, аминокислот больше, чем в соках из яблок со старых деревьев. В ходе хранения содержание аминокислот в соках снижается из-за реакции Майяра (реакции неферментативного потемнения), дополняющей реакции ферментативного потемнения, в ходе которых окислительное действие фенолоксидазы катализирует соединение содержащихся в плодах фенолов с полифенолами.

Полифенолы различной структуры играют важную роль в производстве плодовых алкогольных напитков (таких, как сидр и плодовые вина), так как именно полифенолы обеспечивают их букет и цвет. Что касается яблочного сидра, то в нем наиболее важную роль в образовании букета и цвета играют такие полифенолы, как хлорогеновая кислота и олигомерные процианидины на основе эпикатехина. В белых винах формирование желаемого желтовато-золотистого цвета и минимизация потемнения связано с окислением кафтаровой кислоты с участием глутатиона. В производстве красных вин очень важно экстрагирование антоцианиновых красителей из кожицы винограда в ходе винификации. Различия между красными винами обусловлены различными моделями ацилирования глюкозидов мальвидина и пеонидина [28]. Косточки и кожица винограда характеризуются высоким содержанием олигомерных процианидинов, которые придают красным винам терпкость.

Свойственный фруктам аромат обусловлен летучими соединениями, но при брожении он не всегда сохраняется. В сидре, например, летучие вкусо-ароматические соединения образуются в ходе брожения под действием дрожжей, а не переходят непосредственно из фруктов. С другой стороны, органолептическое восприятие интенсивности мускатного аромата связано с такими характерными для виноградных вин соединениями, как монотерпены [82], а легкий перечный привкус *Cabernet Sauvignon* (Каберне Совиньон) присущ самим ягодам винограда, из которого это вино изготавливают [61].

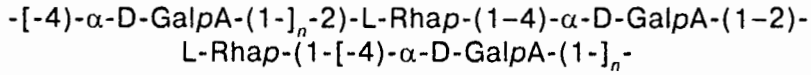
Получение плодовой пульпы

У плодов в клеточных стенках содержится гораздо большее число полисахаридов, чем у зерновых культур. Основной отличительной чертой здесь является наличие пектиновых веществ, которые подразделяются на пектины (если более 75% мономеров этерифицируются метанолом) и пектиновые кислоты (рис. 1.7).

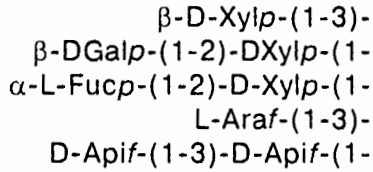
Эти полимеры часто называют галактуронами и рамногалактуронами в зависимости от относительного содержания в них галактуроновой кислоты и рамнозы. Арабинаны, галактаны и арабиногалактаны также относят к пектиновым веществам, причем

последние могут иметь как линейную, так и разветвленную структуру (рис. 1.7). В яблочных выжимках пектиновые вещества составляют от 1,5 до 2,5% (по сырой массе). У груш клеточная стенка на 16% состоит из лигнина — полифенола, обычно встречающегося в древесине.

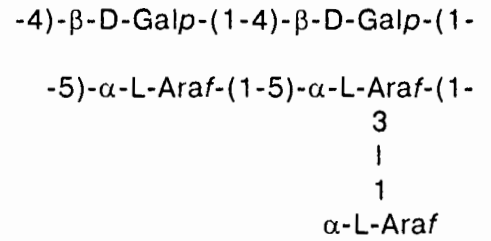
а) Рамнагалактуронаны
Главная цепочка в пектинах



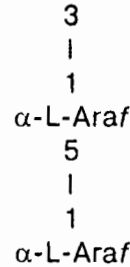
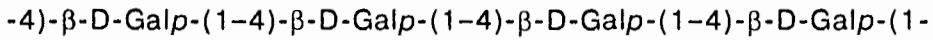
Короткая боковая цепочка пектинов



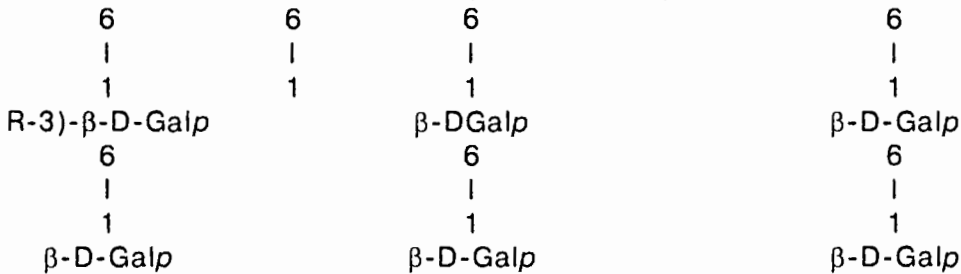
Длинная боковая цепочка пектинов



б) Арабиногалактаны I



в) Арабиногалактаны II



где R = L-Araf-(1- или \beta-L-Arap-(1-3)-L-Araf-(1-

г) Арабинаны



Рис. 1.7. Структура арабиногалактановых полимеров гемицеллюлозы плодов. По [85]

Пектины сосредоточены в средней ламелле между клетками (рис. 1.8). В неповрежденной ткани пектиновые вещества обычно нерастворимы, и их называют протопектинами. Нерастворимость объясняется молекулярной массой полимера, хотя этому способствует и наличие двухвалентных катионов (например, Ca^{2+}). Содержание гемицеллюлозы и целлюлозы в клеточной стенке у фруктов может быть очень разным (термин «пентозаны» применяется в основном к зерну). По разным оценкам, у груш клеточные стенки состоят из 21,4% глюкозы, 21% ксилозы и 10% арабинозы [42], тогда как у яблок — из 76% глюкозы, 1,2% ксилозы и 6% арабинозы [47]. Еще более усложняет ситуацию тот факт, что некоторая часть полисахаридов может присутствовать в виде протеогликана или полисахаридно-белковых комплексов.

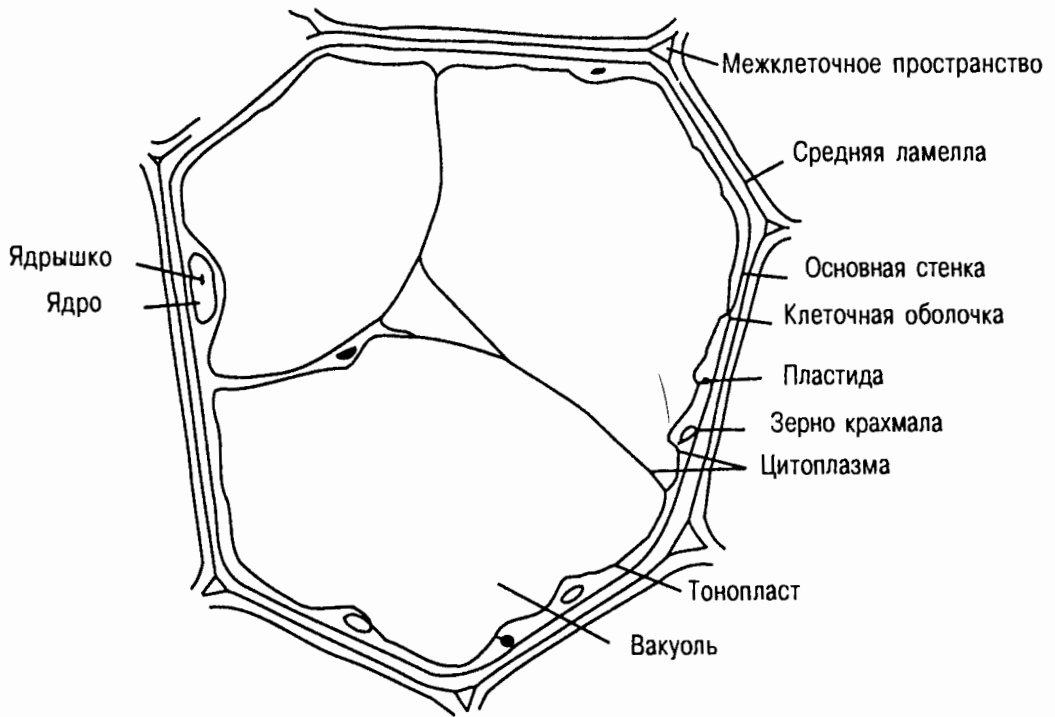


Рис. 1.8. Упрощенная структура клетки плодов. По [85]

При таком разнообразии и высоком содержании углеводов в клеточных стенках плодов для обеспечения требуемого выхода соков высокого качества в процессе переработки фруктов необходимо использовать экзогенные ферменты. Известно, что растворению и расщеплению пектинов способствуют разные ферменты, в частности, полигалактуроназа, пектин- и пектатлиаза, которые часто упоминаются в научной литературе, хотя не следует забывать и об α -L-арабинофуранозидазе и арабиназе. Пектинметилэстеразы также играют немаловажную роль — эти эстеразы карбоксильной кислоты гидролизуют эфирные связи с высвобождением в сусло метанола. Таким образом, в сусле может содержаться до 2% метанола, придающего напитку резкий, обжигающий вкус. Пектин- и пектатлиазы являются *транс*-элиминазами, вырабатываемыми микроорганизмами, тогда как гидролазы для тканей высших растений являются эндогенными.

При получении мезги происходит ее обогащение экзогенными пектиназами микробиологического происхождения. Ферментная обработка придает прозрачным сокам хорошие реологические свойства, так как у многих ягод, особенно у черной смородины, одни

лишь термомеханические воздействия приводят к получению полужелированной массы. Еще одним полезным побочным эффектом является присутствие в промышленно применяемой пектиназе различных глюкозидаз, которые повышают содержание летучих вкусоароматических соединений в сусле путем гидролиза гликозидов-прекурсоров. При производстве белого вина в процессе получения виноградной мезги использование ферментов дает большие выгоды, поскольку при этом требуется меньше термомеханических воздействий и, соответственно, уменьшаются потери летучих соединений.

Наличие в виноградном сусле твердых частиц может повлиять на качество вина. Доказано, что наличие большого числа твердых частиц повышает скорость высвобождения CO_2 в ходе брожения с уменьшением содержания эфиров [12].

Гидролизу эфиров при созревании вин способствует низкий уровень рН в начальном сусле.

Особенности переработки некоторых видов плодов

При переработке многих плодов необходимо учитывать их свойства и особенности. Тот или иной сорт одного вида фруктов может иметь свои вкусоароматические свойства, которые требуют применения особых технологий. Например, в дистилляте груш *Williams* (Вильямс) сортовые особенности обусловлены наличием этил-*транс*-2-цис-4-декади-эноата. Чтобы максимально подчеркнуть «вильямсовский характер», груши перерабатывают мягкими, почти в перезрелом состоянии, а это требует длительного хранения и осторожного затирания в присутствии кислоты для предупреждения бактериального загрязнения [22]. Айва также требует особых технологий, поскольку поверхность этих твердых фруктов «волосатая» и щетинки придают дистилляту побочные вкус и аромат [70]. Следует избегать долгого замачивания (мацерации) айвы, так как в ее кожуре содержится много амигдалина, который расщепляется с образованием бензальдегида, цианистого водорода и глюкозы. Предельно допустимое количество синильной кислоты в вишневых дистиллятах не должно превышать 40 ppm (смертельная доза для человека — около 70 мг), и ее присутствие представляет типичную проблему при работе с дистиллятами косточковых фруктов [22].

Вкус кирша (вишневки) не связан напрямую с наличием в ягодах летучих соединений. Сброженное фруктовое сусло оставляют открытым в течение нескольких недель. В этот период уксусная кислота, продуцируемая бактериями, вступает в реакцию с другими соединениями, в результате чего продуцируется большое число ароматобразующих эфиров, придающих напитку его отличительный вкус. При работе с дистиллятами малины, которые экстрагируют чаще этиловым спиртом, а не брожением (из-за низкого содержания в ягодах сахара), следует контролировать процесс взаимодействия малиновой пульпы и этилового спирта. Следует также избегать избыточного экстрагирования семечковых масел, содержащих некоторые насыщенные жирные кислоты — пальмитиновую, линолевою и линоленовую. Эти кислоты впоследствии этерифицируются, и, хотя присутствие небольшого количества этих эфиров усиливает оранолептическое восприятие малинового аромата, их избыток приводит к появлению посторонних вкусов и ароматов [71].

При производстве плодовой пульпы следует соблюдать осторожность. Например, пульпа из перезрелых слив характеризуется высоким рН и, следовательно, подвержена риску бактериального загрязнения, что может привести к изменению цвета под воздействием масляной кислоты и акролеина. Если при производстве дистиллятов

виноградные выжимки долго подвергаются воздействию атмосферного воздуха, то образуется избыточное количество метанола и ацетальдегида [22]. Здесь интересно отметить, что при производстве пуэрториканского, ямайского и мартиниканского рома присутствие ацетальдегида, наоборот, желательное [62]. Кроме того, причиной появления в роме 2-этил-3-метил-бутановой кислоты является процесс бактериального брожения. Хотя одной из основных культур для производства спиртных напитков является сахарный тростник, немаловажное значение (хотя не всеми осознанное) играет и меласса. Присутствие в коньяке различных терпеноидов может быть объяснено тем, что они имеются в винограде, но многие эти соединения присутствуют и в роме [68]. В роме отмечено и наличие ионина (рис. 1.9), который продуцируется в результате теплового разрушения витамина А, и бревикомина (феромона, выделенного сначала из самок соснового жука *Dendroctonus brevicomis*) [68].

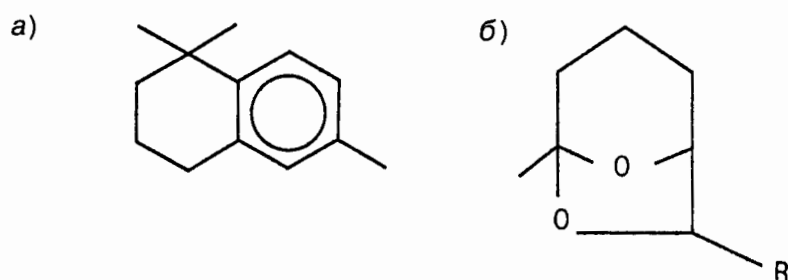


Рис. 1.9. Структура некоторых нетипичных соединений, обнаруженных в роме: а) ионин; б) бревикомин и его аналоги (R = Et, Pr, Bu). По [68]

Литература

1. Allison, M. J., Swanston, J. S. (1974). J. Inst. Brew, 80, 285–291.
2. Arends, A. M., Fox, G. P., Henry, R. J., Marschke, R. J., Symons, M. H. (1995). J. Cereal Sci., 21, 63–70.
3. Aylott, R. I., McNeish, A. S. and Walker, D. A. (1987). J. Inst. Brew, 93, 382–386.
4. Bamforth, C. W. and Kanauchi, M. (2001). J. Inst. Brew, 107, 235–240.
5. Bamforth, C. W., Martin, H. L. and Wainwright, T. (1979). J. Inst. Brew, 85, 334–338.
6. Banks, W. and Greenwood, C. T. (1975). Starch and its Components. – Edinburgh: Edinburgh University Press.
7. Barnes, P. J. (1989). Wheat in milling and baking // Cereal Science and Technology / Palmer, G. H. (ed). – Aberdeen University Press, Aberdeen, pp. 367–412.
8. Barrett, J. and Kirsop, G. H. (1971). J. Inst Brew, 77, 39–42.
9. Bathgate, G. N. and Cook, R. (1989). Malting of barley for Scotch whiskies // The Science and Technology of Whiskies / Piggott, J. R., Sharp, R. and Duncan, R. (ed.). – London: E. B. Longman, pp. 19–63.
10. Bathgate, G. N., Palmer, G. H. and Wilson, G. (1974). J. Inst. Brew, 80, 278–285.
11. Berry, D. R. and Paterson, A. (1990). Enzymes in the food industry // Enzyme Chemistry: Impact and Applications, 2nd ed. / Suckling, C. J. (ed.). – London: Chapman and Hall, pp. 306–351.
12. Bertrand, A. (1983). Volatiles from grape must fermentation // Flavor of Distilled Beverages Origin and Development / Piggott, J. R. (ed.). – Chichester, UK: Ellis Horwood, pp. 93–109.

2

ВИДЫ БРОЖЕНИЯ СПИРТНЫХ НАПИТКОВ

Д. Р. Берри, Дж. С. Слотер (*D. R. Berry, J. C. Slaughter*)

Дрожжи

Брожение большинства спиртных напитков осуществляется с помощью штаммов дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. Хотя на протяжении многих лет в пивоварении было принято различать дрожжи верхового брожения (для темных сортов пива) — *S. cerevisiae* и дрожжи низового брожения (для светлых сортов пива) — *S. carlsbergensis* (или *S. uvarum*, как их называли позже), в настоящее время общепризнано, что эти штаммы дрожжей следует относить к одному и тому же роду, а именно — *S. cerevisiae* [11]. Это не означает, что дрожжи низового брожения не имеют собственных отличительных черт. Известно, что они могут вырабатывать галактозидазу и метаболизировать мелибиозу. Аналогичным образом дрожжи *S. diastolicus*, поскольку содержат ген глюкоамилазы, обладают доказанной способностью метаболизировать декстрины с низкой молекулярной массой, но и их также считают штаммом рода *S. cerevisiae*.

На большинстве предприятий по производству спиртных напитков используют промышленные штаммы дрожжей *S. cerevisiae*, но известно и о применении в производстве рома дрожжей *Schizosaccharomyces pombe*. Дрожжи для саке также являются штаммом рода *S. cerevisiae*. Различие между дрожжами низового брожения, которые в конце брожения оседают на дно бродильного чана, и дрожжами верхового брожения, которые всплывают на поверхность и снимаются вместе с пеной, в наше время большого значения не имеет, поскольку при производстве многих сортов темного пива используемые дрожжи оседают в конце брожения и удаляются центрифугированием, а не традиционными способами [11].

В производстве вин ситуация гораздо сложнее: более двухсот видов дрожжей винного брожения относятся к 28 родам [19]. Несмотря на огромный объем проведенных лабораторных исследований, до сих пор неясно, какие виды дрожжей наиболее важны для винного брожения. Многие современные виноделы, ограничив рост диких дрожжей двуокисью серы, вводят в бродильный чан особые дрожжевые штаммы (зачастую *S. cerevisiae*). Тем не менее многие считают, что для удовлетворительного развития вкуса и аромата важно разнообразие штаммов дрожжей. Похоже, что штаммы *S. cerevisiae* для ускорения продуцирования спирта важны при любом винном брожении.

С открытия в 1935 г. Винге (*Winge*) полового размножения дрожжей для получения улучшенных штаммов пивоваренных, спиртовых и винных дрожжей стали применяться классические методы генной инженерии. С 1979 г. после первого удачного опыта применения методов генной инженерии к дрожжам эти методы начали применять

для получения штаммов *S. cerevisiae* с новыми свойствами. Некоторые из них, в частности, способность сбрасывать крахмал, продуцировать β -глюкоканазу и изменять вкусо-ароматический профиль, потенциально могут быть использованы в бродильном производстве. Тем не менее в настоящее время негативное отношение потребителей к генетически модифицированным продуктам препятствует применению генетически модифицированных дрожжей в промышленном производстве.

В пивоварении и производстве спирта засевные дрожжи обычно собирают из дрожжей, использованных в предшествующем процессе брожения. В виноделии источником засевных дрожжей считается наличие на коже винограда эндогенных дрожжей. В любом случае популяция получаемых дрожжей является смешанной по составу.

В настоящее время на большинстве пивоваренных предприятий используют следующую технологию получения засевных дрожжей. В конце роста дрожжей их снимают из бродильного чана, проводят кислотную промывку и до последующего использования хранят. При использовании традиционных технологий засевные дрожжи являются смешанными, но чаще в качестве засевных дрожжей используют особые для каждого конкретного типа пива штаммы. Их получают из лабораторно выведенной культуры и через некоторые интервалы времени запас дрожжей пополняют. Поскольку дрожжи в процессе дистилляции погибают, большинство производителей спирта закупают засевные дрожжи аэробного типа.

В виноделии ситуация иная. Исследования дрожжей, присутствующих на поверхности винограда, показали, что в виноградном сусле количество колониеобразующих единиц (КОЕ) составляет от 10^3 до 10^4 КОЕ/мл. Среди подобных дрожжей, растущих на поверхности винограда, выделены несколько родов, из которых 50–75% — это *Kloeckera* и *Hanseniaspora spp.*, и достаточно распространены *Candida*, *Kluyvomyces* и *Hansenula*.

Вместе с тем преобладающие в виноделии *S. cerevisiae* вообще отсутствуют на поверхности винограда и в свежем сусле или присутствуют в очень низких концентрациях. В настоящее время считается, что естественная популяция *S. cerevisiae* развивается на винодельческих предприятиях в результате размножения на поверхности оборудования, причем так, что каждая новая партия инокулируется тем же дрожжевым штаммом.

В винодельческой промышленности широко применяют особые культуры *S. cerevisiae*, и число таких культур быстро растет. Анализ количественных данных свидетельствует, что, хотя в течение первых дней винного брожения растут и другие виды дрожжей, *S. cerevisiae* быстро начинают доминировать и именно они продуцируют большую часть спирта. Это объясняется повышенной чувствительностью несхаромических дрожжей к этиловому спирту, рост которых более заметен при низкотемпературном брожении (при температурах ниже $20\text{ }^{\circ}\text{C}$), что характерно для брожения красных вин [10, 22]. Многие виноделы закупают промышленные засевные дрожжи, хотя иногда по-прежнему полагаются на натуральную микрофлору или на дрожжи, размножающиеся на поверхности оборудования и инокулирующие каждую новую партию сусла [22]. Ниже основное внимание мы уделим физиологии дрожжей *S. cerevisiae* в таких условиях их роста, которые характерны для производства спиртных напитков.

Физиология роста дрожжей

Потребность в питательных веществах

Для роста и размножения дрожжей помимо углерода и азота требуются как микроэлементы, содержащие магний, натрий, калий, железо, цинк, медь, марганец, так и другие неорганические вещества — хлориды, сера и фосфаты. Для достижения требуемых показателей роста дрожжам также нужны витамины — биотин, пантотеиновая кислота, инозит, тиамин, пиридоксин и никотиновая кислота [15, 29]. Так как процесс брожения спиртных напитков обычно проходит в пивном или виноградном сусле, то дрожжи в процессе размножения обычно не испытывают недостатка вышеперечисленных питательных веществ. Если же питательная среда разбавляется какими-либо добавками, то и концентрация питательных веществ снижается, и в этих случаях может понадобиться введение дополнительных питательных веществ. В анаэробных условиях дрожжам *S. cerevisiae* для размножения необходимы также стерины и ненасыщенные жирные кислоты (подробнее об этом см. ниже).

Потребление углеводов

Для размножения *S. cerevisiae* необходимы определенные углеводы. Пивоваренные и спиртовые штаммы этого рода дрожжей обладают способностью утилизировать и метаболизировать моносахариды (глюкозу, маннозу, фруктозу и галактозу), дисахарид мальтозу и трисахарид мальтотриозу. Утилизироваться могут также дисахариды сахара и мелибиоза, поскольку в клеточной стенке этих дрожжей присутствуют ферменты (инвертаза и α -галактозидаза), гидролизующие эти сахара так, что может усваиваться входящая в их состав гексоза. Некоторые штаммы *Saccharomyces* (так называемые диастатические) вырабатывают глюкоамилазу, которая расщепляет декстрины со средней молекулярной массой и связями α -(1–4). Так как глюкоамилаза действует на декстриновую цепочку случайным образом и может «обходить» связи типа α -(1–6), штаммы, продуцирующие глюкоамилазу, не способны полностью метаболизировать крахмал [25]. Способность дрожжевых клеток метаболизировать углеводы зависит от состава питательной среды, хотя способность усваивать и перерабатывать глюкозу присутствует всегда. Основным фактором контроля выступает явление, известное как «подавление глюкозы». В присутствии легкоусваиваемых сахаров (таких, как глюкоза) многие функции клеток — митохондриальное дыхание, синтез глюкоамилазы и инвертазы, утилизация галактозы, мальтозы и мальтотриозы — подавляются [3]. По мере накопления научных данных стало понятно, что глюкоза способствует синтезу некоторых ферментов и вызывает модификацию существующих ферментов с положительной и отрицательной ковалентностью. Глюкоза активирует также аденозинтрифосфатазу мембраны плазмы клетки (АТФазу) — фермента, отвечающего за градиент плотности протонов в мембране и стимулирующего потребление аминокислот и простых ионов, поступающих через систему протонного симпорта. Тем самым с помощью RAS-протеинов, аденилатциклазы, фосфорилирования и дефосфорилирования белков запускается гликолитический путь биосинтеза ферментов — в частности, фосфофруктокиназы, фруктозо-6-фосфатфосфатазы и пируваткиназы — так, чтобы облегчить гликолиз и затруднить глюконеогенезис. Этот процесс регулирования позволяет ассимилировать сахара из питательной среды сложного состава (в частности,

пивного сусла) в определенной последовательности — сначала глюкозу и фруктозу, а затем — мальтозу и мальтотриозу. В пивоварении засевные дрожжи характеризуются обычно высокой активностью инвертазы, так как они собираются в конце предыдущего цикла брожения, когда в питательной среде уже не осталось глюкозы. Таким образом, сахароза и глюкоза быстро утилизируются. Благодаря эффекту подавления глюкозы при продуцировании инвертазы дрожжи, собранные со среды, содержащей глюкозу, не будут утилизировать сахарозу до тех пор, пока не будет почти полностью утилизирована глюкоза.

Потребление глюкозы

Для дрожжей наиболее предпочтительным источником углерода и энергии считается глюкоза, однако, несмотря на огромный объем исследований, способы транспорта глюкозы в клетку до второй половины 1990-х гг. были недостаточно ясны. Предыдущие работы свидетельствовали, что этот процесс является преимущественно диффузионным, а кажущаяся вязкость K_m меняется с изменением концентрации глюкозы в питательной среде. Были идентифицированы несколько транспортеров гексозы, способных к изменчивой экспрессии. После открытия в 1996 г. полного генома дрожжей [12] научные исследования шагнули далеко вперед. В результате исследований генома было выявлено целое семейство транспортеров гексозы, состоявших из не менее чем 20 белков, и на основании этого удалось понять, что сначала образуются «мутанты», не способные размножаться на глюкозе. Это потребовало удаления генов с *HXT1* до *HXT7* и *GAL2* и имплантации их на соответствующие локусы мутантов с последующим изучением характеристик этих белков-транспортеров [4, 24]. Гены *Hxt1p* и *3p* являются транспортерами с низким сродством, *Hxt2p* и *4p* — с умеренно низким, а *Hxt6p*, *7p* и *Gal2p* — с высоким сродством. Гены *Snf3p* и *Rgt2p* больше задействованы в оценке внешней концентрации глюкозы, чем в транспорте этого сахара. Гемостатические исследования показали, что транскрипция генов *HXT1–HXT7* в полных цепочках коррелирует с концентрацией глюкозы в питательной среде, а транскрипция гена *GAL2* встречается лишь в условиях ограниченного количества галактозы. Кинетика потребления глюкозы при различных условиях согласуется с ранее полученными данными о штаммах с единственным транспортером [8]. При существенном увеличении концентрации глюкозы в питательной среде происходит активное протеолитическое разрушение транспортеров глюкозы с высоким сродством *Hxt6p* и *Hxt7p* [17]. В настоящее время уже ясно, что транспорт глюкозы (гексозы) в дрожжевой клетке зависит от количества транспортных белков, концентрация которых в клеточной мембране активным образом «настраивается» на состав питательной среды путем регулирования транскрипции генов и преобразования белков. Предполагается, что в этом процессе участвуют также процессы расщепления убиквитина и вакуолей. Таким образом, общеклеточные параметры кинетики потребления глюкозы мягко поднастраиваются к концентрации сахара в питательной среде.

Природа «глюкозного сигнала» до сих пор точно неизвестна, но можно описать некоторые возможные механизмы его действия. Исследование штаммов без генов *hxt1–hxt7* с одним пересаженным геном-транспортером показало, что подавление глюкозы имеет место независимо от природы гена-транспортера. Степень подавления глюкозы лучше всего коррелирует с интенсивностью ее потребления. Тем не менее сама глюкоза сигналом не является, поскольку ее аналог, 2-диоксиглюкоза, также стимулирует

подавление глюкозы. 2-диоксиглюкоза в дальнейшем фосфорилируется, а не метаболизируется, так что стадия фосфорилирования является более важной, чем последующий гликолитический путь биосинтеза. Эти выводы подтверждаются экспериментами, при которых удаление гена *HXK2*, который обычно экспрессируется конститутивно, привело к образованию мутантов без признаков подавления глюкозы, но нормально на ней растущих. Вполне возможно, что дрожжи могут обладать двумя путями сигнализации о наличии глюкозы: один путь связан с потреблением глюкозы и задействованием гена *Rgt2p*, а второй путь не связан с ее потреблением.

Глюкоза и потребление мальтозы

Не являясь основным сахаром в большинстве видов пивного и винного сусла, глюкоза тем не менее играет важную роль, подавляя потребление и утилизацию мальтозы дрожжевыми клетками. Мальтоза и мальтотриоза — важнейшие сбраживаемые углеводы, и способность дрожжей плавно «переключаться» с потребления глюкозы и фруктозы на потребление мальтозы очень важна для процессов брожения в промышленности. Небольшой перерыв в процессе брожения называют «мальтозной паузой», а в некоторых чрезвычайных случаях брожение прекращается полностью. Добавление глюкозы в сусло только усугубляет ситуацию, так как переключение на новый источник сахара лишает клетки информации о дефиците питательных веществ и, следовательно, способности синтезировать белки, необходимые для такого переключения.

Потребление и утилизация дрожжевыми клетками мальтозы требует экспрессии, по меньшей мере, одной из пяти высоко гомологических, но не связанных комбинаций генов, которые известны как локусы *MAL*: *MAL1*–*MAL4* и *MAL6*. Ген 1 кодирует транспортер мальтозы, ген 2 — мальтазу, гидролизующую мальтозу до глюкозы в клетке, а ген 3 — белки, необходимые для управления этими процессами. Механизм потребления мальтозы представляет собой симпорт протонов, а транскрипция генов индуцируется мальтозой и подавляется глюкозой. Если рассматривать это подробнее, то мальтоза индуцирует экспрессию гена *MALx3*, где *x* — это локус *MAL*. В присутствии глюкозы этот процесс блокируется геном *Mig1p*. Ген *Malx3p* стимулирует экспрессию *MAL1* и *MAL2*, в результате чего начинает потребляться и утилизироваться мальтоза. Изменения гена *MALx3* могут привести к конститутивной утилизации мальтозы, тогда как нарушения в гене *MIG1* приводят к метаболизму мальтозы независимо от наличия глюкозы.

Для пивоваренной и хлебопекарной промышленности особый интерес представляют штаммы дрожжей, способные потреблять мальтозу в присутствии глюкозы. Таким дрожжам не нужна мальтозная пауза, обмен веществ в них происходит быстрее, так как оба сахара усваиваются одновременно. Тем не менее в настоящее время однозначных выводов еще сделать нельзя — необходима промышленная оценка положительных и отрицательных свойств того или иного штамма дрожжей.

Промышленные дрожжи способны полностью усваивать мальтотриозу — последний потребляемый при брожении сахар. Выявлен транспортер α -глюкозида, кодированный геном *AGT1*, который способен транспортировать мальтозу, сахарозу, трегалозу, α -метилглюкозид и мальтотриозу. Из 30 исследованных штаммов дрожжей в 29 из них содержались гомологи гена *AGT1*, однако роль и принцип действия различных генов в потреблении клетками мальтотриозы еще нуждаются в уточнении.

Глюкоза и потребление сахарозы

Как уже отмечалось выше, сахароза потребляется не сама по себе, а сначала за пределами клеточной мембраны гидролизуется инвертазой до глюкозы и фруктозы. Инвертаза локализуется в клеточной стенке или в периплазматическом пространстве, в связи с чем сбраживание сахарозы в промышленном масштабе существенно отличается от сбраживания мальтозы. Глюкоза подавляет синтез инвертазы, а также метаболизм мальтозы на ранних стадиях брожения сусла. По мере уменьшения концентрации глюкозы в сусле подавление соответствующих генов прекращается и продуцируются ферментные системы для метаболизма этих дисахаридов (мальтозы и сахарозы). При повторном внесении таких дрожжей в свежее сусло с достаточной для подавления генов концентрацией глюкозы оба набора генов снова «отключаются», внутри клетки активно расщепляются транспортер мальтозы и мальтаза, так что метаболизм мальтозы вскоре после внесения дрожжей прекращается. Инвертаза же, поскольку она локализована вне плазматической мембраны, не затрагивается этим регуляторным механизмом клеток, и способность их гидролизовать сахарозу сохраняется.

Утилизация источников азота

Дрожжи *S. cerevisiae* могут метаболизировать разные азотистые соединения. Они успешно поглощают аммиак и могут отлично размножаться на средах, в которых он является единственным источником азота (помимо нескольких витаминов — например, биотина и никотиамида). Хорошим источником азота является мочевины, которая в дрожжевой клетке преобразуется в аммиак. В качестве источников азота не используются нитраты и нитриты. Дрожжи утилизируют все α -аминокислоты и мелкие цепочки пептидов. Пролин может усваиваться дрожжами только в аэробных условиях, так как его метаболизм включает фазу катализа оксидазы. Органические соединения в качестве единственных источников питания дрожжей обладают разными свойствами, но наилучший рост дрожжей обеспечивается смесью аминокислот. У дрожжей отсутствует внеклеточная активность протеазы, в связи с чем они не могут усваивать крупные цепочки пептидов или белки. В промышленном производстве в питательной среде обычно содержится широкий диапазон аминокислот и аммиак; в некоторых случаях добавляют и мочевины, так что в ней не бывает недостатка в азоте. Иногда для поддержания необходимого роста дрожжей количество ассимилируемого дрожжами азота сознательно ограничивают. Считается, что это улучшает эффективность преобразования сахаров в этиловый спирт и CO_2 , а также улучшает сопротивляемость конечного продукта бактериальному загрязнению.

Различия в потреблении дрожжами азота из смесей известны с 1960-х гг. и приписываются регулированию на уровне подавления транскрипции генов [15]. Был описан также транспорт аммиака и аминокислот (их групп и по отдельности). Эти результаты были подтверждены в ходе работ по геному дрожжей, позволивших идентифицировать 24 гомолога аминокислотной пермеазы, функции 14 из которых известны [24]. Дальнейшие работы позволили определить иные (помимо транспорта аминокислот) их функции. Выяснилось, что гены *SSY1* и *PTR3* кодируют белки со структурой, по функциям схожей с регуляторами потребления глюкозы *Snf3p* и *Rtg2*. В экспериментах по удалению этих генов была прояснена их функция по регулированию транскрипции гена аминокислотной пермеазы. Важным звеном для переключения на псевдогифальный

рост (являющийся реакцией на нехватку аммиака) является ген *MER2* (с высоким сродством к транспортеру аммиака), который помимо участия в усвоении присутствующего в небольших концентрациях аммиака выполняет и «сигнальные» функции.

Спиртовое брожение

В процессе размножения дрожжей в анаэробных условиях (типичных для сбраживания алкогольных напитков) весь требуемый для роста дрожжей АТФ образуется в процессе гликолиза (рис. 2.1, а).

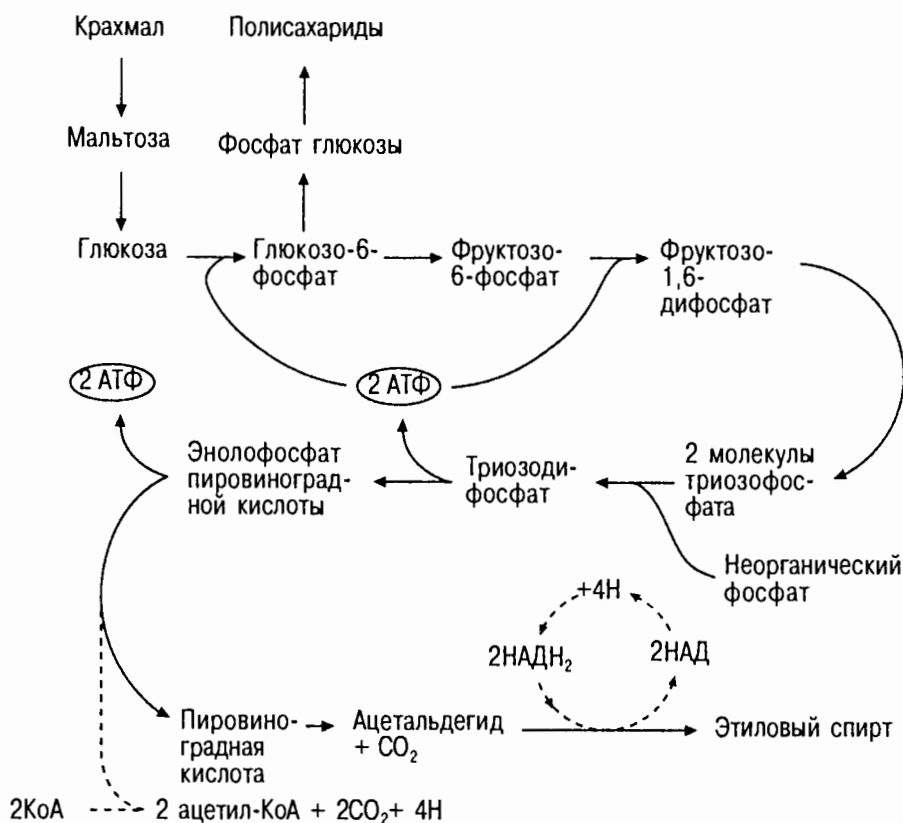


Рис. 2.1, а. Гликолитический путь метаболизма глюкозы по пути Эмбдена–Мейергофа–Парнаса

Хотя при некоторых реакциях из цикла трикарбоновых кислот могут продуцироваться органические кислоты (рис. 2.1, б), необходимые для биосинтеза клетки, в самой клетке отсутствуют цитохромы, и, следовательно, в ходе окислительного фосфорилирования не может продуцироваться АТФ. Факторы, регулирующие скорость биосинтеза по пути гликолиза, весьма разнообразны, но очевидно, что поступление АДФ в клетку настолько ограничено, что общая скорость гликолиза зависит от скорости утилизации клеткой АТФ в ходе реакций биосинтеза и других энергозатратных реакций, и, следовательно, от скорости регенерации АДФ. При образовании пировувата из глюкозы в процессе гликолиза образуются две молекулы НАДН, а поскольку поступление НАД⁺ в клетку ограничено, то до тех пор, пока НАД⁺ не будет регенерирована НАДН путем передачи ее атомов водорода другим молекулам, процесс гидролиза и рост клетки прекратятся. Образование этилового спирта является одним из процессов, при которых происходит регенерация НАД⁺ путем передачи атомов водорода от НАДН ацетальдегиду, в результате чего и образуется этанол. Дрожжи *S. cerevisiae* нетипичны в том смысле, что у них эта реакция проходит очень интенсивно,

давая высокий относительно потребления глюкозы выход спирта. При этом некоторое количество углеводов используется клеткой для поддержания процессов размножения. Общая реакция пивного брожения может быть проиллюстрирована следующей формулой:

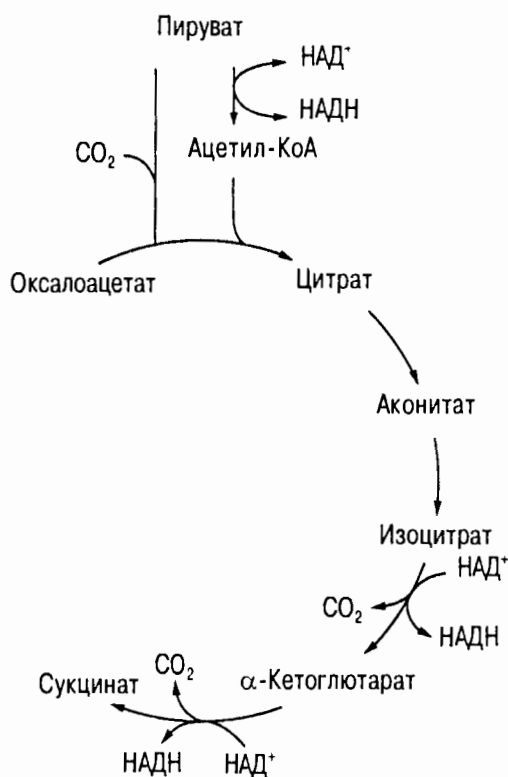
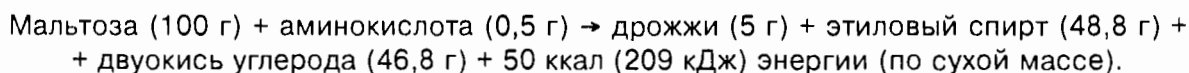


Рис. 2.1, б. Активность дрожжей при брожении по циклу трикарбоновых кислот

Хотя при правильно проводящемся брожении большая часть сахаров преобразуется в этиловый спирт, небольшая их часть обычно превращается в так называемые побочные продукты брожения. К ним относятся глицерин, органические кислоты (например, сукцинат) и летучие соединения, образующиеся при любом спиртовом брожении. Глицерин продуцируется в ходе брожения при расщеплении дигидроксиацетонфосфата, и в ходе этой реакции при нехватке ацетальдегида регенерируется NAD^+ . Небольшое количество глицерина вырабатывается при любом виде брожения, но в определенных условиях его количество можно увеличить. Производство глицерина можно стимулировать ростом дрожжей в условиях высокого осмотического давления, в присутствии соединений, вступающих в реакцию с ацетальдегидом (например, бисульфитов), или увеличением щелочности питательной среды. В некоторых случаях, например, при винном брожении, выработка глицерина считается положительным фактором, а при спиртовом брожении — отрицательным (поскольку приводит к напрасному расходу субстрата). При правильном спиртовом брожении содержание глицерина в конечном продукте составляет 5,8% (за вычетом двуокиси углерода), сукцината — 0,9%, клеточного материала (по сухой массе) — 1,2%, а этилового спирта — 92,1% [16].

На ранних стадиях спиртового брожения скорость образования спирта возрастает экспоненциально параллельно росту биомассы. По мере уменьшения роста дрожжей скорость образования этилового спирта становится линейной вплоть до исчерпания запасов углерода. Между выработкой этилового спирта и снижением содержания сахаров наблюдается обратно пропорциональная зависимость. На данном этапе происходит накопление в дрожжах резервных углеводов (гликоген) (рис. 2.2), которые преобразуются в этиловый спирт на более поздней стадии брожения, когда его образование происходит очень медленно.

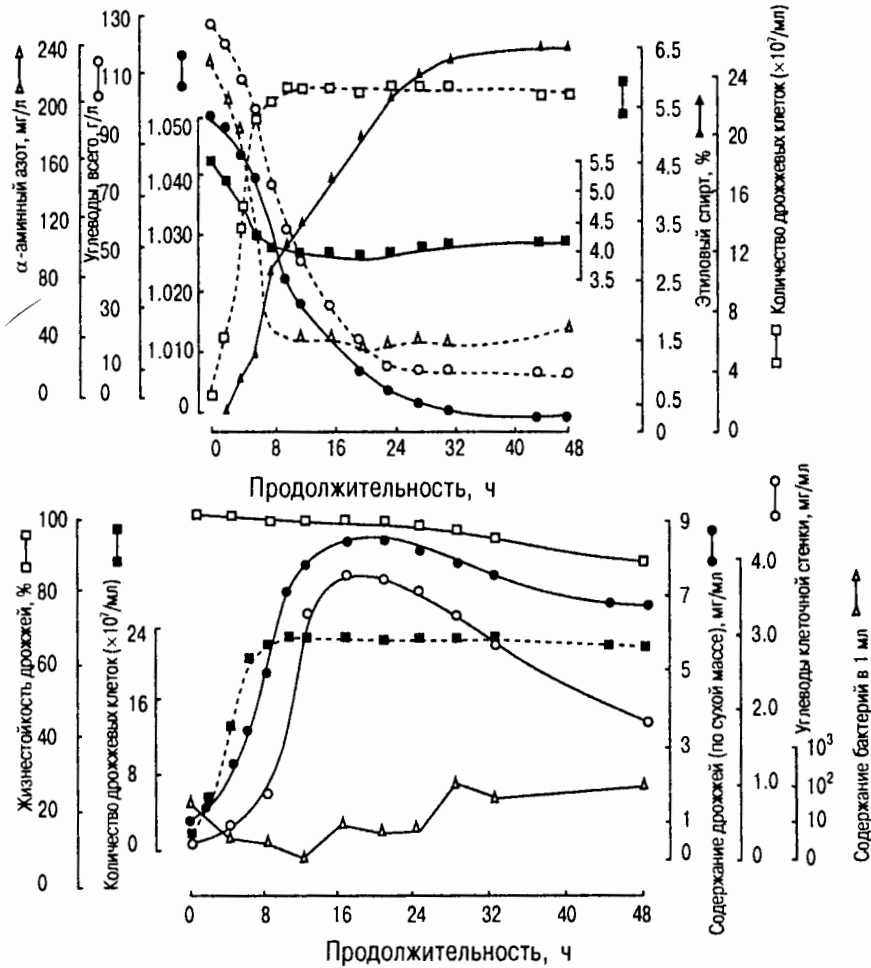


Рис. 2.2. Изменения в количестве дрожжевых клеток (по сухой массе), содержании углеводов, жизнеспособности дрожжей и количества бактерий при брожении для производства солодового виски. По [28]

Брожение с добавлением засевных дрожжей из предыдущих циклов брожения зачастую сопровождается «прерыванием брожения», которое возникает при недостатке ненасыщенных жирных кислот и стерина. Дрожжам *S. cerevisiae* для роста необходимо небольшое количество этих веществ, но в отсутствие кислорода они не могут их синтезировать. Решить эту проблему можно либо добавлением ненасыщенных жирных кислот и стерина в питательную среду (сусло), либо путем подачи достаточного количества кислорода (или в процессе размножения дрожжей, или непосредственно в ходе брожения). В пивоварении обычно используется кратковременная аэрация сусла, а при производстве спирта таких проблем не возникает, поскольку засевные дрожжи аэробны. Высказывалось предположение, что при винном брожении причиной его

прерывания могут являться длинноцепочечные жирные кислоты (например, декановые и октановая).

Было выявлено, что при идеальных условиях и при достаточном количестве углеводов некоторые штаммы дрожжей *S. cerevisiae* способны синтезировать этиловый спирт в высокой концентрации (около 20%). Это не означает, что спирт не оказывает воздействия на ход брожения — он ингибирует процесс роста и метаболизм дрожжей и даже при низких концентрациях может замедлять скорость брожения. Было показано, что ингибирующее действие этилового спирта в значительной степени обусловлено условиями размножения дрожжей, причем на восприимчивость их к этиловому спирту заметно влияет рост при высоких температурах (свыше 32–33 °С) и низких значениях рН. На воздействие этилового спирта оказывает влияние также содержание жиров в питательной среде и наличие или отсутствие некоторых солей (в частности, магния). На токсичность спирта при брожении влияет присутствие в сусле других высших спиртов, поскольку последние более токсичны, чем этиловый спирт, а их токсичность связана с растворимостью содержащихся в них липидов [20].

Конец брожения связан с фазой автолиза дрожжей. Это характерно для любого спиртового брожения при подъеме температуры свыше 33 °С [1]. Автолиз характерен также для процессов, когда дрожжи на длительное время остаются в контакте со спиртными напитками при его созревании, как при изготовлении шампанского. В процессе автолиза некоторые соединения под воздействием эндогенных ферментов расщепляются с образованием пептидов, аминокислот, жирных кислот, нуклеотидов и нуклеозидов, которые существенно влияют на свойства готового продукта [7]. С расширением объемов производства спиртных напитков и увеличением размеров бродильных чанов (ферментеров) все большее внимание уделяется повышению концентрации двуокиси углерода, которая может скапливаться у дна. В ходе экспериментов было показано, что двуокись углерода под давлением в 2–3 атм может оказывать на рост дрожжей ингибирующее действие и влиять на образование вкусо-ароматических соединений [18].

Образование вкусо-ароматических соединений

При сбраживании дрожжами сахаров этиловый спирт — отнюдь не единственный продукт, и методами газожидкостной хроматографии можно выявить образование еще около ста побочных продуктов. Некоторые из них играют важную роль в формировании вкусо-ароматических свойств продукта брожения, будь то пиво, вино или брага для производства спирта [3, 21]. Побочные продукты брожения по их клеточному метаболизму можно разделить на несколько категорий (рис. 2.3).

Из всех продуктов брожения по количественным показателям на первом месте стоят высшие спирты, которые образуются параллельно с этиловым спиртом, но многие соединения, образующиеся в гораздо меньших количествах, играют важную роль в развитии вкуса и аромата. Простые жирные кислоты (например, уксусная), среднецепочечные (например, каприловая или каприламовая) и длинноцепочечные жирные кислоты могут влиять на вкус и аромат непосредственно или путем участия в образовании сложных эфиров. В еще более низких концентрациях образуются карбонильные соединения (например, ацетальдегид и диацетил), но у них настолько низкий вкусовой

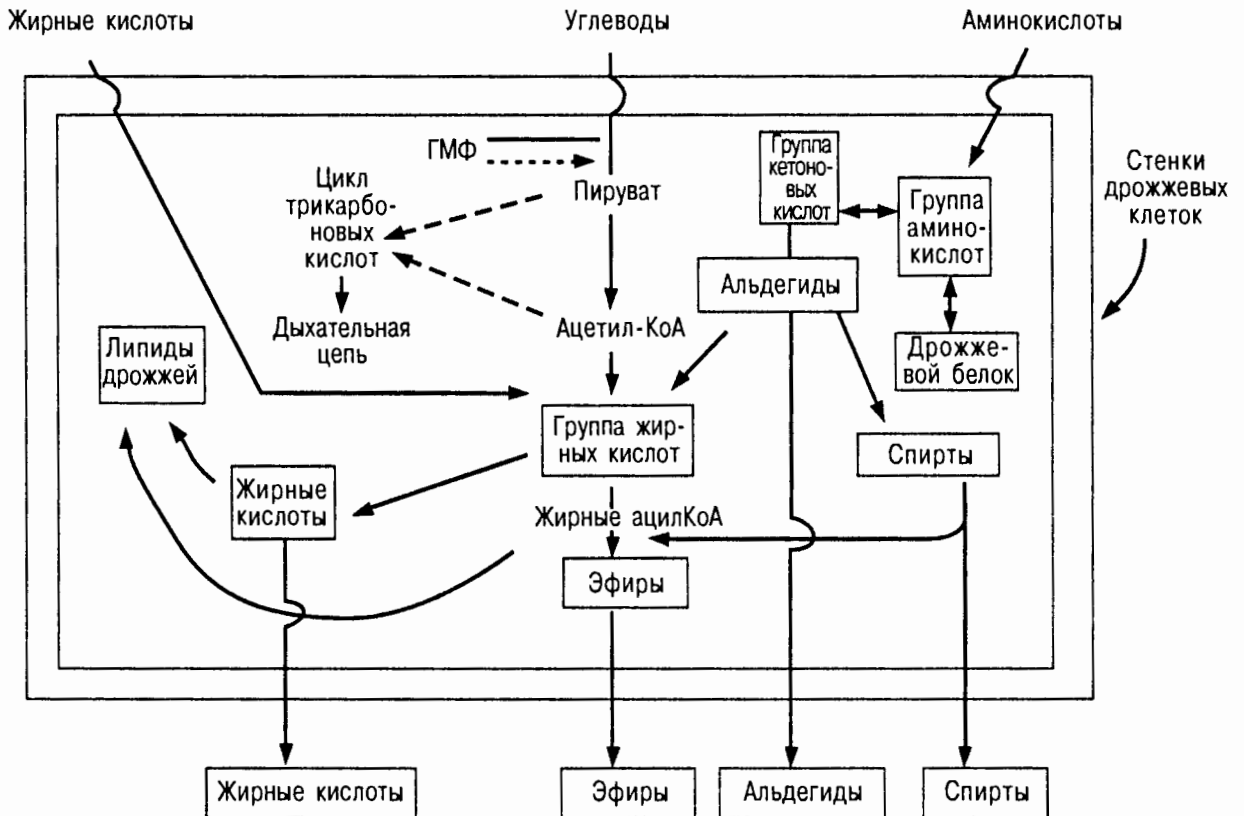


Рис. 2.3. Основные пути образования дрожжами некоторых важнейших групп вкусо-ароматических соединений в процессе брожения. По [28]

порог восприятия, что они могут играть ключевую роль во вкусе и аромате конечного продукта. Дрожжи могут способствовать образованию или преобразованию сернистых соединений, которые существенно влияют на развитие вкуса и аромата конечного продукта (в том числе и на развитие посторонних вкуса и запаха).

Высшие спирты

Высшие спирты образуются из углерода аминокислот путем декарбоксации и дезаминирования аминокислот сусла или с их помощью — биосинтезом дрожжей (рис. 2.4). Оба эти пути образования дрожжей могут иметь место в одном и том же брожении, причем переключение с пути расщепления на путь биосинтеза происходит после метаболизации аминокислот. В целом условия, способствующие ускорению роста дрожжей, стимулируют и образование высших спиртов. К ним относятся повышенные температуры, высокое содержание засевных дрожжей, аэрация питательной среды и замещение мальтозы глюкозой. Все эти факторы приводят к росту содержания высших спиртов в питательной среде, но содержание определенных высших спиртов можно регулировать путем изменения количества в сусле тех или иных аминокислот, а также генетически изменяя дрожжи так, что они сами будут регулировать количество нужных аминокислот или высших спиртов. Это важно, так как некоторые аминокислоты продуцируют определенные вкусо-ароматические соединения — например, фениланин стимулирует образование фенилэтанола, высшего спирта, придающего продукту аромат розы.

органических кислот. Количество образующихся сложных эфиров зависит от относительного содержания соответствующих спиртов и молекул ацилКоА, вырабатываемых дрожжами в ходе брожения. В связи с тем что эти молекулы и этиловый спирт при брожении являются основной кислотой и спиртом, то основным продуктом их взаимодействия является сложный эфир этилацетат. При использовании современных методов анализа в производимом продукте можно идентифицировать почти все продуцируемые в ходе брожения комбинации ацилКоА со спиртами, то есть сложные эфиры. Содержание спирта, образующегося при брожении, зависит от типа продукта и составляет в пиве менее 4%, около 7% — в слабоалкогольных напитках и более 15% — в некоторых винах. Содержание образующихся сложных эфиров повышается по мере увеличения содержания спирта, и одним из непредвиденных последствий при высокоплотном пивоварении стало повышение содержания сложных эфиров в связи с увеличением содержания спирта (то есть высших спиртов) [21].

Еще более сложны факторы, влияющие на доступность органических кислот и ацилКоА. Насыщенные жирные кислоты образуются в любых условиях, а ненасыщенные кислоты и основные стероиды (например, эргостерин), могут образовываться лишь при наличии хотя бы небольшого количества воздуха. В обычных условиях роста дрожжей большинство образующихся аминокислот затем утилизируется клеточной мембраной в ходе ее биосинтеза. В строго анаэробных условиях ненасыщенные жирные кислоты и стероиды образовываться не могут, и нормальное формирование клеточной мембраны прекращается. В этих условиях органические кислоты становятся доступны для их преобразования в сложные эфиры, которые поступают в питательную среду. Таким образом, условия, замедляющие рост дрожжей (отсутствие аэрации или недостаточного количества азота), способствуют образованию сложных эфиров. Если проследить за образованием сложных эфиров в ходе брожения, то можно заметить, что большая их часть образуется на завершающих стадиях брожения (в отличие от высших спиртов, которые обычно образуются на стадиях роста дрожжей или интенсивного синтеза этилового спирта). Аэрация сусла (например, применяемая для усиления брожения) или добавление в питательную среду ненасыщенных жирных кислот и стерина в виде труба приводят к симулированию роста дрожжей и к резкому сокращению продуцирования сложных эфиров. Таким образом, рост дрожжей в хорошо аэрируемой системе может полностью подавить образование сложных эфиров даже в условиях, благоприятных для образования этилового спирта [3].

Карбонильные соединения

Важную роль в формировании вкуса и аромата играют карбонильные соединения, такие как диацетил и альдегиды (например, ацетальдегид). Альдегиды характеризуются низким порогом восприятия вкуса и почти полным отсутствием посторонних привкусов. Они являются промежуточным продуктом в образовании высших спиртов, и условия, благоприятствующие их образованию, способствуют и образованию альдегидов. Они могут выделяться в питательную среду, а затем в ходе последующих стадий брожения вновь усваиваться дрожжевыми клетками и восстанавливаться до соответствующих спиртов. Сообщается, что на повышение их содержания можно влиять путем добавления сульфита и двуокиси серы. Такой метод чаще применяется при работе с виноградом и в других процессах, когда двуокись серы используется для регулирования развития диких дрожжей и других микробиологических контаминантов.

Наиболее изученным карбонильным соединением является диацетил, вносящий важный вклад во вкус и аромат лагерных сортов пива, красных вин и некоторых крепких спиртных напитков, в частности, виски и рома. Хотя наличие диацетила считается важным условием достижения «правильного» вкуса и аромата, его присутствие в больших количествах может привести к образованию побочных привкусов и запахов. Диацетил образуется в результате окислительного декарбоксилирования гидроксильных кислот (рис. 2.5), но его конечная концентрация в продукте обуславливается балансом между скоростью его образования и расщепления. На поздних стадиях брожения диацетил может метаболизироваться дрожжами с образованием ацетоина и бутан-2,3-диона. Синтез диацетила и пентон-2,3-диона может быть также следствием контаминации питательной среды некоторыми штаммами *Pediococcus* и *Lactobacillus*. Такие дикетоны, как диацетил, не могут накапливаться в условиях наличия достаточного количества активных дрожжей, которые их расщепляют, и, хотя при ускоренном брожении дикетоны образуются быстрее, они быстрее и метаболизируются. Тем не менее в случаях прекращенного брожения, когда для расщепления диацетила дрожжей может оказаться недостаточно, он способен накапливаться [21].

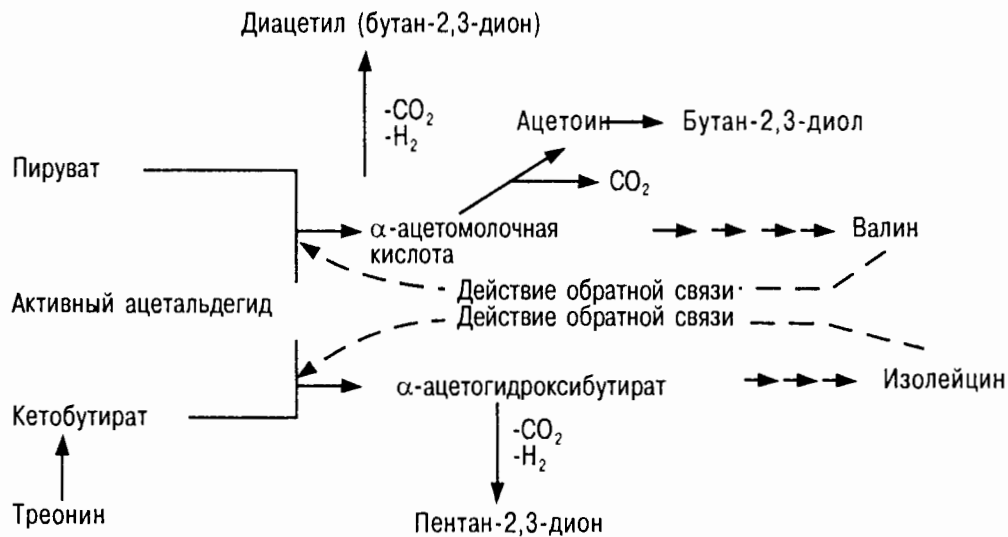


Рис. 2.5. Снижение содержания диацетила в сусле из-за уменьшения количества α -уксусномолочной кислоты под действием механизма обратной связи

Известно, что на спиртовое брожение (включая сбраживание виски) влияют молочнокислые бактерии [1], которые присутствуют и при сбраживании рома, существенно влияя на вкус и аромат конечного продукта [9]. Было показано, что молочнокислые бактерии влияют и на выход этилового спирта, приводя к его потере до 7,8% при каждом брожении [23].

Яблочно-молочное брожение

Яблочно-молочное брожение (преобразование малатов в лактаты) используется при производстве разных спиртных напитков, но чаще его изучали в целях виноделия, поскольку характерной особенностью производства вин является преобразование малатов в лактаты в винном сусле. Оно осуществляется яблочно-молочнокислыми бактериями, снижающими кислотность, о чем свидетельствует возрастание значения рН и снижение титруемой кислотности. Данную реакцию вызывает так называемый яблочно-

молочный фермент, который декарбоксилирует *L*-малат до *L*-лактата с образованием углекислого газа, который выделяется в виде пузырьков. В реакции также участвуют марганец и NAD⁺, но, поскольку количество последнего не сокращается, вряд ли можно говорить о его непосредственном участии в реакции.

Яблочно-молочное брожение может вызываться различными видами молочнокислых бактерий родов *Lactobacillus*, *Pediococcus* и *Leuconostoc*, выделенных из вин. Преобладание того или иного вида бактерий зависит от ряда физиологических параметров, но самыми важными являются уровень рН и концентрация этилового спирта. Особенно толерантны к низким значениям рН *Oenococcus oenos*, прежде называвшиеся *Leuconostoc oenos* (так называют все штаммы *Leuconostoc*, выделенные из вин), так что они преобладают в кислых винах со значением рН ниже 3,5. Поскольку многие бактерии отрицательно сказываются на аромате вин, в современном их производстве в засевные дрожжи зачастую добавляют молочнокислые бактерии, обеспечивающие правильный ход брожения [13]. Молочнокислые бактерии вина не только способны преобразовывать малаты в лактаты, но и метаболизировать присутствующий цитрат до пирувата, лактата, этилового спирта, уксусной кислоты и диацетила [25]. Для виноделия особенно важно образование диацетила, так как именно это соединение непосредственно влияет на вкус и аромат. Количество образующегося диацетила обусловлено содержанием цитратов, окислительно-восстановительным потенциалом и концентрацией в вине кислорода. На содержание диацетила влияет и концентрация свободного SO₂.

Поскольку высокий уровень титруемой кислотности усиливает кислый вкус вина, снижение этого показателя приведет к повышению терпкости. При этом параллельное повышение уровня рН может привести к ухудшению стойкости вина и увеличивает риск микробиологического загрязнения. В качестве закваски широко распространены штаммы *Leuconostoc oenos* — не только из-за их способности переносить разные значения рН и концентрации этилового спирта, но и благодаря их роли в образовании аромата и букета. Подробнее о способах контроля яблочно-молочного брожения с использованием иммобилизованных ферментов и генетически модифицированных дрожжей см., соответственно, [31] и [5].

Яблочно-молочное брожение важно и для производства сидра. При этом определяющим параметром регулирования хода брожения является температура [14]. Хотя скорость метаболизма малатов при более высоких температурах (например, при 27 °С) возрастает, предпочитают 22 °С, так как при этой температуре образуется меньше уксусной кислоты.

Соединения серы

В спиртных напитках можно обнаружить около пятидесяти летучих серосодержащих соединений, но большинство их образуется непосредственно из исходного сырья, и лишь некоторые — в процессе метаболизма серы дрожжами. Сероводород образуется в результате расщепления метионина и цистеина, высвобождающихся в процессе автолиза дрожжей или преобразования белков. Источником его может быть и неорганическая сера, присутствующая в питательной среде. Дрожжи могут также вырабатывать диметилсульфид (ДМС) из таких его предшественников, как *S*-метилметионин и *D*-диметилсульфоксид (при их наличии в питательной среде). Считается, что дрожжи не являются основным источником диметилсульфида — гораздо вероятнее, что он в

большом количестве присутствует в сырье (например, в соложенном ячмене). Тем не менее штаммы дрожжей оказывают существенное влияние на образование сероводорода, поскольку в конкретных условиях каждый штамм по-своему влияет на количество образовавшегося сероводорода. Обычно образующийся в процессе брожения сероводород удаляется вместе с углекислым газом, но при менее активном брожении и ближе к его окончанию (когда может начаться автолиз) может ощущаться запах серы.

Литература

1. *Berry, D. R.* Physiology and microbiology of Scotch whisky production // *Progress in Industrial Microbiology* / Ed. by M.E. Bushell. — Amsterdam: Elsevier, 1984. — Vol. 19. — P. 199–243.
2. *Berry, D. R., Brown, C.* Physiology of yeast growth // *Yeast Biotechnology* / D.R. Berry, I. Russell, G.G. Stewart (ed.). — London: Allen and Unwin, 1987/ — P. 157–199.
3. *Berry, D. R., Watson, D. C.* Production of organoleptic compounds // *Yeast Biotechnology* / Ed. by D.R. Berry, I. Russell, G.G. Stewart. — London: Allen and Unwin, 1987. — P. 345–368.
4. *Boles, E., Hollenburg, C.P.* The molecular genetics of hexose transport in yeasts // *FEMS Microbiol. Rev.*, 1997, 21, 85–111.
5. *Bony M., Didart, R., Camarasa, C., Ansanay, V., Dulau, L., Barre, P., Dequin, C.* Metabolic analysis of *Saccharomyces cerevisiae* strains engineered for malolactic fermentation // *FEBS Lett.*, 1997, 410, 452–456.
6. *Boulton, R.B., Singleton, V.L., Bisson, L.F., Kunkee, R.E.* Principles and Practice of Winemaking. — NY: Chapman & Hall, 1995. — P. 244–278.
7. *Charpentier, C., Feuillat, M.* Yeast autolysis // *Wine Microbiology and Biotechnology* / Ed. by G.H. Fleet. — Chur, Switzerland: Harwood Academic Publishers, 1993/ — P. 225–242.
8. *Diderich, J.A., Schepper, M., van Hoek P., Luttik, M.A.H., van Dijken, I.P., Pronk, J.T., Klaassen, P., Boelens, H.F.M., de Mattos, R.J.T., van Dam K., Kruckeberg, A.L.* Glucose uptake kinetics and transcription of HXT genes chemostat culture of *Saccharomyces cerevisiae* // *J. Biol. Chem.*, 1999, 274, 350–359.
9. *Fahrasmann, L., Ganou-Parfait, B.* A review: Microbial flora of rum fermentation // *J. Appl. Microbiol.*, 1998, 84, 921–928.
10. *Fleet, G.H., Heard, G.M.* Yeasts growth during fermentation // *Wine Microbiology and Biotechnology* / Ed. by G.H. Fleet. — Chur, Switzerland: Harwood Academic Publishers, 1993, — P. 27–54.
11. *Gilliland, R.B.* Brewing yeast / Ed. by J.R.A. Pollock. // *Brewing Science*, Vol. II. — London: Academic Press, 1981. — P. 1–60.
12. *Goffeau, A., Barrell, B.G., Bussey, H., Davis, R.W., Dujon, B., Feldmann, H., Galibert, K., Hoheisel, J.D., Jacq, C., Johnston, M., Louis, E.J., Mewes, H.W., Murakami, Y., Philippsen, P., Tettelin H., Oliver S.G.* Life with 6000 genes // *Science*, 1996, 274 (5287), 546, 563–567.
13. *Henick-Kling, T.* Malolactic fermentation // *Wine Microbiology and Biotechnology* / Ed. by G.H. Fleet. — Chur, Switzerland: Harwood Academic Publishers, 1993. — P. 289–326.
14. *Herrero, M., Cuesta, L., Garcia, L.A., Diaz, M.* Changes in organic acids during malolactic fermentations at different temperatures in yeast fermented apple juice // *J. Inst. Brew.*, 1999, 105(3), 191–195.
15. *Hough, J.S.* Biotechnology of Malting and Brewing. — Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
16. *Korhola, M., Karju, K., Lehtonen, M.* Fermentation // *Science and Technology of Whiskies* / Ed. by J.R. Piggott, R. Sharpe, R.E.B. Duncan. — Longman: Harlow, England, 1989. — P. 89–117.

3

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИННОВАЦИИ В ПИВОВАРЕНИИ

Д. Исерентант (*D. Iserentant*)

Введение

Пивоваренная промышленность имеет богатые традиции: многие пивовары используют технологии, практически не изменившиеся за последние 100 лет. Новые технологические прорывы в процессе пивоварения встречаются достаточно редко, так как большинство пивоваров опасаются, что изменения могут или ухудшить качество, или сказаться на популярности бренда. В последние годы ситуация начала меняться: путем объединений и слияний сформировались крупные пивоваренные компании, а усилившаяся конкуренция на пивном рынке заставила пивоваров проводить более эффективную ценовую политику, чем раньше. В настоящее время для повышения производительности труда, уменьшения затрат на энергию или для создания новых продуктов стали применять технологические инновации.

Наверное, какой-то сегмент рынка всегда останется за мелкими производителями пива. Тем не менее крупные пивоваренные компании должны более пристально следить за технологическими новинками. Удачное применение технических инноваций в процессе пивоварения в значительной степени определит силу и конкурентоспособность пивоваров в будущем.

Традиционный процесс пивоварения

Сырье

Солод. Процесс пивоварения обычно начинается с обработки крахмалосодержащих зерновых культур, крахмал которых под действием эндогенной ферментативной активности зерна сахаризуется. Обычно источником крахмала служит соложенный ячмень. Пивоваренный ячмень отличается от пищевого: пивовары предпочитают двухрядный озимый ячмень с крупными зернами. Хотя у ячменя есть некоторые технологические преимущества — он легко поддается солодоращению, а ячменная оболочка широко используется в процессе фильтрования в фильтр-чане, — его применение объясняется скорее традициями, чем технической или экономической необходимостью. Во многих случаях то или иное количество солода заменяется добавками, то есть иными источниками крахмала (обычно рисом или кукурузой), а иногда даже сахарными сиропами.

Солодоращение ячменя требуется для инициации ферментативной активности зерна и первичного его преобразования (преобразования крахмала амилазой в сбраживаемые сахара, а также расщепления полисахаридов, содержащихся в клеточной стенке, под действием β -глюканаз и ксиланаз). Процесс солодоращения можно рассматривать как проращивание зерен с последующей тепловой обработкой (сушкой) для прерывания этого процесса проращивания на некоторой ранней стадии. При разных условиях солодоращения и сушки получают разные виды солода, при этом важным параметром является уровень модификации солода, то есть степень расщепления крахмала и β -глюкана в ходе солодоращения. Еще одним важным параметром служит цвет солода, который зависит прежде всего от температуры сушки. Бледные типы солода, сушка которых осуществляется при относительно низких температурах (не более 80 °С), обычно используют для приготовления лагерного пива (низового брожения). Более темные типы солода (мюнхенский, карамельный и др.) получают сушкой при более высоких температурах и применяют для приготовления особых сортов пива. Такие солода придают пиву характерные вкусо-ароматические свойства и цвет.

В некоторых местных сортах пива значительную часть соложенного ячменя заменяют пшеницей, а иногда рожью или овсом. Большое количество несоложенных зерновых культур используют для получения мутного, нефильтрованного пива (так называемого «живого»).

Вода. Готовое пиво на 90% состоит из воды, и не стоит забывать, что качество воды в пивоварении — один из основных параметров, и к ней должны предъявляться такие же высокие требования, как и к питьевой воде.

Большое значение имеет содержание в воде минеральных веществ, так как некоторые из них (например, соли магния и цинка) важны для осуществления быстрого и правильного брожения и, более того, могут определять «характер» некоторых особых сортов пива (например, явно выраженный серный — у эля *Burton*).

Если прежде пивовары зависели от качества местной воды, то в настоящее время стало возможным выбирать для производства пива воду нужного качества с необходимым содержанием минеральных веществ.

Хмель. Использование хмеля в пивоварении восходит к средневековью, когда им заменяли некоторые специи. В наши дни пивовары добавляют хмель прежде всего из-за его горечи и ароматических свойств, но он обладает и антисептическими свойствами [99, 101].

Хмель обычно добавляют во время кипячения сусла, в ходе которого α -кислоты хмеля изомеризуются, что очень важно для получения нужной горечи готового пива. Иногда свежий хмель добавляют во время брожения готового пива для компенсации потерь летучих соединений в ходе кипячения сусла и удержания в пиве аромата хмеля (этот метод называют «сухим охмелением»).

Хмель можно добавлять в виде шишек или измельченным, но в последнее время чаще применяют порошок хмеля, спрессованный в гранулы («гранулированный»). У гранулированного хмеля больше насыпная плотность, чем у хмеля в кипах, он проще в хранении и обращении, но порошок хмеля быстрее окисляется, в связи с чем гранулы хмеля должны быть соответствующим образом упакованы.

Ароматические соединения и α -кислоты хмеля экстрагируют каким-либо растворителем (спиртом с низкомолекулярной массой, кетонами, гексаном) или жидким CO_2 . В экстракте растворение и изомеризация α -кислот хмеля происходят быстрее, чем в шишках. Подробнее о свойствах разных хмелевых экстрактов см. [26].

Дрожжи. Дрожжи — это один из важнейших компонентов, определяющих вкус и аромат пива. Пивоваренные дрожжи относятся к роду *Saccharomyces* и обычно классифицируются как *Saccharomyces cerevisiae* [123], но штаммы пивоваренных дрожжей гораздо сложнее, чем типовой штамм этого вида: пивоваренные дрожжи представляют собой обычно поли- или анеуплоидные (многохромосомные) штаммы и редко спорулируют. Пивовары различают верховые дрожжи (прежде их относили к *S. cerevisiae*) и низовые (относившиеся прежде к *S. carlsbergensis* и *S. uvarum*). Верховые дрожжи, используемые для производства эля, бродят при относительно высоких температурах (18–25 °С) и в конце брожения собираются на поверхности сброженного сусла. Низовые дрожжи используют для приготовления лагерного пива методом низового брожения. Температура брожения у них ниже (8–12 °С), и в конце брожения они оседают на дно танка. Низовые дрожжи биохимически отличаются от верховых по утилизации мелибиозы и раффинозы*. Относительно недавно были описаны и другие фенотипические различия между ними — в частности, модель смешанного сбраживания углеводов, транспорт углеводов и чувствительность к катионам [14]. Сравнение геномов некоторых штаммов низовых и верховых дрожжей см. в [84–87]. Если у штаммов дрожжей верхового брожения наблюдается сильная изменчивость, то штаммы дрожжей низового брожения происходят, как правило, от одного-единственного штамма, полученного, скорее всего, гибридизацией *S. cerevisiae* верхового брожения и *S. monacensis* низового брожения [87].

Некоторые особые типы пива получают из смесей дрожжевых культур, в которые могут входить дрожжи других родов, — в частности, *Brettanomyces* (например, в пиве *Gueuze*) или даже молочнокислые бактерии (в пиве *Gueuze*, *Berliner Weisse*, в бельгийских кислых элях) [60].

Производство сусла

Затираание. Затираание требуется для продуцирования и экстрагирования из солода сбраживаемых сахаров. Следовательно, чтобы улучшить растворение экстрагируемых материалов, солод требуется измельчить, причем оболочка солода должна остаться неповрежденной, так как она служит природным фильтром в ходе фильтрования заго-ра. Измельчают солод в шариковой мельнице, где различные фракции обрабатываются по отдельности в зависимости от размеров частиц. Иногда зерна подвергают обработке паром, повышая тем самым содержание влаги в оболочке (влажный помол). При такой обработке оболочка хуже дробится, позволяя лучше измельчить другие фракции зерна.

Солодовую муку смешивают с водой и для лучшего расщепления ферментами высокомолекулярных соединений (полисахаридов и белков) нагревают. Самый простой способ — это затираание солода водой постоянной температуры: солод замачивают в течение определенного времени при температуре около 65 °С. Такое затираание происходит в одной емкости, используемой также и для фильтрования (удаления нерастворимых фракций), — его часто применяют в Великобритании при производстве сусла

* Из ферментов, гидролизующих раффинозу, у низовых дрожжей имеются инвертаза и мелибиаза, а у верховых — только инвертаза. Поэтому верховые дрожжи сбраживают раффинозу только на одну треть. — *Примеч. науч. ред.*

для эля, но такой способ затирания можно использовать только при работе с хорошо модифицированным солодом. Для менее модифицированного солода температура при затирании должна меняться. Ее повышают до оптимальной для тех или иных требуемых для пивовара ферментативных реакций и некоторое время поддерживают постоянной. Для действия протеазы оптимальная температура обычно равна 50 °С (белковая пауза), для максимальной активности β -амилазы — 62 °С (мальтозная пауза), а оптимальная температура для действия α -амилазы — 72 °С (осахаривающая пауза). α -Амилаза — это эндофермент, расщепляющий молекулу крахмала на достаточно крупные фрагменты, тогда как β -амилаза гидролизует крахмал до мальтозы. Поскольку β -амилаза действует при более низкой температуре, чем α -амилаза, при традиционном затирании невозможно достичь полного преобразования крахмала в мальтозу: некоторые более крупные полисахариды (декстрины) остаются в сусле. Чтобы добиться достаточной степени осахаривания, необходимо тщательно выдерживать температурные паузы.

Затирание солода с изменением температуры производят, нагревая сусло в котле с месильным органом или при помощи частичного кипячения сусла. В последнем случае часть сусла откачивают в другой котел, нагревают до температуры кипения, а затем возвращают в основной затор. При смешивании этих двух частей сусла температура затора увеличивается. Такое частичное кипячение сусла особо полезно при использовании добавок, так как позволяет обрабатывать несоложеное сырье (температура клейстеризации крахмала которого обычно выше, чем у солода) по отдельности.

Фильтрование. После затирания жидкость (сусло) отделяют от дробины обычно при помощи фильтр-чана или фильтр-пресса. Фильтр-чан представляет собой емкость с плоским перфорированным дном. В начале процесса фильтрования оболочка быстро оседает на дно сосуда и через несколько минут образует дополнительный естественный фильтр. В это время сусло рециркулирует и после образования такого фильтра фильтруется через оболочки зерен. Фильтрованием в фильтр-чане получают сусло отличного качества, то есть чистое сусло с низким содержанием липидов, но такое фильтрование занимает довольно много времени, а последующее удаление дробины представляет определенные трудности.

Одной из разновидностей фильтр-чана является майшфильтер — емкость с трубками треугольного сечения вместо перфорированного дна. При одной и той же площади дна область фильтрования здесь больше. Дренаж осуществляется быстрее, сусло получается хорошего качества, но дробина получается слишком влажной.

Рамный фильтр состоит из нескольких пустых рам и пластин, разделенных фильтрующей тканью. Сусло закачивают в эти рамы, и, как и в фильтр-чане, на них образуется фильтр из оболочек. Такой способ фильтрования быстрее и легче автоматизируется, чем с использованием фильтр-чана, но в отфильтрованном сусле содержится больше липидов, и оно не такое прозрачное.

После основного фильтрования фильтр промывают, чтобы извлечь из дробины как можно больше сбраживаемых сахаров. Такая промывка фильтра увеличивает выход экстракта при фильтровании, но приводит к разбавлению сусла, что следует компенсировать испарением в ходе его кипячения.

Кипячение сусла. Сусло кипятят, чтобы инактивировать ферменты (амилазы, протеазы, β -глюканызы) и стерилизовать питательную среду для последующего брожения, однако у кипячения сусла имеются и другие побочные, но не менее важные

эффекты. В ходе кипячения в течение 1,5 или 2 ч белки коагулируют под воздействием температуры, что играет важную роль в физической стабилизации пива: недостаточная коагуляция белков приводит к возможному помутнению готового пива в ходе хранения. Кислоты хмеля образуют изомеры, и под действием реакций Майяра происходит образование новых вкусо-ароматических соединений. Те же реакции Майяра делают цвет суслу более темным (цвет является важным качественным показателем для светлых типов пива), и образование нежелательного цвета может служить поводом для сокращения времени кипячения.

В ходе кипячения испаряются некоторые нежелательные летучие соединения — в частности, диметилсульфид (ДМС), образующийся из солода. Кроме того, сусло при испарении концентрируется со скоростью около 8%/ч.

Кипячение обычно ведут в открытом танке при атмосферном давлении с подводом тепла через рубашку или встроенный теплообменник.

Брожение и дображивание

Брожение. После кипячения суслу из него извлекают продукты горячего разложения (с помощью вихревого насоса, центрифуги или отстойного резервуара), затем сусло охлаждают, насыщают кислородом и засевают дрожжами. На большинстве пивоваренных заводов используются чистые дрожжевые культуры, но иногда используют дрожжи, собранные после предыдущего брожения. Чтобы избежать контаминации и деградации используемого штамма, пивовары обычно применяют дрожжи лишь несколько раз. В таком случае через определенные промежутки времени новую дрожжевую культуру сначала выращивают, потом размножают в лаборатории, а затем ею заменяют засевные дрожжи.

Температура и продолжительность брожения зависят от типа изготавливаемого пива. При варке пива низового брожения (лагерного) брожение ведут около 7 дней (например, для суслу «нормальной плотности», что составляет 12° по шкале Плато, то есть 12 г сахара на 100 г раствора). У элей, температура брожения которых выше, продолжительность брожения обычно меньше.

В ходе брожения сахар (в основном мальтоза и меньшее количество глюкозы, сахарозы, фруктозы и мальтотриозы) преобразуется в спирт. На этом этапе образуются также важные вкусо-ароматические соединения — сложные эфиры (этилацетат, изоамилацетат и т. д.) и высшие спирты (пропанол, бутанол, изоамиловый спирт и т. п.), которые существенно влияют на органолептические свойства готового пива.

При приготовлении лагерного пива после основного брожения следует процесс дображивания, длящийся несколько недель. Большинство элей не требует такого длительного дображивания и фильтруется вскоре после ферментации, но некоторые особые сорта пива (преимущественно местные) подвергаются дображиванию (или в бутылках, или в деревянных бочках). В таких случаях требуется соответствующим образом корректировать процессы дображивания и фильтрации.

Раньше брожение осуществлялось в открытых емкостях, но в настоящее время на большинстве пивоваренных заводов используют закрытые цилиндрикоконические танки (ЦКТ), коническая форма дна которых облегчает сбор дрожжей, оседающих в ходе низового брожения хлопьями на дно.

Обзор различных моделей бродильных чанов и ЦКТ, включая нетрадиционные конструкции, см. в [63].

Дображивание. После основного брожения хлопьевидные (флокулированные) дрожжи собирают, а пиво охлаждают для последующего дображивания. В ходе дображивания сбраживаются оставшиеся сахара, и пиво насыщается выделяющейся двуокисью углерода (CO_2). При этом определяется вкус пива, прежде всего из-за сокращения количества диацетила, придающего продукту маслянистый привкус. Диацетил представляет собой побочный продукт синтеза изолейцина и валина и образуется в ходе декарбоксилирования α -ацетолактата (рис. 3.1). Дрожжи восстанавливают диацетил до ароматически нейтральных соединений — ацетоина и бутандиола. При дображивании происходит дальнейшая флокуляция дрожжей, вследствие чего пиво становится еще прозрачнее. Классическое дображивание может занимать несколько недель и даже месяцев. Оно проводится в закрытых невысоких емкостях или, что более распространено в настоящее время, в цилиндрикоконических танках — таких же, какие применяются для основного брожения. После дображивания пиво для удаления оставшихся дрожжей можно отфильтровать, после чего оно готово к розливу в бутылки и употреблению.

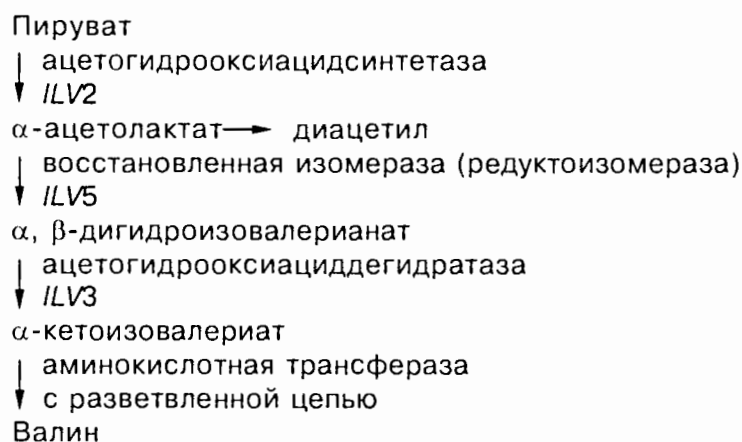


Рис. 3.1. Образование диацетила дрожжами (диацетил — побочный продукт биосинтеза валина).

На рисунке обозначены промежуточные соединения, ферменты, гены, участвующие в данном пути биосинтеза. α -Ацетолактат выделяется стенками клетки и в питательной среде декарбоксилируется до диацетила. Клетки дрожжей могут усваивать диацетил и восстанавливать его до ацетона и бутандиола

Готовое пиво. Подробно описать здесь все сорта пива невозможно — их существует огромное количество: разного цвета (от почти прозрачного до почти черного), с разным содержанием спирта (от безалкогольного до более чем с 12% об.), с разным вкусом (от нейтрального до горького, кисловатого и даже острого), и информацию о тех или иных сортах и типах пива можно найти в специальной литературе. Мы уже отмечали, что большинство сортов пива имеет явно выраженный местный колорит, а наибольшим спросом в мире пользуется пиво пльзенского типа (*Pilsener*) — светлое пиво (цветность около 7 единиц по шкале ЕВС) с плотностью 12–13° по шкале Плато и с содержанием спирта около 5% об. с разной степенью горечи в разных странах (от нейтрального вкуса в США до очень горького в ФРГ — от 16 до 30 единиц горечи по ЕВС).

Изменения в технологии

Сырье

Новые сорта ячменя. Обзор достижений в выведении новых сортов ячменя выходит за рамки данной главы — подробнее об этом см. [39, 82, 90], а сравнительный их анализ — в [96]. Можно ожидать, что в ближайшем будущем важным инструментом улучшения свойств ячменя станет генная инженерия [54].

Достижения в области солодоращения. За последние годы специалисты осознали, что солодоращение — это не только физиологический процесс развития растений, но и что качество солода во многом определяется микроорганизмами. Это понимание привело к началу применения в солодоращении культур заквасок («стартерных» культур). Так, в [7] сообщается об использовании бактерий *Lactobacillus plantarum* и дрожжей из *Geotrichum candidum*. Оба штамма повлияли на сокращение продуцирования фузариями микотоксина зеаралеона, но дрожжи зарекомендовали себя в этом отношении лучше. В [34] и [35] описано применение в качестве лабораторной и опытной заквасочной культуры молочнокислых бактерий. Было доказано, что штамм *Lactobacillus plantarum* эффективен для предотвращения контаминации фузариями [52]. Более того, обработка зерна при замачивании заквасочной культурой позволила решить более серьезные проблемы с фильтрацией затора, возникающие из-за растрескивания зародыша.

Предварительная обработка добавок. Некоторые ученые предложили использовать предварительно желатинизированные добавки — так, чтобы избежать желатинизации при затирании, что существенно его упрощает. Предварительно желатинизированные добавки довольно дешевы и могут вноситься в относительно больших количествах (20–30%).

Желатинизировать добавку можно с помощью сильного измельчения или экструзии. *Микропизация* (измельчение до микроскопических размеров) — это процесс, при котором зерна подвергаются воздействию инфракрасного излучения, созданного нагреваемой в топке керамикой. Измельченная таким образом пшеница успешно применяется в пивоварении, но это может привести к проблемам с фильтрованием и сокращению выхода готового продукта [9, 104]. При экструзии зерна сильно сжимаются при достаточно высокой температуре. Хотя экструзионные технологии изначально разрабатывались для промышленности пластмасс, они нашли широкое применение и в пищевой промышленности, особенно в производстве снежков. О потенциальных возможностях использования экструзионных технологий в пивоварении см. [8], и, хотя в настоящее время экструзия в пивоварении применяется еще не очень широко, в будущем, когда начнут использовать нетрадиционные источники крахмала типа сорго, ситуация, скорее всего, изменится [16, 18].

Методом экструзии может также обрабатываться и хмель, так как она способствует преобразованию α -кислот до α -изокислот, что приводит к повышению утилизации соединений, влияющих на горечь пива [78, 121].

Сорго. Сорго — это традиционное сырье для некоторых африканских напитков (например, пива *Kaffir*). Невозможность выращивания ячменя в тропиках, а также ограничения на ввоз ячменя и солода в некоторые страны Африки стимулировали исследования возможностей использования сорго и солода из него для производства лагерного пива (низового брожения). Солод из сорго отличается от ячменного тем, что

температура желатинизации у него выше (65–75 °С), а содержание α -амилазы ниже [21, 110]. Кроме того, неполное разрушение стенок клеток обуславливает плохое фильтрование сула и пива [1, 4, 68, 76]. Тем не менее солод из сорго можно использовать для производства вполне приемлемого лагерного пива при условии проведения соответствующего затирания и использования ферментов [77]. Изучалось также применение в качестве несоложенного сырья экструдированного сорго [16, 18]. Несколько в меньшей степени изучалась и возможность солодоращения проса (в тропических странах) [2, 59, 74, 100].

Модифицированные экстракты хмеля. Некоторые фирмы продают экстракты хмеля, предварительно изомеризованные в присутствии воды. Очевидно, что применение этих экстрактов позволяет повысить утилизацию α -кислот. На рынке имеются также модифицированные экстракты хмеля с редуцированными α -изоокислотами, повышающие горечь пива, а также стабильность пива при хранении, препятствуя образованию побочных вкусов и ароматов вследствие воздействия солнечного света. Это особенно важно при его розливе в прозрачные или зеленые бутылки, не обеспечивающие достаточной защиты напитка от солнечного света. Более того, экстракты с редуцированными α -изоокислотами характеризуются важной способностью стабилизировать пену, что, хотя и в меньшей степени, свойственно и изомеризованным хмелевым экстрактам [12, 67]. По данным [102], это свойство хмеля определяется наличием в нем изомеризованных производных адпрегумулона.

Более подробные сведения о достижениях в технологии выращивания и переработки хмеля приведены в [28].

Генетически модифицированные дрожжи. Развитие генетики и молекулярной биологии дрожжей позволило приспособить многие штаммы дрожжей к потребностям пивоваров, что, в свою очередь, привело к упрощению процесса пивоварения. На предмет возможной модификации были изучены все важнейшие виды пивоваренных дрожжей, и созданы довольно интересные штаммы (их обзор см. в [46]). В некоторых работах [27, 36, 93, 95, 124] описана перенос в дрожжах так называемого «гена-киллера», который представляет собой природный дрожжевой токсин, убивающий нестойкие дрожжевые клетки. Перенос этого гена в пивоваренные дрожжи помогает предотвратить их контаминацию дикими дрожжами при брожении. Некоторые из полученных дрожжевых штаммов с таким геном по характеру брожения и вкусовым качествам конечного пива дают такие же результаты, как и исходные немодифицированные штаммы.

Еще одной областью интенсивных исследований стал перенос амилолитических генов в пивные дрожжи. Применение амилолитического штамма дрожжей может дать возможность производить низкокалорийное пиво без добавления для превращения декстринов в сбраживаемые сахара посторонних ферментов. Некоторые попытки осуществить перенос амилолитического гена основывались на сцеплении протопластов [6, 23, 44], но более успешными оказались непосредственное клонирование амилолитического гена и его перенос в хромосому пивоваренных дрожжей. Перенос гена амилоглюкозидазы из *S. diastaticus* в пивоваренные дрожжи описан в [64, 94, 112]. В результате сбраживание оказалось более полным, но около 70% декстринов осталось несброженными из-за недостаточного расщепления и гидролиза декстринов с разветвленной структурой с α -(1–6)-связями. Экспрессия генов α -амилазы и амилоглюкозидазы дрожжей *Schwanniomyces* в пивоваренные дрожжи описана в [54, 106, 113].

Полученные штаммы участвуют в процессе брожения без потери своих положительных пивоваренных свойств.

Для улучшения фильтрационных свойств пива были выведены штаммы с экс-прессией генов β -глюканазы из *Bacillus subtilis* [10, 43, 53] или гена целлюлазы из *Trichoderma reesei* [24].

Для ускорения восстановления диацетила и сокращения времени дображивания применялось клонирование гена α -ацетолактатдекарбоксилазы из *Enterobacter aerogenes* [88], [103]. Этот фермент может преобразовывать α -ацетолактат непосредственно в ацетонин, тогда как обычно такое преобразование дрожжами во многом зависит от медленного, спонтанного декарбоксилирования α -ацетолактата. Этот дрожжевой штамм был применен в экспериментальном производстве и позволил существенно сократить продолжительность приготовления пива без заметного изменения процесса брожения и вкусо-ароматических свойств готового пива [45, 107]. Аналогичные результаты были получены при использовании дрожжей, модифицированных геном α -ацетолактатдекарбоксилазы *Acetobacter aceti* [108]. Совершенно другой подход предлагается в [19, 31, 32, 117], где показано, что образование диацетила можно предотвратить, препятствуя накоплению α -ацетолактата. Повышение активности редуктоизомеразы с помощью увеличения числа копий гена *ILV5* (рис. 3.1) приводит к сокращению продуцирования диацетила. Преимущество данного подхода в том, что в дрожжи не требуется вводить никаких бактериальных ДНК.

Создание дрожжевого штамма с повышенной выработкой сульфитов описано в [38]. Предполагается, что повышенное содержание сульфитов предотвращает окисление расфасованного пива и улучшает стабильность его вкуса и аромата.

Тем не менее генетически модифицированные дрожжевые штаммы еще не применяются в промышленном масштабе, причем не из-за технических проблем, а, скорее, из-за выжидания, как к такому продукту отнесутся потребители, предпочитающие все «натуральное». Сомнения еще более усилились после известной шумихи в прессе относительно генетически модифицированных растений, но, несмотря на это, генетически модифицированные дрожжевые штаммы могут начать использоваться уже в ближайшем будущем. С развитием методов генной инженерии появляется все больше положительных примеров их применения, отношение к ним становится все лучше (причем как со стороны медиков, так и пищевиков), и внедрение генетически модифицированных штаммов дрожжей в технологию пивоварения станет проще.

Производство суслу

Фильтрование суслу под высоким давлением. Фильтрование в пивоварении зачастую определяет скорость производства. Долгие годы пивовары пытались создать ускоренную систему фильтрования с высоким выходом экстракта и качеством суслу не хуже, чем после фильтр-чана. В результате ван Весбергом в 1979 г. был создан заторный фильтр высокого давления [116], но у этого фильтра было много технических недостатков, и он не удовлетворял требованиям пивоваров.

В 1987 г. был разработан заторный фильтр, состоящий из рамы, разделенной на две части двумя эластичными мембранами [41], которая вставляется между двумя пластинами, покрытыми фильтровальной тканью, а мембраны можно заполнять сжатым воздухом. Фильтр заполняется при низком давлении; перед промывкой оставшийся экстракт извлекают путем предварительного отжима дробины с помощью заполнения

мембран сжатым воздухом. Фильтровальные слои промываются, и после промывки мембраны сжимают дробину под высоким давлением, что позволяет извлечь оставшуюся жидкость. Уже было установлено несколько промышленных фильтров, основанных на этом принципе [25, 66], а в [73] описаны некоторые его усовершенствования. У подобных фильтров короткий цикл фильтрования. Они позволяют получать прозрачное сусло высокого качества с высоким выходом экстракта. Дробина получается сухой (содержание влаги 28–38% по сухой массе), работа фильтра легко автоматизируется. Более того, можно использовать очень мелкую солодовую крупку, что позволяет применять вместо дорогих вальцовых мельниц более дешевые молотковые. Использование мелкой крупки дает более эффективное осахаривание, и вполне возможно, что в дальнейшем более широкое применение фильтрования под высоким давлением упростит процесс затираания.

Кипячение сусла. Для уменьшения энергопотребления в процессе кипячения сусла применяются различные методы.

Внешние теплообменники. Необходимость в экономии электроэнергии привела к сокращению продолжительности кипячения и внедрению систем рекуперации энергии. Первые успехи были достигнуты при использовании внешних теплообменников. Сусло циркулирует в таком теплообменнике чаще всего под действием насоса. Преимущество этой системы заключается в возможности достижения более высоких температур (106–110 °С), что повышает эффективность использования хмеля и сокращает продолжительность кипячения.

Механическая компрессия пара — это метод, который без особого труда можно применить в любой внешней системе кипячения [37, 109]. Пар из котлов сжимают, а так как у пара под давлением температура конденсации выше, чем у кипящего сусла, он может служить источником теплоты для внешнего кипятильного устройства. Технология рекомпрессии пара была также приспособлена для варочных котлов с внутренним нагревателем [48].

Кипячение сусла при низком давлении. Другая система энергосбережения — это кипячение сусла при низком противодавлении [42, 56]. Основная часть этой системы — устойчивый к давлению сусловарочный котел; сусло нагревают до температуры кипения при помощи внешних теплообменников, после чего температуру повышают примерно до 110 °С. Сусло кипятят при этой температуре в течение 15 мин, после чего давление сбрасывают и сусло оставляют в котле еще примерно на 10 мин. Применение технологии компрессии пара на всех стадиях кипячения дает существенную экономию энергии.

Непрерывное кипячение сусла при высокой температуре. Технология непрерывного кипячения сусла была разработана в целях паро- и энергосбережения [11]. С помощью трех параллельно подсоединенных теплообменников температуру сусла повышают до 140 °С, и сусло кипятят при этой температуре в течение 3 мин. Затем давление понижают при помощи двух выравнивающих резервуаров, а пар используют для нагрева теплообменников. Таким образом, по сравнению с традиционными установками можно сэкономить около 69% энергии.

Кипячение сусла в тонкопленочных аппаратах. Действие так называемой системы Мерлина заключается в том, что сусло течет тонкой пленкой по конической нагревающей поверхности. Благодаря большой площади нагревательной поверхности эффективно удаляются нежелательные летучие соединения, общее испарение уменьшается до 4% (по сравнению с обычными 8%), а экономия энергии составляет 50% [120].

Применение стрип-колонн. Еще одна система, обеспечивающая экономию энергии путем более эффективного удаления нежелательных ароматических соединений, — это применение так называемых стрип-колонн [98], в которых для удаления летучих соединений используется пар. Экономия энергии при этом может достигать 46%.

Высокоплотное пивоварение. Это процесс, при котором сусло кипятится при более высокой плотности, чем обычно, с последующим добавлением воды для его разведения до нужной плотности. Преимущество этой системы состоит в том, что в производстве можно использовать меньше сусла, повышая тем самым производительность установки. Обычно варят сусло плотностью около 13–18 Плато, но иногда можно готовить сусло и большей плотности. Хотя теоретически перед брожением это сусло можно разбавлять до требуемой плотности, обычно варят и подвергают брожению высокоплотное сусло, так как это позволяет достичь более предпочтительных показателей выхода (как в варочном, так и в бродильном цехе). Тем не менее при сбраживании высокоплотного сусла процесс брожения может замедляться, а вкусо-ароматические свойства готового пива обычно меняются. Кроме того, при разбавлении готового пива водой следует обратить внимание на соответствующие стерилизацию и дегазацию воды, иначе могут произойти нежелательная контаминация и окисление конечного продукта. Поскольку разбавление водой уменьшает в пиве количество двуокиси углерода, после разбавления необходимо добавить CO_2 . Подробнее о высокоплотном пивоварении см. [49].

Брожение и дображивание

Периодическое брожение. Одним из следствий применения в пивоваренном производстве ЦКТ стало развитие ускоренных процессов брожения и дображивания в одном танке. Брожение начинается при той же температуре, что и при традиционных технологиях (или чуть выше). После сбраживания примерно половины экстракта температуру поднимают до 15 °С, что влечет за собой ускоренное сокращение количества диацетила, так что повышается скорость дображивания. Форма ЦКТ позволяет легко собирать оседающие в процессе брожения дрожжи, благодаря чему при горячем дображивании пиво не приобретает дрожжевого привкуса. Путем изменения температурного режима весь процесс брожения и дображивания можно сократить примерно до 14 дней.

Непрерывное брожение. В 1970-х гг. было предпринято несколько попыток разработать технологию непрерывного брожения [5, 71], которая позволила бы увеличить производительность благодаря избежанию характерной для периодического брожения лаг-фазы и потерь времени между бродильными циклами. Большинство этих попыток оказалось неудачными — в основном из-за проблем с контаминацией, но некоторые промышленные установки до сих пор работают в непрерывном режиме без особых проблем [17, 22]. Если непрерывное брожение до сих пор не стало общепринятым, то непрерывные технологии разведения дрожжей получили признание и применяются на некоторых пивоваренных предприятиях.

Иммобилизованные дрожжи. В настоящее время активно изучается возможность использования иммобилизованных дрожжей для брожения и дображивания пива. Применение таких дрожжей сулит многие преимущества — большой объем клеточной массы позволяет увеличить объемный выход сусла, рост дрожжей замедляется, позволяя достигать лучшей утилизации веществ питательной среды; биомассу дрожжей легче

удалять из готового пива, а также иммобилизованные дрожжи облегчают внедрение непрерывных технологий. О достижениях в области иммобилизации дрожжей см. [71].

Носители иммобилизованных дрожжей и конструкция бродильных чанов. Иммобилизация дрожжей может быть достигнута несколькими способами, но чаще всего используют технологии «гелевого» или поверхностного переносов. Введение геля (например, гранул альгината кальция) чаще применяют в лабораторном масштабе, так как дрожжевые гранулы легко приготовить и после их растворения удобно изучать биомассу дрожжей. Тем не менее подобные гранулы нестабильны относительно механических воздействий, в связи с чем чаще применяют гранулы, адгезионные свойства поверхности которых более стабильны (из стекла или керамики). Обзор носителей для иммобилизованных дрожжей приведен в [39].

Для применения иммобилизованных дрожжей очень важна конструкция бродильного чана. Аппараты с неподвижным слоем конструктивно очень просты и легки в эксплуатации, но при главном брожении возникают проблемы с образованием CO_2 , разрушающего структуру слоя. Кроме того, поскольку иммобилизованные дрожжи в колонне иммобилизации растут медленнее, пиво, изготовленное из таких дрожжей, будет содержать большее количество свободных аминокислот [17]. Аппаратами с псевдооживленным слоем сложнее управлять, но в них нет проблем с удалением образовавшегося CO_2 , а дрожжи в них лучше утилизируют аминокислоты, что в итоге положительно сказывается на вкусоароматических свойствах готового пива [13, 62].

Главное брожение. В 1971 г. впервые было описано применение иммобилизованных дрожжей для главного брожения [72], когда дрожжевые клетки задерживались с помощью дрожжевого фильтрующего элемента. Первый опыт непрерывного брожения с использованием иммобилизованных дрожжей описан в [122]. В реакторе с уплотненными слоями использовалась схема с носителем из альгината кальция в аппарате с уплотненным слоем. В [83] было предложено использовать аналогичный аппарат со слоями альгината кальция. Одна из разновидностей такого реактора, используемого при непрерывном или периодическом брожении сусла, имеет производительность до 90 гл в неделю [15].

В работе [29] описан процесс приготовления низкокалорийного пива с помощью дрожжей, соиммобилизованных с амилоглюкозидазой в слоях альгината кальция как для расщепления декстринов, так и для брожения.

Главное неудобство при использовании гелевых матриц состоит в том, что под действием растущих дрожжей и интенсивного выделения двуокси углерода носители повреждаются, и дрожжи «убегают» из бродильного чана. Решить эту проблему помогает применение других, механически более стойких носителей. В работе [58] в качестве носителя иммобилизованных дрожжей для главного брожения исследовались целлюлоза, керамика и стеклянные шарики. При использовании в качестве носителя пористого стекла формирование вкуса и аромата пива проходит стабильно, а его качество сходно с качеством пива, полученного при традиционном брожении. Известны также эксперименты, в которых иммобилизованные дрожжи использовались в сочетании с генетически модифицированными дрожжами, продуцирующими α -ацетоллактатдекарбоксилазу. При этом продолжительность брожения и дображивания сокращается до 2–6 дней [50]. Эксперименты по использованию иммобилизованных дрожжей на шариках из пористого стекла описаны в [118].

Дображивание. При традиционной технологии дображивание занимает очень много времени, в связи с чем его сокращение благодаря применению иммобилизованных дрожжей представляется весьма привлекательным. Кроме того, дображивание с иммобилизованными дрожжами технически проще, чем главное брожение, так как в ходе дображивания рост дрожжей и выделение CO_2 ограничены. По этим причинам применение иммобилизованных дрожжей при дображивании оказалось весьма успешным, и в настоящее время они используются в промышленных масштабах.

На пивоваренном заводе «Кирин» (Япония) используется экспериментальная установка, в которой пиво после начального аэробного брожения непрерывно пропускается через колонну с шариками альгината кальция. Аэробная фаза должна способствовать усвоению дрожжами аминокислот и ограничивать продуцирование нежелательного диацетила. Позднее шарики альгината кальция заменили более надежными керамическими носителями [70, 71, 79].

В конце 1980-х гг. был разработан аппарат для непрерывного дображивания с помощью иммобилизованных дрожжей после классического главного брожения [33, 80, 81]. После брожения дрожжи удаляются центрифугированием, а пиво подвергается тепловой обработке для преобразования нетермостойкого прекурсора диацетила α -ацетолактата в диацетил. После нее пиво проходит через колонну с несколькими слоями иммобилизованных дрожжей на целлюлозном носителе. При этом иммобилизованные дрожжи восстанавливают диацетил до ацетоина. Такая технология позволяет сократить продолжительность дображивания до нескольких часов (она применяется на пивоваренных заводах фирмы «Синебрюхофф» в Финляндии).

Слабоалкогольное пиво. Повышенный интерес к производству слабоалкогольного пива (см. ниже) расширил сферу применения иммобилизованных дрожжей. Как и при дображивании, в производстве слабоалкогольного пива рост дрожжей и выделение CO_2 ограничены.

Для иммобилизации дрожжей используют также многокамерную мембрану из карбида кремния и двухступенчатый аппарат с внешним контуром [114], который был впоследствии модифицирован для проведения главного брожения [115]. В работе [3] было предложено использовать в реакторе с псевдооживленным слоем стекланные носители. Пиво, приготовленное по такой технологии, сравнимо по своим физико-химическим и органолептическим свойствам с традиционным слабоалкогольным пивом.

На голландском пивзаводе «Бавария» в промышленном производстве безалкогольного пива применяется иммобилизация дрожжей в колонне с целлюлозным носителем [65]. Аналогичная колонна применяется для иммобилизации молочнокислых бактерий, используемых для повышения кислотности суслу на первой стадии приготовления безалкогольного пива [89].

Новые продукты: слабоалкогольное, безалкогольное и ледяное пиво

Слабоалкогольное и безалкогольное пиво

Появление за последние несколько лет на рынке множества сортов пива с пониженным содержанием спирта произошло по нескольким причинам. Люди хотят пить полезные для здоровья напитки, растет осознание вредности чрезмерного потребления алкоголя, усиливается законодательная борьба с пьянством. Терминология для именованья пива с пониженным содержанием спирта еще не устоялась, и понятия «легкое пиво», «слабоалкогольное пиво» и «безалкогольное пиво» в разных странах имеют разные значения. Мы будем называть все продукты, полученные на основе солода с помощью технологий снижения содержания спирта, «пивом с пониженным содержанием спирта». В необходимых случаях его содержание будет указываться.

Для снижения содержания спирта разработаны разные технологии, которые можно разделить на две основные группы: первая — это физическая обработка пива для удаления из него этилового спирта, а вторая — это модификация существующих технологий пивоварения и/или брожения в целях уменьшения продуцирования этилового спирта. Вообще говоря, в первом случае требуется специальное оборудование, что само по себе повышает производственные затраты, а во втором цели можно достичь на уже имеющемся оборудовании, но в результате у пива может оказаться довольно сильный привкус сусла. У той или иной технологии есть свои преимущества и недостатки, и ниже мы рассмотрим наиболее важные из них. Обзор особых технологий на основе анализа американских патентов см. в [30].

Физическое удаление этилового спирта

Основные методы удаления из пива этилового спирта — это дистилляция, вакуумная дистилляция, выпаривание, обратный осмос и диализ. Подробное их описание и технологические схемы см. в [55, 92, 107].

Дистилляция — один из наиболее старых способов приготовления пива с пониженным содержанием спирта. Пиво варят при атмосферном давлении, а затем разводят концентрат водой до начального объема, получая пиво с содержанием спирта 0,5% об. Следует помнить, однако, что под воздействием высокой температуры пиво приобретает неприятный «вареный» вкус, и в настоящее время этот метод используют редко.

Вакуумная дистилляция. Усовершенствовать технологию дистилляции можно, применив вакуум так, чтобы можно было работать с более низкими температурами (50–60 °С). Таким образом, можно избежать появления «горелого» привкуса, но пиво при этом теряет вместе с этиловым спиртом некоторые летучие вкусо-ароматические соединения. Эту проблему можно решить, применив двухступенчатую технологию, при которой из пива сначала удаляются сложные эфиры и другие летучие соединения, а затем, на второй ступени, — этиловый спирт. Безалкогольное пиво охлаждают, после чего смешивают с ароматическими соединениями. При такой технологии можно добиться очень низкого содержания этилового спирта.

Выпаривание с помощью тонкопленочных выпарных аппаратов — один из наиболее совершенных методов дистилляции. Такие аппараты позволяют применять низкие температуры (около 30–40 °С), благодаря чему минимизируются термические дефекты

пива. С их помощью можно выпускать пиво с очень низким содержанием спирта, причем этиловый спирт затем несложно концентрировать методом обычной дистилляции. Тем не менее для компенсации потери летучих ароматических соединений в пиво необходимо добавлять «коктейль» из ароматизаторов.

Обратный осмос. Обратный осмос принципиально отличается от описанных выше технологий. Пиво под высоким давлением (от 30 до 50 бар) прогоняется через аппарат с полупроницаемой мембраной. Вода и соединения с низкой молекулярной массой (в частности, этиловый спирт) проходят сквозь мембрану, а другие соединения ею задерживаются. Данная технология имеет то преимущество, что работа осуществляется при низкой температуре и не происходит теплового разрушения пива. Из ароматических соединений теряются лишь соединения с низкой молекулярной массой, и для компенсации потерь воды следует разбавлять начальное пиво водой. Разбавление водой также препятствует забиванию мембраны. Подробнее о методе обратного осмоса см. [119]. В приготовленном по такой технологии пиве содержится гораздо больше сложных эфиров и высших спиртов, чем в пиве, приготовленном выпариванием [47]. При этом производить пиво с содержанием спирта менее 0,5% методом обратного осмоса экономически нецелесообразно.

Диализ. Принцип диализа схож с обратным осмосом, но основной «движущей силой» здесь является не высокое давление, а градиент концентрации. Теоретически эта технология проще и удобнее, чем обратный осмос, но в промышленности ее реализовали лишь недавно.

Пиво проходит через модуль диализа с мембранами из целлюлозы, в противоположном направлении проходит диализированный продукт, содержащий спирт, причем ароматические соединения полностью сохраняются. Подробнее о методе диализа см. [20]. Такая технология проста, работа осуществляется при низких температуре и давлении, не требуется разбавления пива, которое получается отличного качества. Диализат легко подвергается дистилляции, в результате которой получается ценный спирт. Применение диализа, однако, ограничивается производством пива с содержанием спирта более 0,5%.

Совершенствование традиционных технологий

Хотя физическое удаление спирта имеет несколько преимуществ (самое важное — легкость получения слабоалкогольного продукта), основной его недостаток — необходимость специального дорогого оборудования. Из-за этого на некоторых пивзаводах предпочитают производить пиво с пониженным содержанием спирта путем совершенствования традиционной технологии.

Затирание. Проще всего получить слабоалкогольное пиво путем использования низкоплотного сусла, которое получают обычно разбавлением сусла обычной плотности. Хотя эту технологию зачастую сочетают с использованием технологии ограничения брожения (см. ниже), само по себе сбраживание низкоплотного сусла не очень эффективно, так как снижение содержания спирта сопровождается уменьшением содержания вкусоароматических соединений. Для решения этой проблемы было предложено несколько методов, наиболее «элегантный» из которых — *высокоплотное пивоварение*. Сбраживание сусла высокой плотности дает пиво, в котором содержание сложных эфиров непропорционально выше содержания этилового спирта. При разбавлении такого пива до требуемого содержания спирта его вкусоароматические свойства

становятся практически нормальными. Чтобы получить пиво нормального цвета, зачастую применяют карамелизованный солод (например, мюнхенский). Данная технология применяется при производстве пива с содержанием спирта 2% и выше, тогда как для получения пива с еще более низким содержанием спирта (1–2%) применяют высокотемпературное затираание. При такой технологии сокращается продуцирование сбраживаемых сахаров (путем ограничения действия осахаривающей β -амилазы). β -Амилаза менее устойчива к температурным колебаниям, чем α -амилаза: затираание при 80 °С инактивирует β -амилазу, а α -амилаза на изменение температуры не реагирует. В результате получается сусло с высоким показателем соотношения декстринов и сбраживаемых сахаров, а в пиве содержится большое количество декстринов. Сходный эффект достигается путем замены части солода гидролизатами крахмала, добавляемыми после процесса инактивации ферментов. Изменение режима затираания для ограничения активности β -амилазы часто применяют в сочетании с производством высокоплотного сусла и прерыванием брожения.

Другие способы совершенствования традиционной технологии, включая получение экстракты из дробины, см. в [55, 69].

Брожение. Существует особый дрожжевой штамм (*S. ludwigii*), который сбраживает только глюкозу, фруктозу и сахарозу. Под действием этих дрожжей сбраживается лишь около 15% обычно сбраживаемых сахаров. Получаемое пиво богато мальтозой, но мальтозный привкус не такой сладкий, как привкус глюкозы или сахарозы, и поэтому готовое пиво на вкус не кажется слишком сладким. Альтернативный способ предотвратить потребление дрожжами всех сбраживаемых сахаров заключается в применении *контролируемого брожения*, то есть в прерывании главного брожения (с помощью быстрого охлаждения или снятия дрожжей) еще до завершения полного сбраживания. Обычно брожение начинается при низких температурах, а степень окисления сусла ограничивают во избежание образования диацетила. Как и при использовании вышеупомянутого дрожжевого штамма, готовое пиво отличается высоким содержанием мальтозы.

Холодный контакт представляет собой форма контролируемого брожения. Это единственный способ прерывания брожения, позволяющий производить пиво с содержанием спирта менее 0,05%. Впервые эта технология была описана в [97]: обычное сусло охлаждают до температуры $-1...0$ °С и засевают инстантными дрожжами, которые контактируют с суслом в течение нескольких дней. Благодаря низкой температуре метаболическая активность дрожжей низка, но при этом идет адсорбция поверхностью дрожжевых клеток компонентов хмеля и сусла и частичное восстановление карбонильных соединений сусла, ответственных за вкус и аромат.

Вариант этой технологии с использованием иммобилизованных дрожжей (см. выше) применяется на голландском пивзаводе «Бавария». В этом случае иммобилизация позволяет использовать высокую концентрацию дрожжей без риска их автолиза, который может вызвать образование побочных запахов и привкусов.

Ледяное пиво

В последнее время ледяное пиво стало очень популярно в Северной Америке и Европе. Хотя его продвигают на рынок как новый продукт, на самом деле оно не сильно отличается от традиционного пива низового брожения. Для выпуска ледяного пива его после дображивания охлаждают до -4 °С и хранят в течение 2 недель при температуре

от -4 до -2 °С. Такое «созревание» при низкой температуре придает пиву приятный мягкий вкус.

Краткое резюме

Традиционное пивоварение изменилось: в пивоваренной промышленности широко используются новые технологии — иммобилизованные дрожжи, генная инженерия и др., а в будущем инновации будут происходить еще быстрее. Некоторые новые решения в одной технологической стадии могут повлечь за собой серьезные следствия для последующих стадий, упрощая технологию или повышая производительность. Так, применение майш-фильтра позволило использовать зерна более мелкого помола, что привело к лучшему осахариванию и может привести к совершенствованию технологии затирания. ЦКТ позволили внедрить технологию горячего дображивания и сократить продолжительность брожения и дображивания лагерного пива. Использование иммобилизованных дрожжей может привести к еще более значительным изменениям технологии пивоварения.

Ситуация еще более усложняется из-за изменения отношения потребителей. Потребность в оздоровительных напитках привела к созданию низкокалорийного и слабоалкогольного пива. Пивовары экспериментируют с созданием совершенно новых продуктов, в частности, бесцветного пива [111], и напитков, позиционируемых между пивом и безалкогольными напитками. Новые технологии — необходимый инструмент для создания новых продуктов.

Пивовары должны быть в курсе происходящих изменений: жизненный цикл конкретной технологии становится все короче и короче. Инвестиции в пивоваренную промышленность станут не такими долгосрочными, как прежде, но они будут более гибкими и позволят учитывать развитие новых технологий и продуктов.

Литература

1. *Aisien, A.O.* Sorghum: a suitable source for brewing beer? // *Brew. Dist. Int.*, 1988, 18(3), 20–22, 31.
2. *Aisien, A.O., Palmer, G.H., Stark, J.R.* The ultra-structure of germinating sorghum and millet grains // *J. Inst. Brew.*, 1986, 92, 162–167.
3. *Aivasidis, A., Wandrey, C., Elis H.G., Katzke, M.* Continuous fermentation of alcohol free beer with immobilized yeast in fluidized bed reactors // *Proc. Eur. Brew. Conv.*, 23rd Congress, Lisbon, 1991, pp. 569–584.
4. *Aniche, G.N., Palmer, G.H.* Development of amyolytic activities in sorghum and barley malt // *J. Inst. Brew.*, 1990, 96, 377–379.
5. *Ault, R.G., Hampton, A.N., Newton, R., Roberts, R.H.* Biological and biochemical aspects of tower fermentation // *J. Inst. Brew.*, 1969, 75, 260–277.
6. *Barney, M.C., Jansen, G.R., Herbert, J.R.* Use of spheroplast fusion and genetic transformation to introduce dextrin utilization into *Saccharomyces uvarum* // *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, 1980, 38, 1–5.
7. *Boivin, P., Malanda, M.* Influence de l'ensemencement de microorganismes au maltage sur le developpement de la flore et la qualite du malt // *Proc. Euro. Brew. Conv.*, 24th Congress, Oslo, 1993, pp. 95–102.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СИДРА

Эндрю Дж. Г. Ли, Жан-Франсуа Дриллэ
(*Andrew G. H. Lea, Jean-François Drilleau*)*

Историческая справка и определения

Сидром обычно называют напиток, приготовленный из яблок. В Северной Америке сидром называют мутный непастеризованный яблочный сок, а «крепким сидром» — напиток, полученный его брожением. В Европе термином «сидр» (*cidre* — во Франции, *sidra* — в Испании, *cider* — в Великобритании) обозначают именно сброженный напиток, о котором и пойдет речь в этой главе. В немецкоязычных странах тоже изготавливают сидр, но называют его *Apfelwein* («яблочное вино») или (в разговорной речи) — *Ebbelwoi* или *Viez*. Кроме того, в Европе производят похожее на сидр фруктовое вино из грушевого сока («грушевый сидр», или «перри»), но в гораздо меньших объемах.

Больше всего сидра производят в Великобритании (около 480 млн л в год): от центральных графств Херефорд и Вустер до Глостершира, Сомерсета и Девона. Частные производства местного масштаба расположены в Восточной Англии, графствах Кент и Сассекс. Во Франции производство сидра ограничено северо-западными районами (Нормандией и Бретанью), где его производят около 115 млн л в год. Производство сидра в Германии (100 млн л в год) сконцентрировано в основном в районах Трира, Франкфурта и в Швабии. Небольшие производства имеются также в Северной Испании (70 млн л в год), Ирландии (45 млн л в год), Бельгии, Австрии, Швейцарии, Швеции, Финляндии, Южной Африке, Австралии, в Центральной и Южной Америке. В США небольшое количество крепкого сидра производят в таких «яблочных» районах, как Новая Англия и сельские части штатов Нью-Йорк, Мичиган, Калифорния и на северо-западе Атлантического побережья. В Канаде сидр производят в провинциях Квебек и Британская Колумбия. Сброженный сидр как напиток был распространен в Северной Америке с колониальных времен и до конца XIX в. Затем его производство резко пошло на убыль, но в настоящее время оно вновь активно развивается (в 1998 г. было изготовлено уже 12 млн л). Стоит отметить, что в Северной Америке ежегодно производят также 100 млн л сброженного сидра в качестве сырья для производства яблочного уксуса [62].

Описания процесса изготовления сидра и перри в Средиземноморье были обнаружены еще в трудах Плиния Старшего, датированных I в. н. э. [82]. Впоследствии производство сидра переместилось на север Европы, и оно было хорошо развито во Франции времен Карла Великого (IX в.). Вполне возможно, что секреты изготовления сидра

* Авторы выражают признательность профессору Бэзилу Джарвису и покойному д-ру Фреду Бичу за помощь в подготовке данной главы.

попали в Англию из Нормандии задолго до завоевания ее нормандским герцогом Вильгельмом в 1066 г. [86, 87]. К XVII и XVIII вв. производство сидра в Англии превратилось в настоящее искусство и стало одной из тем многочисленных научных трудов, к наиболее известным из которых принадлежат «Помона» Джона Эвелина (1664), «Винум Бритакикум» Дж. Уорлиджа (1678) и «Трактат о сидре и перри» Т. Найта (1801). В те времена сидр составлял серьезную конкуренцию рейнским винам. Даже Исаак Ньютон и Томас Джефферсон изготавливали сидр в своих поместьях в Великобритании и в Америке [16, 73]. В XIX в. популярность и качество сидра пошли на убыль, пока, наконец, он не стал дешевым алкогольным напитком для сезонных сельскохозяйственных рабочих и не заработал себе не очень лестную репутацию «пойла». С начала XX в. сидр вновь стал завоевывать популярность на новых рынках, а в последнее десятилетие его продажи даже увеличились, тогда как потребление других алкогольных напитков не меняется или даже снижается. В Великобритании более 90% всего производства сидра сосредоточено у двух крупных производителей. В этом сегменте рынка существует также около 6 самостоятельных фирм, занимающихся поставками сидра внутри страны и самостоятельным его производством, а также около 100 ферм и маленьких заводиков, работающих преимущественно на местном рынке. Во Франции в настоящее время две трети всего производства сидра принадлежат единственной фирме, которая для его продвижения использует многочисленные традиционные бренды. Следует отметить, что в последнее время мелкие французские производители (*ateliers artisanaux*) увеличили свою долю в производстве сидра до 15–20% от общего объема его производства.

Видов («стилей») сидра существует великое множество, и их довольно трудно четко разделить на категории. В наши дни в Великобритании наибольший объем продаж сидра дает продаваемый в бутылках или в жестяных банках прозрачный газированный напиток с разной степенью сладости и содержанием спирта от 1,2 до 8,5% об/об. (предел, установленный в Великобритании актом о таможенных пошлинах и акцизах № 162). Поскольку каждая фирма продает много разных напитков, возрастает роль брендов. Вкус и аромат современного сидра по сравнению с 1970-ми годами стал значительно легче. Это связано с тем, что зачастую перед брожением в него добавляют сахарные сиропы, и поэтому во многих видах английского сидра яблочного сока содержится лишь 30–50% [53].

Новые напитки (такие, как крепкий прозрачный сидр, ставший популярным в 1990-е гг.) намеренно лишены какого-либо четко выраженного вкуса и аромата. Такие продукты позиционируются как «дизайнерские» («фирменные») и не имеют традиционных аналогов. Другим «фирменным» типам сидра специально придают особый цвет и вкус (например, черносмородиновым соком или карамельным солодом) или производят с помощью «ледяного фильтрования». Многолетняя практика показывает, что большинство подобных вариантов недолговечно и довольно быстро исчезает с потребительского рынка.

Сидр также продают в розлив в пабах и часто подают охлажденным, как и пиво низового брожения (лагерное пиво), которому сидр составляет достойную конкуренцию. Иногда в продаже можно встретить мутный или кондиционированный в естественных условиях сидр. Его продают обычно в бочках или бочонках как для домашнего использования, так и для пабов. Такая тара особенно популярна в юго-западных графствах Англии. Некоторые мелкие предприниматели предлагают также

дистиллированный и слегка газированный сидр из 100%-ного сока с более сложными вкусовыми показателями, чем сидр от крупных производителей. Обычно их готовят из определенной смеси яблок, традиционно используемых для производства сидра. К сожалению, в туристических зонах Юго-Западной Англии ничего не подозревающим туристам под видом традиционного «крепкого сухого сидра» продают уксусный и некачественный сидр, используя при этом лишь известное название. И все же, несмотря на то что термин «традиционный» не дает четкого определения, многим мелким производителям удается перенять все лучшее в искусстве изготовления как традиционного, так и современного сидра и производить напиток высшего качества, содержащий в себе свойства лучшего сидра XVIII в.

Все разнообразие сортов английского сидра отражено в принятом в Великобритании достаточно общем (и произвольном) определении его как «напитка, полученного частичным или полным сбраживанием яблочного или концентрированного яблочного сока с добавлением или без добавления питьевой воды до или после брожения» [77]. Во Франции, Германии и Испании все определения и технологические процессы производства сидра более регламентированы особыми нормативными актами, в связи с чем изготовленный в этих странах сидр существенно отличается от британского сидра. Примерные сравнительные характеристики европейских типов сидра приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Различия между типами сидра в Великобритании (В), Франции (Ф), Германии (Г) и Испании (И) согласно нормативным актам этих стран

Добавление сбраживаемых сахаров (в том числе концентрированных)	
В	Разрешено без ограничения
Ф	Не разрешено, но допускается использование концентратов до 50%
Г	Разрешено для увеличения содержания сахара не более чем до 1,055
И	Не разрешено
Содержание спирта (действительное)	
В	1,2–8,5%
Ф	1,5–3% (3% — лишь для «сладкого сидра», <i>cidre doux</i>)
Г	Не менее 5%
И	Не менее 4% (не менее 4,5% для «натурального сидра», <i>sidra natural</i>)
Добавление кислот	
В	Добавление яблочной, лимонной, винной и молочной кислот не ограничено
Ф	Допускается добавление лишь лимонной и яблочной кислот (не более 5 г/л)
Г	Допускается добавление лишь молочной кислоты (не более 3 г/л)
И	Допускается добавление лишь винной и лимонной кислот (не более 2 г/л)
Разрешенные подсластители	
В	Разрешено добавление любых сахаров и искусственных подсластителей
Ф	Допускается использование только яблочного сока Содержание сахарного остатка сока — от менее 28 г/л («брют») до более 35 г/л («сладкий»)
Г	Допускается использование только сахара (не более 10 г/л)
И	Допускается только сахар (общее содержание не более 80 г/л); для приготовления «натурального сидра» (<i>sidra natural</i>) добавление сахара не допускается

Окончание табл. 4.1

Разрешенные красители	
В	Допускается применение любых пищевых красителей
Ф	Допускается применение кашенили и карамельного колера
Г	Допускается применение лишь карамельного колера в небольшом количестве
И	Только карамельный колер
Разрешенные консерванты	
В	Только сульфит и сорбат
Ф	Только сульфит
Г	Только сульфит и сорбат
И	Только сульфит и сорбат
Минимальное содержание сухого обессахаренного экстракта	
В	Не регламентируется
Ф	16 г/л; 18 г/л для «сидра буше» (<i>cidre bouché</i>)
Г	18 г/л
И	13 г/л; 14 г/л для «натурального сидра» (<i>sidra natural</i>)

Примечание. Данные этой таблицы не следует рассматривать как официальные сведения.

Французский потребитель привык к тому, что французский сидр — это шипучий напиток, чаще светлый, с низким содержанием спирта и остаточным сахаром и обладающий слегка сладким, немного дубильным яблочным вкусом и ароматом. В немецком и шведском типах сидра немного выше содержание спирта, и англичанам и французам они могут казаться более сухими и кислыми. В Испании, особенно в провинции Астурия, предпочитают сидр с особым, уксусным, привкусом, который другие европейцы сочли бы слишком кислым. Кроме того, в испанской Астурии важным показателем качества сидра является количество пены, образующейся в ходе налива его в бокал [74]. Во Франции ныне выпускается особый сорт сидра — так называемый английский сидр (*cidre anglais*), но его запрещено называть сидром, и в торговле он распространяется под названием «Сброженный яблочный алкогольный напиток» (*Boisson fermentée à base de pommes*). Причины подобных различий — технологии изготовления, и мы их рассмотрим ниже. Из-за огромного разнообразия типов сидра попытки создать общее, единое для всего ЕС его определение вряд ли окажутся удачными.

В сущности, сидр — это яблочное вино, и технологии производства сидра и вина очень похожи, а вот общего между производством сидра и пива гораздо меньше, чем это может показаться на первый взгляд. Поэтому немного смешно, что сидр на рынке Великобритании конкурирует с пивом и продается схожим образом.

Если исследовательских институтов, изучающих вопросы пивоварения и виноделия, научной литературы и технических журналов, освещающих и то и другое, очень много, то литературы по сидру очень мало. Большинство материалов по этому вопросу связано с работой Исследовательской лаборатории в Лонг Эштоне (*LARS, Long Ashton Research Station*) недалеко от Бристоля (Великобритания). Она была основана в 1903 г. как Институт исследования сидра и работала в этой области до 1986 г., когда власти прекратили финансирование и направили средства на исследования в области переработки зерновых культур. Тем не менее современные успехи британской индустрии напитков в значительной степени базируются на фундаментальных исследованиях, проведенных *LARS*. Основная часть научных знаний, полученных в то время, отражена

в работах [5, 6, 8, 9], а более новые — в [7]. Следует отметить также работы [24, 32, 53, 54, 83, 84, 92, 106]. Несмотря на то что британское правительство больше напрямую не финансирует исследования по производству сидра, в колледже Першо (недалеко от Вустера) работает «Центр Сидра», деятельность которого направлена на повышение конкурентоспособности малого бизнеса в этой области.

Во Франции научную работу в области сидра ведет научно-исследовательская лаборатория *INRA* в Ле Ру (недалеко от г. Ренн), финансируемая (не очень существенно) государством. В Германии, Швейцарии и Австрии научные исследования в области технологии производства сидра ведут на государственные средства исследовательские институты в Гейзенхайме, Трире, Веденвиле и Клостернойберге. В Испании власти провинции Астурия финансируют работу Лаборатории сидра в Виллависьозе [102]. В США работы в области сидра ведутся по нескольким небольшим государственным программам — например, на опытной сельскохозяйственной станции при Университете Корнелля (штат Нью-Йорк).

Сырье

Яблоки для сидра

Основное сырье для приготовления сидра — это яблоки. Традиционная классификация сортов английских яблок, используемых для приготовления сидра (табл. 4.2), восходит к ранним работам сотрудника *LARS* Баркера (*Barker*), но представляет интерес и в настоящее время. Традиционная классификация французских сортов яблок в целом схожа с английской и базируется на общих фенольных и кислотных характеристиках сока, отжатого в лабораторных условиях. Эта французская классификация не так давно была обновлена на основе исследовательских данных по определению содержания во фруктах нативных фенольных веществ.

Таблица 4.2

Классификация яблок для сидра

Тип сорта	Кислота, %	Таннин, %
Острые	> 0,45	< 0,2
Остро-горькие	> 0,45	> 0,2
Сладко-горькие	< 0,45	> 0,2
Сладкие	< 0,45	< 0,2

Не все сорта сидра готовят из особых сортов яблок, то есть выращенных именно для этого, — многие виды современного английского сидра изготовлены из десертных и кулинарных видов яблок (особенно «Бремли») или концентрированного яблочного сока. В некоторых традиционных «сидровых» областях Англии, особенно в графствах Норфолк, Кент и Сассекс, всегда применяли больше десертных и кулинарных сортов яблок, чем особых «сидровых». Французские яблоки, используемые для приготовления сидра, по своим качествам схожи с английскими, но их названия менее известны — например, *Bedan* и *Kermerrien* (сладко-горькие), *Petit Jaune* и *Judor* («острые»). В испанской провинции Астурия используют в основном «острые» и сладко-горькие

культурные сорта [28]. В Центральной Европе не выращивают истинных сладко-горьких сортов яблок, но здесь распространен сорт *Mostapfeln* типа *Trierer Weinapfel*, *Bohnapfel*, *Borsdorfer* и *Blauacher* [93]. Более 300 французских культурных сортов, используемых для приготовления сидра, описаны в [14], а 72 сорта английских яблок (из 2000 сортов, содержащихся в коллекции Бродгейлского садоводческого треста) — в [75]. Более 80 сомерсетских культурных сортов, используемых для приготовления сидра, представлены в [25].

Истинные «сидровые» культурные сорта, с точки зрения производителя сидра, обладают рядом преимуществ, поскольку выращиваются специально для этой цели, а именно:

- потенциально высокое содержание сахара (до 15%);
- кислотность от 0,1 до 1,0%;
- волокнистая структура, облегчающая отжим сока и повышающая его выход;
- способность плодов к дозреванию при хранении в течение нескольких недель без ухудшения текстуры по мере осахаривания крахмала;
- высокое содержание танинов (полифенолов), определяющих у конечного продукта консистенцию и «ощущение во рту».

В некоторых случаях важными характеристиками яблок, используемых для производства сидра, является степень их зрелости и качество, что очень важно для мелких производителей. Из яблок улучшенных сортов обычно получается сидр с более сложным и изысканным вкусом и ароматом, чем из обычных фруктов. Тем не менее урожайность яблок улучшенных сортов, как правило, ниже, а их культивирование в некоторых регионах — сложнее. Типичные для Англии культурные сорта (обычные и улучшенные) представлены в табл. 4.3, а более подробно о них см. [75, 118, 119].

Таблица 4.3

Типичные сорта яблок, используемых для приготовления сидра

Типы сортов	Ранние	Осенне-зимние
«Острые»/остро-горькие	<i>Breakwells Seedling</i> <i>Backwell Red*</i>	<i>Brown's Apple</i> <i>Frederick*</i> <i>Crimson King*</i> <i>Kingston Black*</i> <i>Stoke Red*</i>
	<i>Foxwhelp</i>	
Сладко-горькие	<i>Ashton Bitter</i> <i>Ellis Bitter</i> <i>Major*</i> <i>Tremlett's Bitter</i> <i>Taylors</i>	<i>Dabinett*</i> <i>Chisel Jersey</i> <i>Harry Masters Jersey*</i> <i>Yarlington Mill*</i> <i>Michelin</i> <i>Vilberie</i> <i>Medaille d'Or*</i>
Сладкие		<i>Sweet Coppin*</i> <i>Sweet Alford*</i> <i>Northwood*</i>

* Улучшенный сорт.

Селекция яблок для приготовления сидра — это особое занятие, принципиально отличающееся от селекции десертных плодов. При этом важны не только размер и внешний вид фруктов, сколько возможность механизации сбора урожая. Большая часть

яблонь, плоды которых используются для приготовления сидра, представляет собой деревья кустарникового типа, высаженные «стеной» для упрощения доступа к ним техники. Деревья высаживаются примерно по 300 шт. на акр земли, тогда как в обычных садоводствах стандартные (длинноствольные) деревья сажают по 30 шт. на акр. У многих «сидровых» сортов яблонь урожай собирают раз в два года — для Великобритании в целом из-за климатических условий это стало вообще характерно. Например, в период с 1975 по 1986 г. урожай собирали только каждый четный год. Плодоношение раз в два года можно регулировать механическим или химическим контролем цветков или плодоножек в год сбора урожая. Современные подходы к выращиванию яблок для сидра см. в [26, 118].

Сидр редко делают только из одного сорта яблок. Это объясняется тем, что в одном сорте трудно добиться баланса сахаров, кислот и танина, необходимого для получения качественного продукта. Исключение составляют только такие остро-горькие сорта, как *Kingston Black* и *Stoke Red*. Для достижения нужного баланса (табл. 4.4) почти всегда приходится смешивать разные сорта, а потребность в перекрестном опылении и продлении периода сбора урожая диктует необходимость выращивания в одном саду яблонь разных сортов. Большинство крупных предприятий по производству сидра не только содержит свои садоводства, но и заключает контракты с другими. Независимым садоводствам выгодно сотрудничество с крупными предприятиями, так как этим они застрахованы от колебаний спроса на их продукцию на рынке. Мелкие производители сидра стараются по мере возможности создавать свои садоводства для сбора яблок нужных сортов, хотя они могут приобретать плоды и у других садоводств. Во Франции, как и в Англии, крупнейших производителей сидра снабжают сырьем специализированные садоводства, выращивающие около 15–20 сортов яблок. Во Франции для производства сидра продолжают использоваться традиционные, обычные сорта яблок. В целом во Франции, Англии и Испании общая площадь садоводств, поставляющих «сидровые» яблоки, в 2000 г. составляла около 18 000 га.

Таблица 4.4

Состав и характеристики «идеального» яблочного сока для приготовления сидра

Фруктоза, г/100 мл	7–11
Глюкоза, г/100 мл	1,5–3,0
Сахароза, г/100 мл	2–4,5
Сорбит, г/100 мл	0,2–1,0
Крахмал	Отсутствует (в незрелом яблоке его содержание не должно превышать 2%)
Пектин, г/100 мл	0,1–1
Аминокислоты, мг/л	500–2000 (90% — аспарагин или аспарагиновая кислота)
Калий, мг/л	1200
pH	3,3–3,8
Титруемая кислотность при pH 8,1 в пересчете на яблочную кислоту, г/100 мл	0,3–0,5
Хлорогеновая кислота, мг/л	300–700
Флоридзин, мг/л	100–200
Эпикатехин и процианидины, мг/л	1000–1500

Общий химический состав яблок, используемых для приготовления сидра, такой же, как и у обычных яблок (см. табл. 4.4). Тем не менее стоит заметить, что в соке из яблок обычных сортов содержится намного меньше растворимого азота, чем в соке из яблок специально выращенных низкорослых деревьев (особенно молодых). Этот факт объясняется составом питательных веществ в этих деревьях и может напрямую влиять как на процесс брожения, так и на качество готового сидра (об этом см. ниже). В ходе исследований было также доказано, что общее содержание полифенолов в яблоках зависит от состава питательных веществ в дереве прямо противоположным образом [68].

Отличительной чертой истинных «сидровых» яблок (особенно французских и английских сладко-горьких сортов) является высокая концентрация таких полифенолов, известных как «таннины», придающих готовому напитку горечь и терпкость. Хотя современные сорта сидра содержат меньше танина, чем прежде, он по-прежнему вносит основной вклад в общее ощущение напитка во рту и не дает ему стать «пресным». Полифенолы препятствуют также расщеплению пектина, делающего мезгу сладко-горьких яблок менее склизкой и более удобной для отжима. Многие годы природа танина оставалась слабоизученной, но в настоящее время принято считать, что он представляет собой группу олигомерных процианидинов флаваноидно-(-)эпикатехиновой структуры. В соке «сидровых» яблок содержится целый ряд олигомеров (вплоть до гептомеров). Кроме процианидинов в соке присутствуют также два других класса полифенолов, не являющиеся истинными таннинами, — фенольные кислоты (хлорогеновая и *p*-кумаровохиная), а также флоретина глюкозид (флоридзин) и ксилоглюкозид [59, 60, 61] (рис. 4.1). В сладко-горьких «сидровых» яблоках этих соединений может быть в десять раз больше, чем в обычных десертных, что характерно для многих сортов яблок, произошедших от дикорастущего вида *Malus*. Поскольку полифенолы играют важную роль в формировании аромата, вкуса и цвета сидра, а также облегчают отжим сока и обладают определенными антибактериальными свойствами, производители сидра стараются их сохранить всеми возможными способами.

Во Франции в 1990-е гг. начались работы в рамках программы по селекции новых сладко-горьких культурных сортов, приспособленных к местным условиям. Для ее поддержки было проведено исследование фенольных соединений в яблоках, показавшее, что в плодах некоторых сортов яблок с резким вкусом содержится такое же количество фенольных соединений, что и в плодах сладко-горьких сортов. Отличаются они лишь содержанием более полимеризованных процианидинов (например, в сортах *Guillevic* и *Avrolles*), отсутствием простых катехинов и преобладанием фенольных кислот [91].

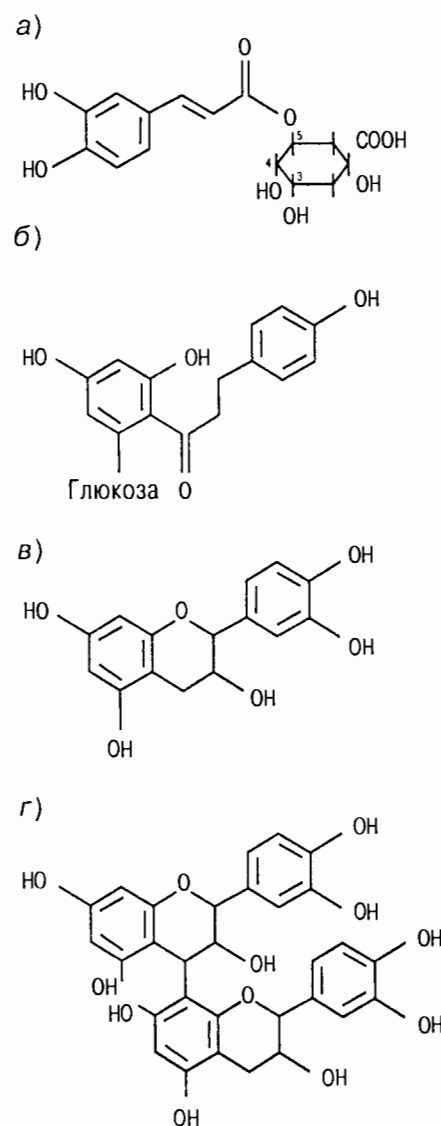


Рис. 4.1. Типичные фенольные соединения в «сидровых» яблоках. По [64]

- а) хлорогеновая кислота;
 б) флоридзин; в) (-)эпикатехин;
 г) процианидин В2

Это исследование также продемонстрировало, что «сидровые» яблоки могут содержать высокополимеризованные процианидины, отсутствующие в соке и экстрагируемые только в водный раствор ацетона [46, 47]. В Германии нет яблок с высоким содержанием танина, и для придания сидру требуемых вкусо-ароматических свойств в некоторые смеси добавляют яблоки *Speierling* сорта *Sorbus domestica* [88].

В настоящее время в производстве сидра в Англии широко применяется концентрированный яблочный сок, а во Франции его использование разрешено в ограниченных количествах. Для производства сидра преимущество сока, концентрированного до 70° по Бриксу, заключается в возможности его длительного хранения (месяцами и даже годами) и в том, что по сравнению со свежееотжатым он сравнительно мало портится. Более того, его можно закупать на мировых рынках по заданной спецификации. Тем не менее по понятным причинам истинный концентрированный сладко-горький сок производят в очень небольших объемах, и закупать его можно лишь во Франции по высоким ценам (в Великобритании его иногда готовят в домашних условиях), однако преимущества использования концентрированного яблочного сока настолько велики (особенно если работа предприятия ведется строго по графику, а готовый продукт следует отгружать максимально быстро), что многие фирмы строят свою работу исключительно на концентрированном соке. Это приводит к тому, что зачастую свежееотжатый сок сразу же в ходе сбора урожая концентрируют. Многие фирмы все же смешивают свежееотжатый и восстановленный концентрированный соки. В Великобритании в настоящее время зачастую в качестве добавок в производстве сидра используют различные сбраживаемые сахара из сахарного тростника, сахарной свеклы или гидролизованного кукурузного сиропа.

Измельчение яблок и отжим сока

Если для приготовления сидра используются свежие фрукты, то для получения сока их необходимо измельчить и отжать. Яблоки должны полностью созреть, и их после сбора в течение нескольких недель выдерживают в хранилище, что позволяет крахмалу превратиться в сахар. Традиционно готовность яблока к отжиму проверяли путем сдавливания его в руках, и если на коже остались отпечатки, то яблоко считалось созревшим. Перед измельчением яблоки следует отсортировать и вымыть, удалив все гнилые плоды и садовый мусор, отрицательно сказывающиеся на микробиологическом качестве сидра. Прежде фрукты превращали в мезгу каменными или деревянными вальцами (жерновами), а затем прессовали в корзиночных или пакетных прессах. Технологически при этом слои мезги укладывали в плетеную синтетическую ткань и со всех сторон зажимали тонкими деревянными решетками (получался своеобразный блок «сыра»); решетки сжимали и выдавливали сок (для разделения слоев раньше использовали солому). Получившуюся форму разбирали, яблочные выжимки заливали водой (до 10% масс.) и подвергали повторному прессованию для увеличения выхода сока (слегка разбавленного). После этого выжимки подлежали утилизации, но иногда их использовали на корм скоту или для производства пектина.

Такой метод получения сока сохранился еще со времен средневековья, и в настоящее время, несмотря на наличие современной гидравлической техники, его иногда еще применяют на небольших предприятиях. С его помощью можно получить довольно большой выход сока (более 75%) при небольших потерях сухих веществ, однако из-за его трудоемкости на крупных производствах он экономически не выгоден.

В испанской провинции Астурия изобрели особый вертикальный корзиночный пресс, состоящий из вертикального цилиндра из нержавеющей стали, установленного на поддоне. Цилиндр заполняют 15 т измельченной мезги на высоту примерно 1,7 м, после чего опускающийся поршень медленно сдавливает мезгу в течение 16–60 ч (высота мезги уменьшается до 0,25 м). Во время прессования поршень несколько раз поднимают для ослабления давления на лепешку из выжимок, что способствует стеканию сока и повышению его выхода.

В Великобритании в наше время большинство крупных производителей сидра используют высокоскоростные горизонтальные корзиночные прессы фирмы *Bucher-Guyer*. Процесс получения сока полунепрерывен: мезгу помещают в камеру с пропущенными через нее пластмассовыми жгутами с периферийными продольными желобами, которые покрыты «чулками» из полиэстера. Когда подвижный поршень давит на мякоть, сок просачивается через трубки и по ним поступает в сборник сока. При обратном движении поршня выжимки по транспортеру поступают в сборник выжимок. Эта установка почти полностью автоматизирована, так что процессом отжима нескольких тонн плодов в час может управлять всего один оператор. На этом прессе можно производить также отжим сока из слишком мягких плодов — при этом случае отжим производится непрерывно под меньшим давлением с добавлением воды при повторном отжиме.

Достойная альтернатива корзиночным и пакпрессам — ленточные прессы. Хотя они намного дешевле, их сложнее приспособить к различным условиям отжима (обычно они настроены лишь на отжим сока из твердых, неиспорченных плодов). После отжима сок пропускают сквозь крупное сито в резервуар для смешивания с другим соком и внесения необходимых добавок перед брожением. Танк обычно изготавливают из стекловолокна, ПЭВП (полиэтилена высокой плотности), нержавеющей стали или (реже) из дерева*.

Заслуживает внимания еще один традиционный способ отжима, которым с некоторыми изменениями до сих пор пользуются во Франции, где эта технология известна под названием «мацерация и кюваж» (*maceration et cuvage*) [7, 86]. Мезгу протирают традиционным способом, а затем плотно упаковывают в бочки, в которых она хранится при температуре 5 °С в течение 24–48 ч. За это время из срединных ламелл стенок клеток растворяется и переходит в сок большое количество пектина, который под действием нативной пектинметилэстеразы (ПМЭ) частично деметилируется. В то же время полифенолоксидаза (ПФО) в присутствии воздуха воздействует на яблочный таннин с образованием растворимых пигментов. При дальнейшем действии этого окисления окислированные полифенолы (особенно процианидины) проникают в мезгу и уменьшают содержание растворимых полифенолов и пигментов. Таким образом опытный производитель сидра может регулировать цвет и горечь (терпкость) сока путем изменения плотности укладки мезги в бочках, регулируя тем самым степень доступ воздуха к ПФО и, следовательно, общий уровень окисления (рис. 4.2). При такой технологии отжима разные сорта яблок ведут себя по-разному (в зависимости от степени зрелости плода, количества субстрата и активности ПФО — в соках с более высоким уровнем рН последняя повышается).

* Подробнее об оборудовании для отжима соков см. *Фруктовые и овощные соки* / Под ред. У. Шобингера; Пер. с нем. под общ. ред. А. Ю. Колеснова, Н. Ф. Берестеня и А. В. Орещенко. — СПб.: Профессия, 2004. — С. 133–147. — *Примеч. ред.*

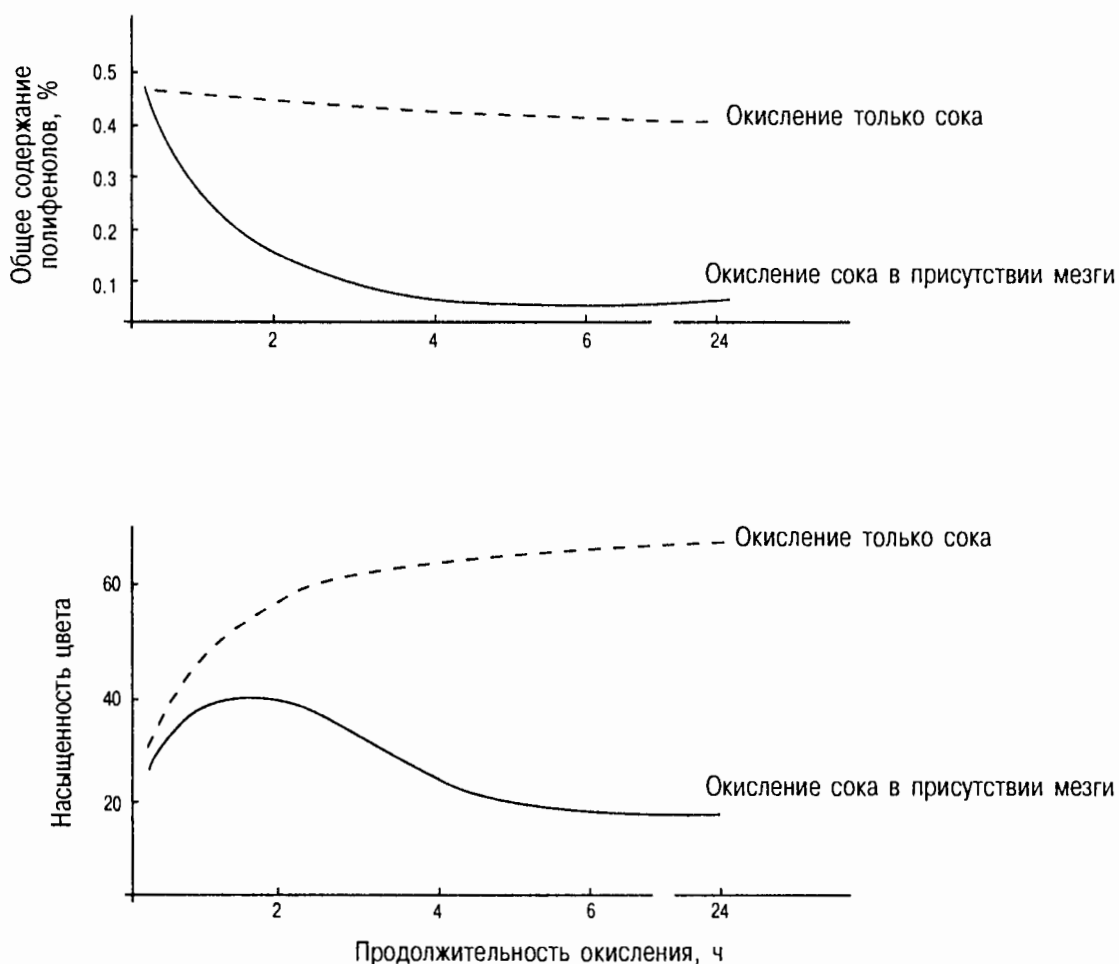


Рис. 4.2. Изменение цвета окисленного яблочного сока и мезги (по [65]).

На верхнем графике показано изменение общего содержания полифенолов

После завершения «кюважа» сок прессуют обычным способом и переливают в другие бочки для проведения второй стадии процесса — осветления. При хранении сока при температуре около 5°C ПМЭ действует, хотя и медленно, без значительного роста дрожжей. Через несколько дней анионы деметилированного пектата соединятся с катионами сока (в основном кальция, белка и аспарагина) с образованием геля, который в виде так называемой «коричневой шапки» (*chapeau brun*, шапо брюн) всплывет на поверхность, где его поддерживают маленькие пузырьки CO_2 , образующиеся в процессе брожения. Некоторые сложные соединения оседают, и посередине остается прозрачный слой жидкости. Если осветление прошло удачно, этот прозрачный слой аккуратно откачивают в другую емкость для последующего брожения; если же осветление оказалось неудачным и рост дрожжей увеличил активность ПМЭ, то образуется турбулентная «белая шапка» (*chapeau blanc*, шапо блан), свидетельствующая о преждевременном брожении и, следовательно, неудавшемся осветлении. Данная технология требует особых навыков, но надежность ее можно повысить, если перед осветлением добавить 500 ppm хлорида кальция или смесь из 300 ppm толченого мела и 400 ppm поваренной соли. Добавленный кальций помогает сформироваться пектатному гелю, а хлор регулирует рост дрожжей. В дальнейшем процесс можно усовершенствовать путем добавления грибковой ПМЭ для повышения ферментативной активности плодов. В настоящее время этот фермент применяется во Франции (например, *Rapidase CPE*

или *Klercidre*), хотя он требует аккуратности в приготовлении и использовании — даже следы активности полигалактуроназы воздействуют на молекулы пектата, и гель не формируется [4, 44].

Описанный выше традиционный процесс осветления сока статичен — подразумевается, что шапка всплывает на поверхность сама по себе. В настоящее время на некоторых французских заводах применяют динамический процесс осветления. После начального процесса деметилирования с добавлением фермента в течение 2-х дней сок отпрессовывают с добавлением азота и хлорида кальция и перекачивают в танк для непрерывной флотации. Формирующийся гель из пектата кальция поднимается на поверхность танка с помощью пузырьков азота. Шапка непрерывно снимается с поверхности сока особым скрепером, и под ней остается прозрачный сок, который затем перекачивают в другой бродильный чан.

Процесс осветления выполняет 3 функции: сок освобождается от пектина, что позволяет обеспечить прозрачность готового сидра, регулируется цвет сидра, а также вкус и аромат таннина, и, кроме того, уменьшается содержание в соке дрожжей и аминного азота, что замедляет последующий процесс брожения. Это особенно важно для Франции, поскольку, как мы увидим ниже, позволяет сохранить в соке несбраживаемые сахара для получения сидра с натуральной сладостью.

Применяемые добавки

Перед брожением плодovое сусло необходимо соответствующим образом подготовить. В современном производстве английского сидра эта подготовка состоит в составлении смеси источников сбраживаемых сахаров (сока, концентрированного яблочного сока и глюкозного сиропа) до получения до их нужной концентрации. Чтобы получить в итоге продукт с содержанием спирта 10–12% (в исключительных случаях — 15% с последующим разбавлением перед продажей), эта концентрация (удельная плотность) должна составлять 1,080–1,100. Для обеспечения полного и быстрого сбраживания добавляют также питательные вещества, и в этом технология отличается от описанной выше традиционной процедуры, при которой эти питательные вещества из сока выводили. Яблочные соки по сравнению с виноградным или пивным суслом содержат меньше свободного аминного азота, существенно ограничивающего рост дрожжей в сусле, в связи с чем содержание азота в соке повышают до 100 мг/л (путем добавления 250 ppm сульфата или фосфата аммония). Обычно в соке ограничивают также содержание витаминов, способствующих росту дрожжей, для чего рекомендуется внести 0,2 ppm тиамина (тиамин расщепляется сульфитом, в связи с чем его не следует добавлять в сок одновременно с SO₂). Можно также добавлять пантотенат (2,5 ppm), пиридоксин (1 ppm) и биотин (7,5 ppm), которые особенно важны при наличии в сусле ферментируемых добавок без питательных веществ (нутриентов) или концентрированного яблочного сока. В последнем случае большая часть аминного азота и азотсодержащих витаминов теряется в ходе реакции Майяра с фруктозой при хранении концентрированного сока. Значительные их потери во время хранения (до 50% за 3 мес.) задокументированы во многих работах — см., например, [65].

При реакции Майяра образуется некоторое количество гетероциклических соединений кислорода и азота, ингибирующих рост дрожжей, включая и 5-гидроксиметилфурфурол (ГМФ) [72]. Свойства большинства таких ингибиторов описаны еще недостаточно, и ГМФ, скорее всего, представляет собой наиболее удобный их пример. Чтобы

преодолеть действие таких ингибиторов, дрожжам нужна поддержка в виде добавления питательных веществ и интенсификаторов роста (зачастую их берут из автолизированных дрожжей). В некоторых случаях для уменьшения содержания ГМФ концентрированный сок перед началом брожения обрабатывают активированным углем. В общем случае замедление роста дрожжей является отражением качества концентрированного яблочного сока, поскольку при правильном хранении (при 4 °С) минимизируются реакция Майяра и образование ингибиторов. Новейшие исследования поставили под сомнение практическую значимость влияния концентрированного сока на замедление роста дрожжей, так как содержание ГМФ (1000 ppm), зафиксированное в [72], намного выше, чем его концентрация в современных соках, концентрированных вакуумным способом (менее 20 ppm) [56].

Если необходимо сбразивать осветленные концентрированные соки с добавками, зачастую помогает источник нерастворимых сухих веществ, обеспечивающих дрожжевым клеткам поверхность для удержания, с которой в питательную среду высвобождаются этиловый спирт и CO₂. В противном случае дрожжи скапливаются на дне танка с образованием вокруг каждой клетки тонкого слоя этих токсичных продуктов, в связи с чем метаболическая активность дрожжей постепенно сокращается. Именно поэтому перед сбразиванием белого вина (см. главу 5) к суслу добавляют около 0,5% бентонита [80], применяемого также для осветления сидра.

На многих предприятиях по производству сидра перед сбразиванием свежееотжатого сока обычно добавляют пектолитический ферментный препарат (из концентрированного сока пектины удаляются при его изготовлении). Хотя в этом нет настоящей необходимости (в свежееотжатом соке ПМЭ активна, а в дрожжах содержится полигалактуроназа, в результате совместного действия которых происходит депектинизация), это довольно разумно. Если неудаленный пектин останется в соке к концу брожения, осветлить сидр в присутствии спирта будет намного сложнее, и он может помутнеть. Иногда для облегчения прессования и увеличения выхода сока пектолитические ферменты добавляют непосредственно в яблочную мезгу (особенно при работе с сортом *Cox*) [64, 65].

В настоящее время в Англии в производстве сидра и белого вина наиболее важной добавкой является диоксид серы — современный вариант серной свечи XVII в. Впервые диоксид серы был применен в лаборатории LARS в Лонг Эштоне в 1950-е годы для контроля роста уксусно- и молочнокислых бактерий и для подавления несакхаромицентов дрожжей, когда их естественная популяция постепенно начинала доминировать при брожении. В настоящее время, когда широко доступны сухие активные винные дрожжи, с помощью которых можно получить большое количество дрожжевой разводки в течение нескольких часов, напрашивается отказ от применения SO₂, но это зачастую оказывается псевдоэкономней из-за того, что начинают развиваться микроорганизмы порчи, продуцирующие посторонние вкус и аромат и забивающие фильтры в ходе окончательного фильтрования.

В разных главах этой книги неоднократно утверждается, что эффективность SO₂ зависит от уровня pH, так как антибактериальными свойствами обладает лишь недиссоциированная его форма (так называемый молекулярный SO₂). Значение pH сока для приготовления сидра в связи с этим всегда следует поддерживать ниже 3,8 путем добавления яблочной кислоты еще до внесения двуокиси серы (количество добавляемого SO₂ см. в табл. 4.5). В качественных плодах содержатся лишь небольшие

количества серосодержащих соединений, а для обеспечения его эффективной стерилизации перед добавлением через 12 ч дрожжевой разводки в соке должно содержаться достаточное количество свободного SO_2 (рис. 4.3).

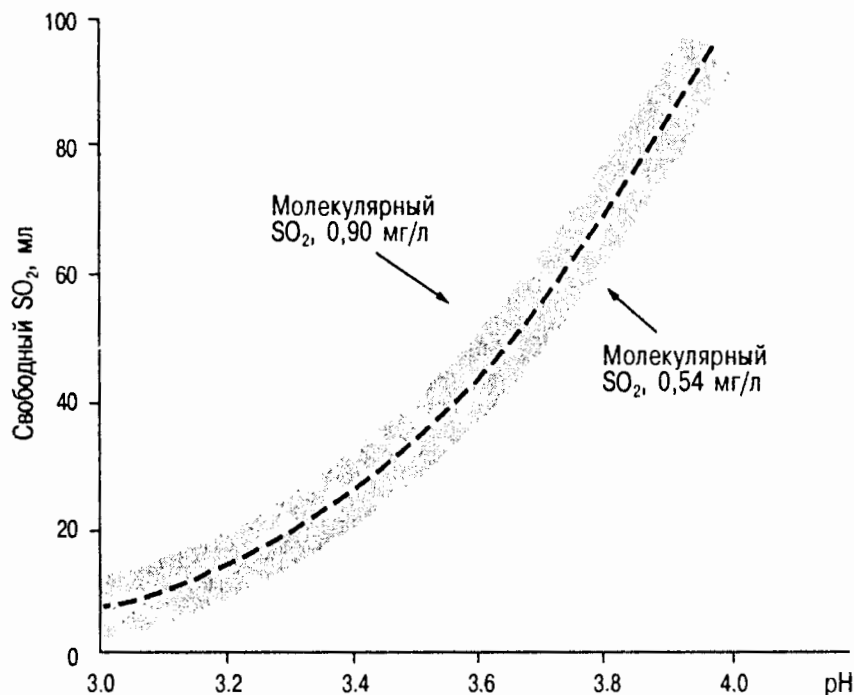


Рис. 4.3. Содержание свободного SO_2 , имеющее антимикробное действие.

Количество свободного SO_2 , которое должно обнаруживаться после отстаивания сока в течение ночи, показано заштрихованной областью

Таблица 4.5

Количество SO_2 , добавляемого к яблочному соку при изготовлении сидра

Значение pH	Требуемое количество SO_2 , мг/л
3,0–3,3	75
3,3–3,5	100
3,5–3,8	150

В соках с $\text{pH} > 3,8$ (то есть во многих соках из кисло-сладких сортов яблок) значение pH следует понижать до 3,8 путем их смешивания или добавления кислоты; в этом случае добавляют SO_2 в количестве 150 ppm.

В случае некачественных плодов в них из-за активности бактерий может содержаться большое количество 5-кетофруктозы или дикетоглюконовой кислоты, которые связывают большую часть добавляемого SO_2 и понижают его эффективность [18, 19]. Нативная для яблок окисленная аскорбиновая кислота расщепляется до 1-ксилозона, являющегося сильным связующим для сульфитов*. В современных соках, изготавливаемых из депектинизированного яблочного концентрированного сока, содержится достаточно много свободной галактуроновой кислоты, и, хотя она представляет собой довольно слабое связующее для сульфитов, при высоких концентрациях (тысячи ppm) ее действие становится заметным [55, 70].

* Аскорбиновая кислота окисляется обычно до дегидроаскорбиновой кислоты под действием аскорбатоксидазы. — Примеч. науч. ред.

Брожение

Выбор дрожжей

Традиционная технология изготовления сидра, как правило, не требует добавления дополнительных дрожжей, поскольку в самих яблоках содержится смешанная микрофлора дрожжей, обычно составляющая при хранении около 5×10^4 дрожжевых клеток на 1 г. При повышении температуры хранения сока до 10°C через несколько часов процесс брожения начинается самопроизвольно [8]. Даже если плоды хорошо вымыты и с поверхности удалены все контаминанты, практически неизбежно сок после прессования будет содержать дрожжевые клетки в количестве до 10^6 /мл, так как они присутствуют во внутренней микрофлоре, попадая туда с фильтров и других частей оборудования. Эксперименты с тщательно стерилизованными перед использованием декантерами и прессами фирмы *Bucher-Guyer* свидетельствуют, что минимальная величина, достигаемая с помощью наилучшей в настоящее время технологии, — это 10^4 клеток/мл.

Известно большое число штаммов, видов и родов дрожжей. В результате многих лет работы в *LARS* основными из них признаны *Candida pulcherrima* (ныне известная как *Metschnikowia pulcherrima*), *Pichia*, *Torulopsis*, *Hansenula* и *Kloeckera apiculata* (ныне известная как *Hanseniospora valbyensis*). Дрожжи с сильной сбраживающей способностью, в частности, *Saccharomyces cerevisiae (uvarum)*, не относятся к преобладающим в нативной дрожжевой микрофлоре яблок, и их присутствие в соке вызвано в основном его контаминацией оборудованием и средой предприятия, где эти микроорганизмы выживают из года в год.

Поэтому в традиционном процессе брожения сидра без добавления дрожжей и серосодержащих соединений в первые несколько дней преобладают несакхаромицетные дрожжи, быстро размножающиеся и продуцирующие газ и спирт. Они также продуцируют особый класс ароматических соединений, включающих этилацетат, бутилацетат и родственные им сложные эфиры. При повышении содержания спирта до 2–4% эти исходные дрожжи начинают погибать, и преобладающими в микрофлоре становятся *Saccharomyces uvarum*. Эти дрожжи завершают превращение сахара в спирт и продуцируют больше специфического винного вкуса и аромата. После исчерпания запаса сахаров и преобразования их в спирт содержание последнего редко когда превышает 8%. Затем при наличии воздуха в резервуаре за работу принимаются аэробные дрожжи (*Candida* или *Pichia*), способные разлагать спирт до двуокиси углерода и воды, что нежелательно; кроме того, при доступе воздуха может произойти бактериальное инфицирование продукта.

При добавлении в исходный сок SO_2 жизнедеятельность несакхаромицетов и большинства бактерий либо подавляется, либо они погибают. Это позволяет сахаромицетам после фазы задержки роста (лаг-фазы), составляющей несколько дней, начать размножаться, и брожение будет продолжаться до исчерпания запасов питательных веществ, причем микрофлора становится более гомогенной, чем в случае несульфитированного сока. При этом опасность вторичного инфицирования гораздо менее вероятна. Этот тип «полунатурального» брожения был открыт еще в средние века [40], когда перед наливом сока в бочки рекомендовалось сжигать в них серные свечи. С начала 1950-х гг. обработка резервуаров SO_2 рекомендуется лабораторией *LARS*.

В наши дни лишь немногие производители сидра в Великобритании используют природные штаммы *Saccharomyces* — с 1960-х гг. к сидру стали добавлять особые культурные штаммы дрожжей. Сначала их выделяли микробиологи предприятий из дрожжей, собранных на производстве, размножали и выращивали до получения «своей» культуры. В других фирмах при приготовлении сидра использовали штаммы винных дрожжей, выращенные в лабораториях разных стран, — особую популярность завоевали штаммы *Champagne Epernay*, *Geisenheim GE1* и *Australian Wine Yeasts 350 R*. Помимо их способности к быстрому размножению эти дрожжи не выделяют сероводорода (не дают неприятного запаха) и легко удаляются по окончании брожения.

Начиная с 1980-х гг. для британских производителей сидра стало характерно применение сухих активных винных дрожжей, и связано это с усовершенствованием технологии их подготовки и хранения. Чаще всего используются штаммы *Uvaferm CM* и *BC* (дрожжей *Montrachet* — в Германии и шампанских дрожжей *S. bayanus* — в Калифорнии), *Labvin ECU 18* (еще один вид шампанских дрожжей *S. bayanus* с киллер-фактором) и *Siha Number 3* (*S. uvarum* с немецких виноградников). Широкое распространение получило также использование смешанной разводки дрожжей из *S. uvarum* и *S. bayanus*, поскольку первые обеспечивают быстрое начало брожения, а вторые лучше на стадии выбраживания и образования спирта. Эти сухие дрожжи не нуждаются в предварительном разведении — перед внесением в сок их достаточно растворить в теплой воде.

Тем не менее, учитывая требования к относительно высокому содержанию спирта и природу сбраживаемого на современных предприятиях сусле, для синтеза стерина и последующей ферментации может понадобиться некоторый период аэробной инкубации дрожжей. Эта аэробная фаза, как и в производстве белого вина, может предусматриваться либо в ходе подготовки дрожжевой закваски, либо на начальной стадии брожения (см. главу 5). Данные по жизнеспособности культурных дрожжей для приготовления сидра в условиях стресса приведены в работах [30] и [99].

Производители традиционного сидра или те, которые пытаются у себя на производстве возродить традиции, не стремятся вводить дрожжевую закваску, а чаще предпочитают оставлять часть природной микрофлоры. В Германии некоторое время назад было отмечено, что при брожении, осуществляемом посредством лишь дрожжей *Saccharomyces*, теряется истинно «сидровый» характер (так называемый *Apiculatus-ton*), в связи с чем важна роль *Kloeckera apiculata* (*Hanseniospora valbyensis*) [92, 93]. Аналогичным образом во Франции необходимость использовать смешанную микрофлору сомнению не подвергается, и проводятся исследования по ее применению (например, *Metschnikowia pulcherrima* и *S. uvarum*) в целях получения традиционного вкуса и аромата, но под строгим микробиологическим контролем [13]. Сравнение по методу анализа основных компонентов (*Principal Components Analysis*) 26 основных летучих ароматических соединений экспериментальных сортов сидра, полученных на основе одних дрожжей и смеси разных штаммов, с промышленно выпускаемыми сортами французского сидра см. в [71]. Экспериментальные сорта сидра, полученные при брожении особой смешанной культуры, состоящей из *Saccharomyces uvarum* и *Hanseniospora valbyensis*, оказались ближе к традиционному промышленно выпускаемому сидру, чем сидр, приготовленный на одном штамме дрожжей (хотя следует отметить, что органолептический анализ не проводился).

Как мы уже отмечали выше (при рассмотрении вопросов производства сока), французская практика до и в ходе брожения существенно отличается от английской. Если

в Великобритании осветление сока не применяют, то во Франции эту технологию модернизировали: после добавления хлорида кальция и ПМЭ сок охлаждают, что способствует образованию в нем коричневой шапки. Затем сок осветляют центрифугированием или тангенциально-поточной ультрафильтрацией и заливают на 1–2 недели в танки для начального (естественного) сбраживания. На этой стадии сульфитирование не производят. В результате осветления содержание питательных веществ сокращается не менее чем на 50%, что приводит к уменьшению содержания дрожжевой микрофлоры до 10³ кл./мл (чем достигается относительно медленное сбраживание) [9]. Такое замедленное сбраживание считается очень важным не только для образования необходимых вкусо-ароматических соединений, но и для удержания концентрации природного сахара, присущей французским сортам сидра. Затем сидр центрифугируют, доводят содержание сахара в нем до 80 г/л для сладкого сидра и 40 г/л — для других сортов, после чего некоторую часть этого частично сброженного сидра охлаждают до 3–4 °С для максимального замедления брожения (если потери сахара превышают 1 г/л в месяц, то сидр еще раз центрифугируют для съема дрожжей и еще большего замедления брожения). Такой сладкий сидр перед продажей смешивают с более сухими сортами сидра, которые дольше сбраживались при температуре окружающей среды (обычно потери сахара в них составляют 5 г/л в месяц). Предпринимаются все меры для того, чтобы медленное сбраживание продолжалось как можно дольше [34, 35, 86].

Современная английская практика приготовления сидра почти полностью противоположна французской. Сок готовят, добавляют в него закваску (как было описано выше), а затем проводят быстрое полное сбраживание до практически полной утилизации сахаров. Хотя в большинстве случаев формально контроля температуры не ведут, считается желательным работать при температурах 15–25 °С. Иногда, если начало или окончание брожения запаздывают, часть сбраживаемого сока нагревают до 25 °С, прокачивая его через внешний теплообменник. Большинство крупных производителей сидра в Великобритании придерживаются мнения, что полное сбраживание до достижения содержания спирта в 10–12% должно достигаться за 2 недели, но эта точка зрения поддерживается не всеми, так как при таких жестких условиях качество вкуса и аромата, а также стабильность готового сидра могут оказаться недостаточными.

Яблочно-молочное брожение

Традиционные сорта сидра часто подвергают яблочно-молочному брожению. Как и в производстве вин, наиболее желательно проводить такое брожение с помощью гетероферментативных *Leuconostoc oenos*, однако могут присутствовать и другие представители вида *Lactobacillus* [8, 22, 23, 90]. Яблочно-молочное брожение (ЯМБ) предпочитают из-за отсутствия сульфитирования при брожении и из-за высвобождения при автолизе дрожжей определенного количества питательных веществ. Во Франции, где начальное брожение проводят очень медленно, яблочно-молочный обмен может происходить одновременно с брожением дрожжей [36]. В Испании длительный процесс прессования и высокие температуры приводят к росту дрожжей и бактерий, который начинается с началом прессования. Сбраживание сока до полной утилизации сахаров занимает до 20–30 дней, и в это время одновременно идут и брожение дрожжей, и ЯМБ. Вполне вероятно, что свой характерный уксусный привкус сидр астурийского типа приобретает в результате последующего преобразования молочнокислыми бактериями лактата в ацетат, а не из-за действия *Acetobacter* [49, 50]. В Великобритании

ЯМБ чаще всего встречается после окончания начальной стадии дрожжевого брожения, когда сидр помещают на хранение.

Наиболее заметный признак ЯМБ — это декарбоксилирование яблочной кислоты и превращение ее в молочную кислоту с последующим газообразованием. При изготовлении традиционного сидра это можно наблюдать весной, с наступлением теплой погоды, когда у деревьев начинается период цветения, и из-за такого совпадения появилось поверье, что сидр и деревья «живут» синхронно. При снижении кислотности вкус и аромат сидра становятся более сложными и округленными. К сожалению, ЯМБ при снижении значения рН прекращается, и виды сидра, которые могли бы больше всего выиграть от снижения кислотности, это те, где оно наименее вероятно. И наоборот, те виды сидра, где ЯМБ встречается наиболее часто, — это именно те, где оно наименее желательно из-за сопутствующего увеличения значения рН. Можно считать, что сидр со значением рН > 3,8 подвержен возрастающему риску контаминации бактериями или дрожжами порчи и его труднее обезопасить сульфитированием, поскольку при таком рН доступно слишком мало молекулярного SO₂.

Недавние исследования во Франции показали, что ЯМБ можно инициировать путем добавления в созревающий сидр закваски из *L. oenos*. Образование *L*-молочной кислоты обусловлено некоторыми желательными аспектами метаболизма яблочной кислоты, но, к сожалению, при этом образуются также *D*-молочная и уксусная кислоты, которые являются причиной появления нежелательных вкусо-ароматических признаков (так называемых «пикюр лактик», *pique lactique*). К сожалению, добиться в ходе метаболизма яблочной кислоты осуществления лишь желательных *L*-молочных реакций оказалось довольно затруднительно, но некоторую пользу могут принести внесение небольшого количества бактериальной закваски и высокое содержание нативных полифенолов [36, 89]. Исследовалось также применение иммобилизованных дрожжей *L. oenos* при одновременном дрожжевом брожении; было показано, что они вполне могут применяться в промышленном производстве сидра [20, 21, 78, 96].

В современном промышленном производстве сидра в Великобритании применение ЯМБ обычно считается проявлением «плохого вкуса» и не поощряется. Его применению не способствуют и условия производства, поскольку до и после брожения добавляется сульфит, а сидр находится в отстойном резервуаре непродолжительное время. Как бы то ни было, велика вероятность порчи сидра в ходе хранения под действием палочковидных молочнокислых бактерий, что зачастую проявляется в засорении мембранных фильтров при розливе готового продукта (здесь следует отметить, что микроорганизмы, вызывающие эти негативные явления, — это не те, что ассоциируются с традиционно желаемым эффектом ЯМБ).

Связывание серосодержащих соединений

Выше мы уже упоминали о связывании добавленного в сок SO₂ с содержащимися в соке карбонильными соединениями. К связующим относят 5-кетофруктозу, присутствующую в испорченных фруктах, *L*-ксилозон, содержащийся в аскорбиновой кислоте, и галактуроновую кислоту из пектина. Еще один (обычно основной) источник связующих веществ для серосодержащих соединений в сидре образуется в ходе брожения в результате гликолиза по циклу Кребса [107]. Основными промежуточными метаболитами, возникающими при продуцировании дрожжами этилового спирта, являются пируват, α-кетоглутарат и ацетальдегид — карбонильные соединения, которые соединяются с

SO_2 , и то, какое их количество остается в конце брожения, непосредственно влияет на эффективность сульфита, добавляемого в сидр для лучшего хранения [18, 19]. Самым сильным связующим является ацетальдегид, и до тех пор, пока сульфит с ним связан, в сидре свободного сульфита оказаться не может. Другие карбонильные соединения не столь сильны, и поэтому часть их может сосуществовать со свободным SO_2 . Связывание SO_2 , добавляемого в сидр или вино, представлено на рис. 4.4, а в табл. 4.6 — процент связанных карбонильных соединений при заданном количестве свободного SO_2 в сидре.

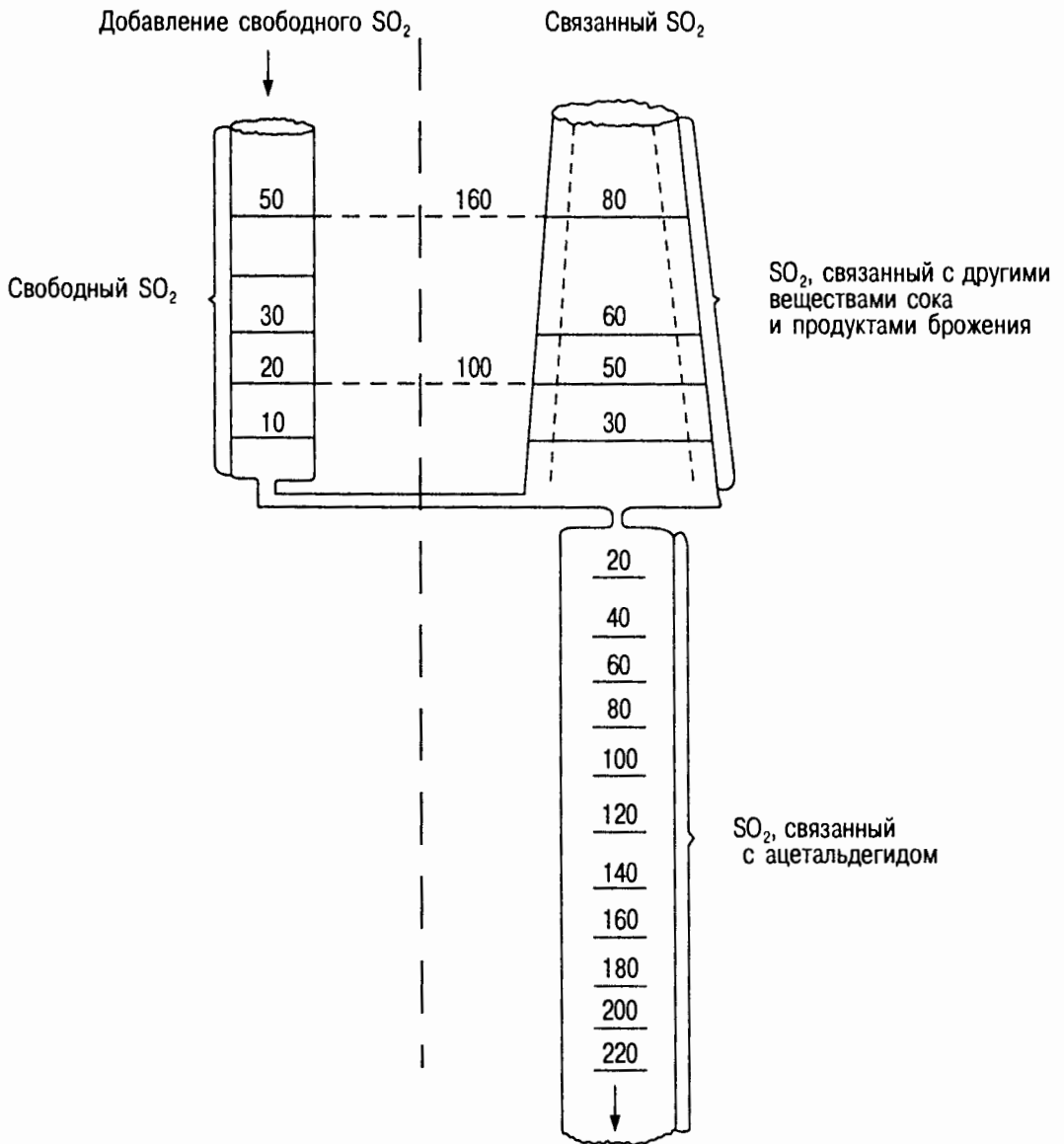


Рис. 4.4. Связывание SO_2 в сидре и вине.

При добавлении свободного SO_2 в систему (слева сверху) он поглощается присутствующим ацетальдегидом (внизу справа). До связывания всего ацетальдегида (т. е. до заполнения шкалы справа внизу) требуемое равновесие между остальными соединениями (вверху справа) и свободным SO_2 установиться не может. На рисунке приведены примерные значения (мг/л), но в действительности концентрация зависит от количества связующих веществ в каждой партии сидра. По [52]

Сульфит, связанный карбонильными соединениями, обладает слабым антибактериальным действием и, когда речь идет о химическом составе, регламентируемом нормативными актами, учитывается как часть общего содержания SO_2 . Имея в виду постоянное давление со стороны властей и населения относительно сокращения общего содержания добавляемого SO_2 , в интересах производителей сидра добиваться

минимального его содержания, что достижимо лишь путем сокращения содержания связывающих сульфит карбонильных соединений.

Таблица 4.6

Состав связующих элементов сульфита в сидре

Компоненты сидра	Процент связанных соединений*	Примерное содержание в сидре, ppm	Вклад связанного SO ₂ , ppm
Изначально присутствуют:			
глюкоза	0,11	7000	8
галактурановая кислота	4,4	1000	15
L-ксилозон	36	20	4
ацетальдегид	99,8	25	35
пируват	83	20	12
α-кетоглутарат	58	15	4
Появляются в результате бактериальной контаминации:			
5-кетофруктоза	70	—	—
2,5-дикетоглюконовая кислота	64	—	—
Общее содержание связанного SO ₂			78
Общее содержание SO ₂ (связанный + свободный)			128

* На 50 ppm свободного SO₂.

Известно, что добавление при брожении тиамин уменьшает образование пирувата и α-кетоглутарата, поскольку тиамин — это основной посредник (кофактор) при превращении пирувата в этиловый спирт. Уменьшить образование ацетальдегида можно также с помощью добавления пантотената. При этом следует помнить, что в присутствии SO₂ количество этих связующих возрастает [7]. В соках, брожение которых происходит в среде с большим содержанием (около 300 ppm) аскорбиновой кислоты, наблюдается чрезмерно повышенное содержание всех трех основных карбонильных соединений (в целом до 1000 ppm), и механизм этого явления еще не до конца изучен. Известно также, что способствовать уменьшению связывания сульфита может ЯМБ из-за больших потерь пирувата.

Относительно недавно для непосредственного анализа карбонильных соединений, связывающих сульфит, был разработан новый метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [70]. Этим методом у 12 промышленных сортов сидра и 9 штаммов дрожжей *Saccharomyces*, сброженных при различных экспериментальных условиях, была измерена действительная и прогнозируемая сила связывания [55]. В результате исследований выяснилось, что в сидре, производимом промышленным способом, в качестве общей связующей силы, воздействующей на SO₂, выступают не только известные связующие. Оказалось, что штаммы дрожжей, используемые в приготовлении сидра, по степени образования карбонильных соединений и, следовательно, по степени участия в связывании сульфита отличаются более чем вдвое. Степень образования карбонильных соединений некоторыми штаммами (но не всеми) можно уменьшить вдвое путем добавления питательных веществ и витаминов. Дрожжи с самой высокой связующей способностью лучше всего эндогенно продуцируют сульфит из сульфата, увеличивая в ходе брожения его содержание примерно до 50 ppm. Если правильно

подобрать дрожжи по их потребностям в питательных веществах, то можно снизить степень связывания сульфита в сидре. Вместе с тем было показано, что следует считаться также с присутствием в исходном соке карбонильных соединений микробиологического происхождения, которые могут составлять четвертую часть общей связующей способности сидра [55].

Цвет сидра

Цвет сидра определяется степенью окисления или разложения сока, и если полностью предотвратить окисление, то можно приготовить прозрачный, как вода, сидр с высоким содержанием таннина [60, 69]. Влияние окисления мякоти и/или сока на его цвет мы рассматривали выше (см. рис. 4.2), и оно определяет первоначальный цвет сока, формирующийся под действием хиноидных производных флоридзина, эпикатехина и процианидинов [42, 43, 61, 66]. В дальнейшем этот цвет сока может меняться путем добавления сульфита. Если сульфит добавляют сразу после пресования, то сидр почти полностью теряет цвет (как с химической точки зрения, так и визуально), поскольку происходит взаимодействие сульфита с хиноидными соединениями. Если сульфит добавляют позже, то сидр теряет свой цвет не столь явно. Предполагается, что межмолекулярные связи между хинонами становятся прочнее и менее восприимчивыми к увеличению или уменьшению числа нуклеофильных примесей. В ходе дрожжевого брожения интенсивность цвета сидра уменьшается примерно на 50%. Возможно, это происходит из-за очень большой восстановительной силы дрожжей, которые быстро восстанавливают кетоновые и карбонильные соединения до гидроксильных с последующей потерей хромофора (воздействие на сидр стерильного воздуха после сбраживания способствует медленному восстановлению его цвета). Подобные изменения цвета сидра показаны на рис. 4.5.

Вышесказанное не совсем применимо к концентрированному яблочному соку. В этом случае цвет сидра определяется в основном реакцией неферментативного потемнения (реакцией Майяра) в ходе хранения, а не окислением фенольных соединений. Образовавшиеся карбонильно-аминные охромофоры устойчивы к восстановительному действию дрожжей, в связи с чем в ходе брожения сидр обесцвечивается лишь на 10%. Из концентрированных соков плохого качества, следовательно, можно получить сидр вполне «натурального» цвета.

В Великобритании в настоящее время цвет сидра нормализуют путем добавления карамельного колера или других пищевых красителей, допущенных к применению. Наоборот, «прозрачный» сидр — это сидр, сознательно обесцвеченный до или после брожения путем добавления адсорбентов (например, активированного угля). Максимальный уровень цвета для английского типа сидра (40 ед. по шкале ЕВС), установленный Ведомством торговых пошлин и акцизных сборов Великобритании, несколько отличается от уровня, установленного нормативными актами о цвете пищевых продуктов (*Food Colours Regulations*). Это сделано намеренно для дифференциации сидра и пива, так как налогообложение этих напитков осуществляется по разным акцизным ставкам.

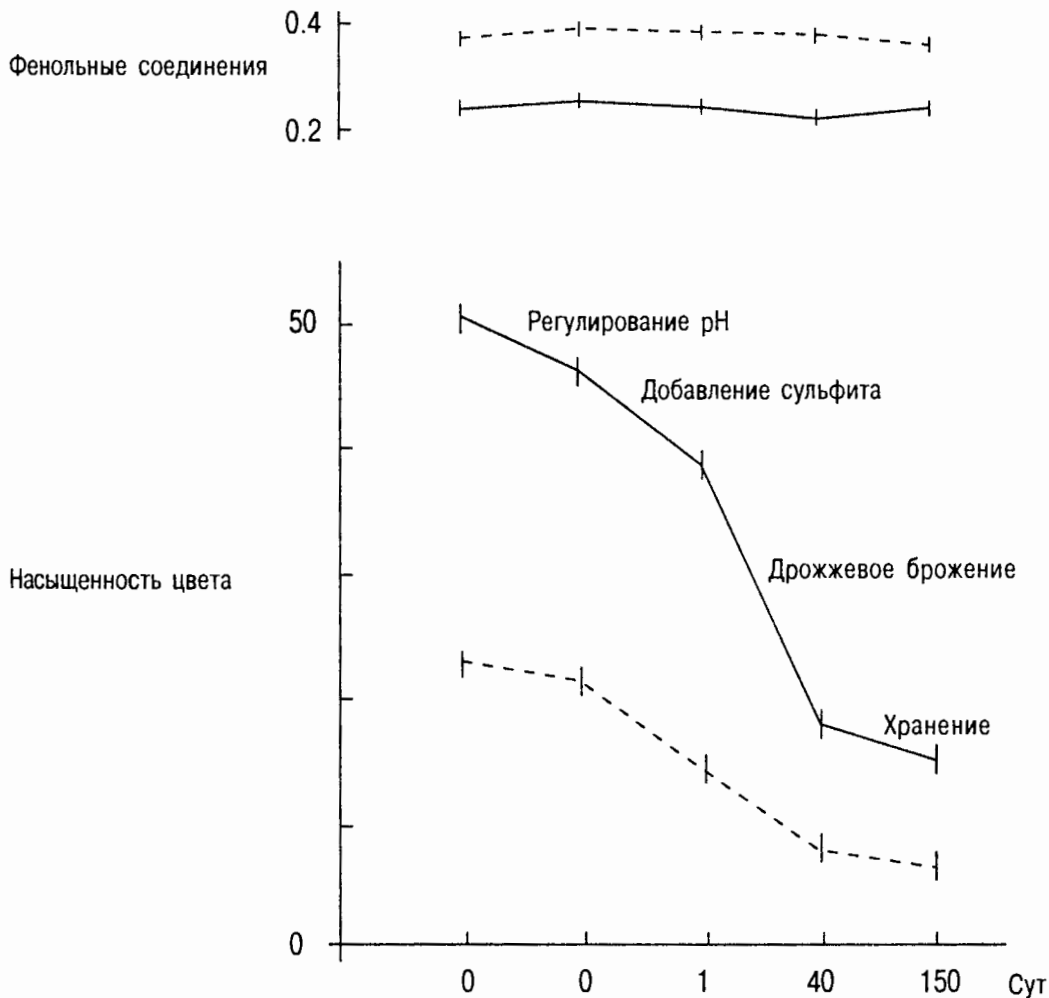


Рис. 4.5. Изменения цвета сидра во время его производства.

(—) — окисление мякоти в течение 1 ч; (- - -) — сразу же после прессования

Вкус и аромат сидра

Как и у любого другого напитка, «букет» сидра представляет собой сочетание вкуса и аромата. Традиционные английский и французский виды сидра, приготовленные из кисло-сладких яблок, всегда отличались относительно высоким уровнем горечи и терпкости, обусловленному наличием в них процианидинов (таннина) (см. раздел «Сырье»). Олигомерные процианидины ($n = 2-4$) дают больше горечи, чем полимерные ($n = 5-7$), которые придают сидру больше терпкости [81]. Содержание этих соединений зависит от сорта использовавшихся яблок — так, сорт *Tremletts Bitter* дает более горький вкус, чем терпкий сорт *Vilberie*, хотя в них примерно одинаковое количество процианидинов [66, 67]. Важную роль в становлении окончательного стойкого букета играют также условия производства сока (особенно окисление), поскольку окисляющиеся процианидины «сцепляются» с мезгой, а горечь и терпкость напитка становятся менее выраженными [63]. Изменение уровня содержания фенольных соединений в процессе окисления мезги или сока приведено в табл. 4.7. В настоящее время считается, что окисление сока без мякоти меняет баланс горечи и терпкости в сторону терпкости, так как из-за самопроизвольной окислительной полимеризации увеличивается размер молекул процианидинов (см. главу 17). Показано также, что баланс горечи и терпкости можно менять путем добавления спирта, усиливающего

восприятие горечи и подавляющего терпкость, даже если вызывающие их вещества продуцируются одним и тем же соединением [66]. Кроме того, уже ясно, что вкусо-ароматический баланс зависит от концентрации вкусо-ароматических веществ [79]. Сегодня спрос на сидр с «тяжелым» вкусом дубильных веществ резко сократился, и процианидины в современных промышленно выпускаемых видах сидра обеспечивают лишь общее «ощущение во рту».

Таблица 4.7

Содержание полифенолов в свежееотжатых и окисляющихся соках и мякоти, мг/л

Сорт *Bramley*

Состав	Свежееотжатый сок (после 15 мин окисления)	Сок через 6 ч после отжима	Окисление мякоти перед отжимом (6 ч)
Фенольные кислоты	373	253	196
Эпикатехин	27	7	2
Процианидин В ₂	14	0	0
Флоридзин	39	32	30
Окисленные процианидины	309	165	17
Всего	762	457	245

Сорт *Dabinett*

Состав	Свежееотжатый сок (после 15 мин окисления)	Сок через 6 ч после отжима	Окисление мякоти перед отжимом (6 ч)
Фенольные кислоты	686	564	109
Эпикатехин	308	165	7
Процианидин В ₂	306	163	8
Флоридзин	195	183	2
Окисленные процианидины	788	1185	93
Всего	2283	2260	219

Летучие вкусо-ароматические соединения сидра в своем большинстве качественно те же, что и в других напитках, получаемых брожением, и продуцируются преимущественно дрожжами [39] (см. также главу 17). Как мы уже отмечали выше, на образование летучих вкусо-ароматических соединений могут существенно влиять вид и штамм дрожжей, а также температура, содержание питательных веществ в питательной среде и некоторые другие факторы, из-за чего количественный состав этих соединений может быть самым разным. Известно, например, что рост дрожжей *Hanseniospora valbyensis* при низких температурах превосходит рост *Saccharomyces*, и это сказывается на вкусе и аромате [12]. При проведении опытов в некоторых садоводствах Южной Англии было отмечено, что в соке из плодов для сидра «улучшенных» сортов содержится меньше азота, и, следовательно, брожение идет медленнее, нежели у сока из фруктов худшего качества [3]. В настоящее время общепризнанно, что при замедленном брожении неосветленного суслу со смешанной микрофлорой и низким содержанием питательных веществ при пониженных температурах образуется больше вкусо-ароматических соединений, чем при ускоренном брожении суслу с высоким содержанием питательных веществ (хотя приемлемость данного вкуса и аромата для потребителя зависит от умений и навыков производителя и особенностей того или иного рынка).

При брожении любого стерильного сахарного раствора быстро образуется определенное количество спиртов, альдегидов и высших эфиров, которые присутствуют и в сидре [110], но индивидуальные особенности алкогольного напитка определяются относительной долей этих соединений. Традиционно считается, что в сидре содержится большое количество спиртов, содержащих сивушные масла, в частности, 2-фенилэтанола, содержание питательных веществ в котором очень мало. Известно также, что при брожении мутного (непрозрачного) сока образуется больше сивушных соединений [7, 105]. Возможно, похмелье после употребления традиционного сидра вызывается именно наличием в нем этих сивушных масел, а также высоким содержанием этилацетата, образующегося при уксуснокислом брожении.

В работах Уильямса (*Williams*) и его коллег приведены несколько сотен соединений, влияющих на вкус и аромат сидра [109, 111–115], причем происхождение многих из них до сих пор не ясно. Некоторые образуются в самих фруктах, особенно в плодах «улучшенных» сортов (например, *Kingston Black*, *Sweet Coppin*). Многие вкусо-ароматические соединения продуцируются дрожжами известными путями биосинтеза, в частности, при образовании сложных эфиров из соответствующих спиртов при присоединении ацилтрансферазы холестерина (ацилКоА). Особенности того или иного сорта фруктов могут оказать влияние на качество начального субстрата. Много раз подтверждалось, что как в яблоках, так и в большинстве других фруктов содержатся нелетучие предшественники (прекурсоры) гликозидов, которые под действием ферментов в процессе размельчения фруктов гидролизуются. Следовательно, причиной высокого содержания в сидре 2-фенилэтанола и его высших эфиров может быть не новый их синтез дрожжами (хотя известен и такой путь биосинтеза), а наличие во фруктах гликозидных связей, которые во время брожения высвобождаются и расщепляются [94, 95].

Одно из самых интересных и, возможно, уникальных летучих соединений, присутствующих в сидре, было описано в работах [51] и [116]. Результаты исследований в нашей лаборатории (неопубликованные) на основе «анализа растворенного аромата» показали, что это соединение обладает самым низким органолептическим порогом восприятия и, следовательно, сильнее всех остальных влияет на аромат сидра, причем оно характеризуется явным запахом сидра. Молекулярная масса этого соединения составляет 172, и для его определения было предложено несколько структурных формул, включая, в частности, ацеталь-1-этоксиокт-5-эн-1-ол [116]. В первом издании этой книги мы высказали предположение, что это может быть и диоксан, образованный при конденсации ацетальдегида с октан-1,3-диолам. Сам по себе диол — это довольно необычный спирт, о котором известно, что в яблоках и грушах он присутствует в гликозидно-связанном состоянии, а при хранении фруктов содержание может достигать 100 ppm [10, 11]. В яблоках встречается также его ненасыщенный (непредельный) аналог, а именно 5-октен-1,3-диол, который может образовать соответствующий диоксан молекулярной массой 170 (имеются данные и о его присутствии).

Наша гипотеза была подтверждена в [29]. Методами ядерного магнитного резонанса, газовой хроматографии и масс-спектрологии было доказано наличие в экстрактах из французского сидра двух энантиомеров диоксана, каждый из которых содержится в пропорции 9 : 1. Двумя основными энантиомерами являются 2-метил-4-пентил-1,3-диоксан и его ненасыщенный аналог 2-метил-4-(2-пентил)-1,3-диоксан, которые содержатся в сидре в количестве 22 и 8 ppm соответственно. Позже в [57] было показано,

что в сидре присутствуют еще 17 диоксанов, образованных из тех же диолов, и несколько других карбониллов, формирующихся при брожении. В настоящее время с уверенностью можно говорить, что эти два основных диоксана присутствуют в сидре в концентрациях, превышающих порог восприятия аромата. Исходя из того что во фруктах известно распределение прекурсоров диолов, можно утверждать, что эти специфические для сидра компоненты груш и яблок образуются в результате спиртового брожения яблок и груш и во многом определяют отличия сидра и перри по их органолептическим свойствам от других спиртных напитков брожения. Вместе с тем для подтверждения их органолептической значимости необходимо подробнее исследовать эти не так давно выявленные вкусо-ароматические соединения.

В ходе ЯМБ образуется еще одна группа соединений. Хорошо известно, что бактериями рода *Leuconostoc* из пирувата синтезируется диацетил, придающий винам и сидру «маслянистый» привкус (который для них считается положительным, а для пива — дефектом). Другая группа соединений, которые называют «пряными» или «фенольными», образуется в сладко-горьких сортах сидра в результате ЯМБ. В эту группу входят этилфенол и этилкатехол, образующиеся в результате гидролиза, декарбонирования и восстановления *p*-кумароилхинной и хлорогеновой кислот [8]. Хотя эти летучие фенолы присущи не только сидру, но и виски, в небольших количествах они придают качественному традиционному сидру западных графств Великобритании и северо-западных провинций Франции характерный горько-сладкий вкус и аромат. В большем количестве они придают сидру неприятный запах «скотного двора» (возможно, вследствие постепенного роста в сидре при его хранении дрожжей рода *Brettanomyces*).

Постферментационная обработка

Осветление и хранение

После завершения брожения из сидра удаляют дрожжи и на некоторое время помещают на хранение, которое может быть очень разным. На некоторых английских предприятиях сидр осветляют и расфасовывают сразу же без какого-либо дображивания. На других предприятиях сидр оставляют в резервуарах на несколько недель, а затем разливают в танки или дубовые бочки для дображивания, длящегося несколько месяцев. Естественно, контакт сидра с воздухом должен быть минимизирован, хотя воздействие углекислого газа и азота здесь не так широко распространено, как в производстве белых вин [97]. В ходе дображивания производители могут инициировать или не допускать ЯМБ (при необходимости хранение может осуществляться без карбонизации). Традиционное дображивание в старых деревянных бочках представляет собой активный микробный процесс, характер которого, по всей видимости, обусловлен бактериями, присутствующими в древесных порах [103], что весьма существенно отличается от созревания путем непосредственного переноса летучих ароматических соединений из дерева, что широко распространено в виноделии (см. главу 17).

Первичное осветление может осуществляться осаждением дрожжей, центрифугированием, фильтрованием или сочетанием этих методов (фильтрование проводится непосредственно перед розливом). Типичными осветляющими веществами являются бентонит, желатин, рыбий клей или хитозан (частично деацетилованный хитин, из-

влеченный из отходов переработки крабов и производящийся в Северной Америке или на Дальнем Востоке). Желатин образует в сидре пленку из нативного таннина, связывающую другие взвешенные вещества и вместе с ними опускающуюся на дно (для достижения того же эффекта можно использовать желатин вместе с бентонитом). Высокоэффективный метод с использованием системы «желатин–кизельзоль» широко применяют в Германии (но реже — в Великобритании) из-за эффекта «чрезмерного осветления» и возможного образования впоследствии помутнений. Чтобы свести к минимуму риск «чрезмерного осветления», следует предварительно провести пробное осветление небольшого количества сидра [65], однако эту процедуру зачастую игнорируют, и в сидр добавляют стандартное количество осветлителей. Сидр, приготовленный из концентрированных неосветленных соков, часто не поддается полному осветлению и остается мутным.

Почти все типы сидра перед отправкой в розничную торговлю смешивают. На крупном предприятии одновременно имеются в наличии десятки продуктов в разной стадии брожения и дображивания, предназначенные для производства разных напитков. Из них получают основы для сидра, которые производители смешивают согласно своим рецептурам, что требует определенного опыта и навыков. На большинстве предприятий содержимое танков для дображивания регулярно проверяется так, что главный технолог по сидру и его помощники точно знают, что можно смешивать в соответствии с недельным графиком производства. Это особенно важно в связи с требованиями супермаркетов и розничной торговли относительно графика поставок сидра разных типов и брендов. Позволить себе роскошь самим определять график производства могут только мелкие фирмы-производители, не связанные контрактами с супермаркетами.

Смешивают не только основы для сидра. В Великобритании, чтобы добиться нужной крепости сидра для розничной продажи, к раствору высших спиртов добавляют воду, а также сахар или подсластители, яблочную или другие кислоты, разрешенные к применению пищевые красители, консерванты, а также проводят карбонизацию. В Великобритании в производстве сидра разрешены все операции и добавки, допускаемые «горизонтальным» пищевым законодательством ЕС. Во Франции и Германии к производству сидра применяется специальное «вертикальное» законодательство — например, в Германии единственным разрешенным подкислителем является молочная кислота, а во Франции максимальный уровень содержания спирта в сидре сладкого типа не может превышать 3%.

Окончательное фильтрование сидра можно проводить непосредственно перед или сразу же после смешивания основ. Обычно в производстве светлого сидра используются порошковые фильтры или одноразовые листы плотной бумаги, после чего проводят фильтрование через стерильные пластины или мембранное фильтрование (с размером пор от 1 до 0,5 мкм), позволяющее удалить все дрожжи и почти все бактерии. Большинство сортов сидра в упаковочной таре затем пастеризуют и/или проводят карбонизацию. Иногда до сих пор проводят стерилизацию в бутылках или туннельную пастеризацию банок или стеклянных бутылок, хотя сидр, как правило, не фасуют в стекло. На большинстве крупных предприятий все чаще используют ПЭТ-бутылки, для которых необходима ускоренная высокотемпературная обработка (*HTST*) в поточном пастеризаторе и охлаждающем устройстве с последующим розливом в практически стерильных условиях. В качестве варианта применяют также холодный стерильный розлив после асептического мембранного фильтрования (размер пор — 0,2 мкм).

В настоящее время все более широкое применение находят системы тангенциально-поточного фильтрования, несмотря на проблемы с очисткой мембран и низким выходом продукта (об этом см. ниже).

Почти все производители при розливе сидра в бутылки добавляют в него SO_2 (около 50 ppm), чтобы в конечном продукте получить концентрацию свободного SO_2 в 30 ppm. Количество добавляемого сульфита зависит от концентрации в сидре связующих сульфитов. Так, в баночный сидр добавляется около 25 ppm SO_2 . В противном случае внутреннее покрытие банки может вступить в реакцию с содержимым, в результате чего образуется сероводород. Сидр, предназначенный для розлива в банки, специально подвергают брожению без сульфитов. Иногда в целях получения противоокислительного эффекта в процессе брожения вносят аскорбиновую кислоту, но она не стимулирует начало антимицробной реакции. Разрешенная к использованию при производстве сидра сорбиновая кислота применяется редко, поскольку она препятствует росту дрожжей и начинает активно действовать только в присутствии SO_2 . Под действием бактерий и сорбиновой кислоты в сидре вырабатывается 2-этоксильный гексо-3,5-диен, который формирует в напитке привкус герани.

Почти все производители сидра, чтобы получить в готовом напитке равновесное содержание свободного SO_2 в 30 ppm, при розливе добавляют примерно 50 ppm SO_2 . Содержание свободного SO_2 зависит от количества в сидре связывающих серу соединений. В банках же общее содержание SO_2 , совместимое с применяемым покрытием, составляет не более 25 ppm. В противном случае при повреждении слоя покрытия металл подвергается воздействию SO_2 , и в банке образуется сероводород. Сидр, предназначенный для розлива в банки, зачастую специально сбраживают при полном отсутствии сульфитов. Иногда применяют аскорбиновую кислоту (из-за ее антиокислительных свойств), но она не имеет антибактериальных свойств. Сорбиновая кислота, хотя и допущена к применению, в производстве сидра используется довольно редко, поскольку она обладает ингибирующим действием только относительно дрожжей и эффективна лишь в присутствии SO_2 . При бактериальном воздействии она может продуцировать побочный гераниевый запах, вызываемый образованием 2-этоксигексо-3,5-диена.

Некоторые мелкие производители сидра выпускают свой продукт вообще без добавления сахара. В этом случае не нужна пастеризация, хотя в сидр все равно добавляют сульфит для увеличения сроков годности. Другие производители добавляют сахар в сидр непосредственно перед розливом в полиэтиленовую тару, однако срок хранения такого продукта очень невелик, а напиток приходится хранить охлажденным.

Определенный сегмент рынка занимает так называемый «натуральный», то есть игристый сидр в отличие от газированного, который поставляется в кегах или пластиковых бочонках. Такой сидр обычно получают из полностью сброженного сухого сидра, в который затем добавляют сахар и флокулирующие дрожжи. Разумеется, такой сидр будет несколько мутным, но благодаря продолжающемуся в нем процессу брожения он может храниться в течение нескольких недель. В Великобритании с 1950-х гг. практически исчез с рынка «истинный» сидр «шампанского» типа с брожением в бутылке (дрожжи удаляются через горлышко), хотя некоторые производители пытаются его возродить.

В настоящее время мелкое производство «натурального» сидра во Франции базируется на замедленном брожении до содержания сахара на 10 г/л больше, чем необходимо

для торговли (например, до 50 г/л при требуемом для продажи 40 г/л). Основы для сидра смешивают, центрифугируют и фильтруют почти до полной стерильности. Затем в полученную смесь добавляют немного активных сухих дрожжей, сидр разливают по бутылкам так, чтобы дрожжей было достаточно для медленного брожения в бутылке, а конечный продукт был игристым. Подобный подход к кондиционированию сладкого «натурального» сидра в бутылках применим лишь после замедленного сбраживания суслу с низким содержанием питательных веществ и последующего съема исходных дрожжей во избежание вторичного брожения.

Проблемы хранения

Типичная микробиологическая проблема сидра при хранении — это так называемая «сидровая болезнь» (фр. *framboisé*) [8, 23]. Вызывает ее бактерия *Zyotomonas anaerobia*, ферментирующая сахар в сладком сидре при хранении с уровнем кислотности (рН) выше 3,7. В 1906 г., когда эту болезнь впервые описал Б. Баркер (*Barker*), эта болезнь была очень распространенной, но в настоящее время в Великобритании практически неизвестна, так как уровень рН в сидре при хранении обычно не бывает ниже 3,5 и сидр никогда не хранят подслащенным. Тем не менее во Франции эта сидровая болезнь иногда еще встречается, поскольку у сладко-горьких типов сидра с высоким рН для сохранения в них достаточного количества остаточного сахара осуществляют естественное прерывание брожения. Симптомы сидровой болезни — «взрывное» возобновление брожения, при котором появляются запах малины или банановой кожуры и густая белая муть. Считается, что это происходит под действием ацетальдегида, продуцируемого цимомонами в большом количестве. Ацетальдегид вступает в реакцию с фенольными таннинами, и возникает образующий муть нерастворимый альдегид-фенольный комплекс. Ацетальдегид также полностью связывается с любым количеством добавленного SO_2 , в связи с чем присутствие этой бактерии невозможно контролировать сульфитированием. Вряд ли характерный для сидровой болезни запах обусловлен лишь ацетальдегидом, так как чистый ацетальдегид не характеризуется ни малиновым, ни банановым запахом. Более вероятно, что этот запах формируется под воздействием небольших количеств других компонентов, но когда эта болезнь была впервые описана, они еще не были известны, а методы современной газовой хроматографии в этом аспекте до сих пор не применялись. Предотвратить сидровую болезнь несложно, если следовать вышеописанным правилам, но «вылечить» ее невозможно.

Еще одно объяснение сидровой болезни дано в работе [33] (со ссылкой на [38]), поскольку *Zyotomonas anaerobia* к тому времени еще не была обнаружена во французских сортах сидра. В анаэробных условиях *Acetobacter rancens* сбраживает изомеры *D* и *L* молочной кислоты до ацетальдегида, ацетоина и CO_2 . Следовательно, если предотвратить ЯМБ и молочная кислота в результате не появится, то сидровой болезни не будет. Если же предотвратить ее не удастся, то сахар все-таки останется неутрализованным, и «вылечить» больной сидр можно, возобновив ферментацию путем добавления дрожжей, которые утилизируют избыточный ацетальдегид. В этом случае небольшой характерный запах все же останется, подтверждая тот факт, что ацетальдегид — не единственное летучее соединение, вызывающее сидровую болезнь.

Еще одним характерным заболеванием сидра, особенно в Испании, является так называемое загустевание [37, 41] под действием некоторых видов молочнокислых бактерий

(*Lactobacillus* и *Leuconostoc spp.*), которые влияют на синтез полимерных глюканов [22, 23]. Небольшое количество глюканов увеличивает вязкость сидра, придавая ему маслянистую консистенцию и блеск. При более высоких концентрациях глюканов сидр становится настолько вязким, что, как тесто, «вылезает» из бутылки. На запахе сидра это заболевание, как правило, не отражается. Если процесс загустевания не зашел слишком далеко, то можно энергично перемешать содержимое, разрушив тем самым цепочки глюканов, а затем добавить 100 ppm SO₂ для предотвращения их дальнейшего образования.

Молочнокислые бактерии расщепляют также глицерин — второй по степени значимости после этилового спирта продукт ферментации дрожжей. В результате анаэробного расщепления бактериями *L. brevis* и *L. collinoides* образуется 3-гидроксипропанал, спонтанно разлагающийся в кислом растворе с образованием пропенала (известного как акролеин) [85]. Это придает сидру более горький вкус и неприятный, резкий запах, проявляющийся при дистилляции (например, при производстве кальвадоса).

Скрытое «загустевание» сидра под действием молочнокислых бактерий является широко распространенной и не всегда распознаваемой причиной забивки мембран и фильтров установок ультрафильтрации, которые (в отличие от погружных фильтров) весьма чувствительны к воздействию образующих пленки полисахаридов. В последние годы нам удалось выявить несколько случаев, когда вещество, забившее фильтры, оказалось полисахаридной природы. Иногда эти бактерии (палочки и кокки) можно обнаружить еще до фильтров и проследить их наличие вплоть до этапа сульфитирования, неправильное проведение которого приводит к размножению этих микроорганизмов при хранении продукта.

Другие аналогичные случаи закупорки фильтра приписывают действию маннанов (продуцируемых внеклеточными полимерами дрожжей) или арабинанов, которые продуцируются не полностью расщепленными боковыми ветвями пектина концентрированного яблочного сока [15]. Вероятно, это явление имело место всегда, но обнаружить его удалось лишь с появлением новых технологий ультрафильтрации и мембран с размером пор менее 0,001 мм. Здесь можно провести аналогии между сидром и красным вином (см. главу 6).

Микробиологические проблемы из-за присутствия уксуснокислых бактерий (*Acetobacter*) или осмоустойчивых дрожжей из концентрированного яблочного сока (например, *Zygosaccharomyces bailli*) достаточно хорошо известны. *Zygosaccharomyces bailli* широко распространены на предприятиях по производству сидра из-за повсеместного применения концентрированных соков и способности этих микроорганизмов размножаться и выживать при низкой активности воды. Следует помнить, однако, что они устойчивы к воздействию SO₂, и, следовательно, если ими контаминирован подслащенный готовый сидр, то увеличивается риск возобновления брожения и взрыва бутылок.

Еще один вид дрожжей-вредителей, стойкий к воздействию сульфита, бывает трудно идентифицировать, так как в бутылках со сладким сидром они размножаются довольно медленно, с образованием больших хлопьевидных сгустков и, на первый взгляд, на дрожжи не похожи. Это *Saccharomyces ludwigii* из плодов, послуживших сырьем для производства сидра; у них довольно крупные клетки (диаметром 25 мкм). Зачастую их по ошибке принимают за белковый осадок.

Настоящий белковый осадок в бутылках с сидром образуется довольно редко, так как содержание нативного белка в яблочном соке очень невелико (около 100 ppm). Такой белковый осадок почти всегда образуется из-за избыточного осветления сидра при добавлении слишком большого количества желатина, причем иногда в самом начале технологической цепочки. Яблочные соки для приготовления концентрированных соков осветляются желатином и кизельзолом в стране происхождения плодов еще до собственно концентрирования. Если этот процесс был проведен неправильно, то в закупленном концентрированном соке может содержаться большое количество нестойкого белка при наличии кремния в коллоидном состоянии. В концентрированном соке их присутствие может быть незаметным из-за высокого содержания сухих веществ, сдерживающего процесс их агломерации и хлопьеобразования. Тем не менее после сбраживания и растворения нестабильные белки могут выпадать в осадок и образовывать муть. После их отделения из раствора и промывки нестабильный белок можно опознать методом дифракционного рентгеновского анализа по наличию в нем кремния и серы или методом инфракрасной спектроскопии.

В осадке сидра может также присутствовать значительное количество связанных с белком и полисахаридом полифенолов, что является причиной классической замутненности, проявляющейся в охлажденном сидре. В наши дни это явление еще заметнее, чем в прошлом, так как сидр предпочитают подавать охлажденным, а потребители хотят видеть прозрачный игристый напиток. Причиной легкого замутнения охлажденного сидра является окисление, в результате чего олигомерные процианиды в присутствии таких металлов, как медь и железо, полимеризовались (наличие металлов обнаруживается при анализе осадка). Их комплексообразование друг с другом или с белком и остаточным пектином впоследствии достаточно для образования при охлаждении напитка муты или осадка. Даже в отсутствие белка или окисления помутнение готового продукта может происходить при низком значении pH в результате расщепления и повторного образования углеродных связей в цепях процианидина, что приводит к образованию случайных полимеров, которые впоследствии выпадают в осадок. Поскольку у «родительского» соединения (процианидина B₂) молекулярная масса составляет всего лишь 580, то предотвратить образование помутнения невозможно даже с помощью ультрафильтрации [65]. Тем не менее достаточно эффективно проявляет себя SO₂, так как он действует и как антиоксидант, и как блокирующий нуклеофильный реагент, связывающий образующиеся при начальном разрыве углеродных связей ионы углерода [62].

Дефекты вкуса и аромата

Посторонние вкусы и ароматы у сидра могут вызываться самопроизвольной контаминацией — например, углеводородами при хранении рядом с нефтепродуктами или другими материалами. Это подтверждается результатами анализа экстрактов вкусо-ароматических соединений методами газовой хроматографии или масс-спектропии — структура контаминирующих соединений отличается от структуры соединений, обычно присутствующих в алкогольных напитках. Тем не менее многие источники побочных привкусов и запахов эндогенны или могут возникать вследствие дисбаланса в естественном профиле вкуса/аромата сидра из-за действия микроорганизмов. Например, в небольшом количестве в состав сидра входят и желательны этилфенол, этилкатехол и этилгваякол, но, если нежелательное воздействие бактерий или дрожжей *Brettanomyces* приводит к

формированию большого количества летучих соединений из их нелетучих предшественников, они могут образовывать побочные вкусы и ароматы. С сидром ассоциируется широкий спектр серных или древесных нот, и иногда их считают посторонними (у них очень низкий порог восприятия — несколько частей на триллион и менее), а природа их до сих пор неизвестна.

Нередко к дефектам сидра относят появление «мышинного» тона (см. [27, 48, 101, 104]). В настоящее время считают, что она обязана своим появлением изомерам 2-ацетил- или этилтетрагидропиридина, которые образуются, по всей видимости, при размножении бактерий *Lactobacillus* и *Brettanomyces spp.* в аэробных условиях в присутствии и лизина, и этилового спирта. Похожие соединения (особенно производные 2-ацетила) образуются под воздействием температуры при выпечке хлеба, а их предшественники синтезируются дрожжами из пролина [45]. В этом случае они не только желательны, но и необходимы, так как придают изделию аромат свежее испеченного хлеба (в производстве некоторых типов пива они отвечают за так называемый хлебный аромат). Для сидра и вина появление этих тонов считается нежелательным, хотя их распознавание зависит от взаимодействия сидра с кислотностью (рН) слюны. В сидре они присутствуют в виде солей, и распознать их невозможно до тех пор, пока в ротовой полости они не преобразуются в свободную (летучую) форму. Таким образом, этот «мышинный» тон не выявляется в аромате еще не дегустированного сидра, а проявляется лишь спустя несколько секунд после начала дегустации. Особо чувствительными потребителями (с высоким значением рН слюны) наличие этой ноты может восприниматься как стойкий и неприятный привкус. При повышении значения рН такого сидра выше 7 все соли превращаются в летучие соединения, и «мышинная/хлебная» нота уже ощущается без дегустации. Проведенный нами анализ запаха методом газовой хроматографии подтверждает, что в сидрах с «мышинной» нотой присутствует несколько близкородственных соединений.

Относительно недавно был выявлен еще один источник постороннего аромата сидра — индол. Это соединение хорошо известно по мясным продуктам (особенно из свинины), в которых оно участвует в образовании неприятного «кабаньего» оттенка, и образуется при расщеплении триптофана [108]. В небольших количествах индол обнаруживается во многих цветочных ароматах, в связи с чем его часто применяют в производстве мыла и парфюмерии. При концентрациях, превышающих 200 ppb (частей на миллиард) его запах становится выражено фекальным и неприятным. Наши исследования подтвердили, что в сидре индол является достаточно распространенным компонентом, который может продуцироваться некоторым не имеющим запаха предшественником или солью (так как в бутылочном сидре он появляется и исчезает). С уверенностью можно заявить, что его источником не является триптофан, так как эта аминокислота практически отсутствует в яблочном соке, и до сих пор в сидре не было обнаружено следов скатола (3-метилиндола), обязательного промежуточного продукта образования индола. В настоящее время считается, что индол продуцируется *de novo* дрожжами из неорганического азота в ходе синтеза триптофана, а не его расщепления. Факторами, способствующими синтезу индола, являются небольшая концентрация сока и низкая активность дрожжей в сочетании с быстрым брожением, поддерживаемым высокой температурой и добавлением в питательную среду неорганических питательных веществ (в частности, фосфата аммония). В этих условиях потребность дрожжей в витаминах полностью не удовлетворяется и возникает нехватка пиридоксина

(известного кофактора в реакциях трансаминирования), что является непосредственной причиной образования индола. В промышленном производстве сидра образование индола может быть подавлено путем добавления в сусло пиридоксина (в концентрации 1 ppm).

Присутствие вышеперечисленных метаболитов в сидре не оказывает вредного влияния на здоровье человека. Что касается свежееотжатого яблочного сока (в США его называют «яблочным сидром»), внимание следует уделять двум моментам: вероцитоксину, продуцируемому *E. coli* (штамм O157H7), и патулину, продуцируемому *Penicillium expansum*. В сброженном сидре они не представляют вреда для здоровья, поскольку эти микроорганизмы и их метаболиты в процессе брожения не выживают [17, 98, 100], но их присутствие в соке свидетельствует о нарушении технологии переработки плодов. О преобразовании патулина в эскладиол в процессе брожения сидра см. [76].

Краткое резюме

Хотя на мировом рынке спиртных напитков сидр занимает небольшую долю, в Европе его производство имеет давние традиции, и в последнее время сидр все больше распространяется в США и Австралии. Британские производители сидра, стремясь расширить рынки сбыта, продвигают его даже на Дальний Восток. Существует много типов сидра, и технология его производства постоянно меняется под влиянием развития новых технологий в области напитков брожения. Благодаря новым научным знаниям стало возможным понять многие тонкости и нюансы производства каждого конкретного вида сидра — от наиболее распространенного «смешанного» сидра до сидра, производимого ремесленным образом. Благодаря развитию научных знаний любой производитель имеет возможность выпускать тот или иной тип сидра по выбору.

Благодаря накопленным знаниям о производстве сидра стало возможным расширить и диверсифицировать производство сидра. В ближайшем будущем наверняка появятся новые сорта сидра, предназначенные для конкретных рынков сбыта — в частности, для азиатского или североамериканского. Возрождение традиционного производства сидра в Великобритании, сохранение традиций его изготовления во Франции и Испании чрезвычайно важны для сохранения самобытных черт этого напитка. Так же, как виноделы Старого и Нового Света стремятся поддерживать разнообразие вин, производители сидра во всем мире должны хранить и развивать традиции ремесленного производства с сохранением местных рецептов. При завоевании новых рынков сбыта и использовании последних достижений науки очень важно не потерять традиции, так как в своей основе сидр — это сброженный сок яблок во всем многообразии их сортов.

5

БЕЛЫЕ ВИНА

Эндрю Эварт (*Andrew Ewart*)

Виды вин и сорта винограда

Виды вин, которые производятся в странах Нового Света, ведут свое происхождение от вин, изготавливавшихся в традиционных европейских районах виноделия. Если в Европе в силу многовековой традиции для виноделия используют традиционные сорта винограда, то виноделы Нового Света не столь сильно привязаны к традициям и для производства того или иного вида вина могут использовать больше сортов винограда. В данной главе мы будем рассматривать производство белого вина в основном с точки зрения виноделов Нового Света, поскольку современные европейские виноделы применяют схожие технологии.

Сухие белые вина из ароматичных сортов винограда с цветочными и плодовыми тонами*

В качестве примеров вин для двух основных подвидов этого вида можно назвать немецкий «Рислинг» (*Riesling*) и французский (эльзасский) «Траминер» (*Traminer*). Вкус и аромат этих вин обычно определяются наличием в них терпенов (табл. 5.1). Для производства этих вин используют также такие сорта винограда, как *Frontignan* и некоторые другие мускатные сорта. В результате реализации в Германии обширной программы по виноградарству были разработаны несколько новых сортов винограда «цветочного» типа, наиболее известными представителями которых являются *Muller-Thurgau* и *Kerner*. Вино из винограда этих сортов должно характеризоваться уровнем содержания спирта от низкого до среднего (9–11% об.), высокой кислотностью (более 7,5 г/л в пересчете на винную кислоту), низким значением рН (менее 3,3) и отсутствием вкуса и аромата яблочно-молочной кислоты. Сухими винами обычно называют вина с содержанием остаточного сахара менее 4 г/л (в отдельных случаях — 9 г/л), и с содержанием спирта от 8,5 до 14% об. Следует отметить, что к этой группе относятся и белые вина типа «Совиньон» (*Sauvignon blanc*), производимые в Новой Зеландии.

* В России термины и определения групп вин изложены в ГОСТе Р 52335–2005 (Продукция винодельческая. Термины и определения). — *Примеч. науч. ред.*

Таблица 5.1

Классификация некоторых сортов винограда по содержания монотерпенов. По [50]

Мускатные сорта	Немускатные ароматичные сорта	Сорта, вкус и аромат которых не зависит от монотерпенов	
<i>Canada Muscat</i>	<i>Traminer</i>	<i>Bacchus</i>	<i>Merlot</i>
<i>Muscat of Alexandria</i>	<i>Huxel</i>	<i>Cabernet Sauvignon</i>	<i>Nobling</i>
<i>Muscat a petits grains blancs</i>	<i>Kerner</i>	<i>Carignan</i>	<i>Rkaziteli</i>
<i>Moscato bianco del Piemonte</i>	<i>Morio Muskat</i>	<i>Chardonnay</i>	<i>Rulaender</i>
<i>Muscat Hamburg</i>	<i>Muller Thurgau</i>	<i>Chasselas</i>	<i>Sauvignon Blanc</i>
<i>Muscat</i>	<i>Riesling</i>	<i>Chenin Blanc</i>	<i>Semillon</i>
<i>Ottone</i>	<i>Scheurebe</i>	<i>Cinsault</i>	<i>Shiraz</i>
<i>Italia</i>	<i>Schoenburger</i>	<i>Clairette</i>	<i>Sultana</i>
	<i>Siegerrebe</i>	<i>Dattier de Beyrouth</i>	<i>Terret</i>
	<i>Sylvaner</i>	<i>Doradillo</i>	<i>Trebbiano</i>
	<i>Wuerzer</i>	<i>Forta</i>	<i>Verdelho</i>
		<i>Grenache</i>	<i>Viognier</i>

Полусухие белые вина из ароматичных сортов винограда с цветочными и плодовыми тонами

Этот вид вин ведет свое происхождение от немецких сладких белых вин, особенно мозельских. Для описания таких вин, которые после брожения содержат 10–30 г/л остаточного сахара, до сих пор применяются понятия «*Spaetlese*», «*Auslese*» («позднего сбора», «выборочного сбора»). Эти вина должны быть свежими, с хорошим кислотным балансом.

Сухие белые марочные вина

Классическими винами, от которых ведет свое происхождение эта группа, являются бургундские белые вина «Гран крю» (*Grand Cru*), приготовленные из винограда сорта *Chardonnay*. У этих вин несколько выше содержание спирта (13–14% об.), ниже титруемая кислотность (6–7 г/л в пересчете на винную кислоту) и выше, чем у описанных ранее, значение рН (< 3,5). Вина этого типа обладают несколькими тонами выдержки в дубовых бочках, а также «маслянистыми» свойствами, приобретаемыми при яблочно-молочном брожения. В Америке для подобных вин предпочитают сорт винограда *Chardonnay*, тогда как виноделы других стран с успехом работают с сортами *Semillon*, *Sauvignon Blanc* или разнообразными смесями этих трех сортов. Урожай винограда собирают позже обычного, а в ходе брожения или в постферментационный период обеспечивают тот или иной контакт с дубовой древесиной.

Сладкие белые вина

Этот вид вин характеризуется содержанием остаточного сахара выше 30 г/л, кислотностью порядка 8–10 г/л и значением рН 3,3–3,7. Эти вина можно разделить на две основные группы:

- а) произведенные с помощью *Botrytis cinerea*;
- б) произведенные с помощью других способов концентрирования сахаров.

Наиболее сложными являются сладкие белые вина, произведенные с помощью *Botrytis*, — их примерами могут служить немецкое «Трокенберенауслезе» (*Trocken-*

beerenauslese) и французское «Сотерн» (*Sauternes*). Для немецких вин обычно характерны низкое содержание спирта (9–12% об.) и высокое содержание остаточного сахара (120–150 г/л). Французское вино «Сотерн» по сравнению с немецкими винами содержит больше алкоголя (около 14% об.), а уровень остаточного сахара в них составляет 65–100 г/л; они также обладают выраженным вкусом и ароматом бочковой выдержки (табл. 5.2). Для приготовления этих вин используются такие сорта винограда, как *Riesling*, *Semillon*, *Sauvignon Blanc* и *Muscadelle*, но брожение с помощью *Botrytis* стирает особенности того или иного сорта, и нужный результат может быть достигнут с любым сортом винограда. Тем не менее следует помнить, что разные сорта винограда реагируют на присутствие *Botrytis* по-разному, что отражается на характере полученного вина.

Таблица 5.2

**Состав сладких белых столовых вин.
По данным фирмы S. Smith and Sons (Yalumba Wines)**

Вино	Страна происхождения	Содержание остаточного сахара, г/л	Содержание глицерина, г/л	Содержание спирта, г/л	pH	Содержание винной кислоты, г/л	Общее содержание SO ₂ , мг/л
1975 <i>Ch d'Yquem</i>	Франция	100,9	20,2	14,1	3,50	7,6	244
1976 <i>Joh Jos Prum Bee-renaulesle</i>	Германия	121,7	11,1	6,8	3,28	7,1	318
1975 <i>Ch Rieussec</i>	Франция	77,9	14,7	14,1	3,48	7,3	334
1976 <i>Heitzand Knod Bee-renaulesle</i>	Германия	85,0	21,5	9,3	3,37	7,3	258
1978 <i>Nederbury Edelcure</i>	ЮАР	173,5	12,5	10,9	3,86	8,6	106
1982 <i>DeBortoli Botrytis Semillon</i>	Австралия	148	9,8	11,5	3,61	8,4	—
1983 <i>Primo Estate Riesling</i>	Австралия	150	20,1	10,6	2,89	11,6	—

Сладкие белые вина, производимые с помощью других способов концентрирования сахаров, обычно получают из мускатных сортов винограда или добавляют к ним какое-то количество сока из мускатных сортов винограда (например, *Muscat Gordo Blanco* или *Muscat of Alexandra*). Такие вина для сохранения остаточного сахара производят методом прерывания брожения, путем смешивания с концентрированным виноградным соком, или из частично подсушенного на лозе или земле винограда.

Селекция сортов винограда для виноделия

Хотя существует много сортов винограда, пригодных для приготовления разных видов вин [2, 9, 14], было приложено немало усилий, чтобы в рамках того или иного сорта получить виноматериалы улучшенного качества. Клональная селекция позволила увеличить урожайность винограда и состав ягод по сахару, кислотности и значению рН. Что касается качества вина, важно понимать, как все это влияет на его вкус и аромат. Так, в сортах винограда *Traminer*, селекционированных в Германии, и в *Chardonnay*, выведенных в Италии, отмечены разные уровни содержания отдельных вкусо-ароматических соединений [46]. При селекции следует учитывать как урожайность данного сорта, так и вкусо-ароматические характеристики — если сорта не отличаются по вкусо-ароматическим свойствам, то селекционируют сорта с наиболее высокой урожайностью. В работе [13] приведены различия в составе и урожайности отдельных разновидностей южно-австралийского сорта *Sauvignon Blanc*, которые не дают существенных отличий в качестве вина. Одной из целей селекции является отбор болезнестойких видов, причем для получения вина наилучшего качества следует начинать с работы с лучшим с генетической точки зрения материалом.

Виноградники и урожаи

Виноградники

Одним из недостатков американского виноградарства является его узкая специализация, хотя и приведшая к быстрому прогрессу в области виноградарства и энологии, но нарушившая важные взаимосвязи между виноградарством и виноделием. Для достижения наилучших результатов винодел должен разбираться в виноградарстве и иметь возможность влиять на него. Только так он сможет получать виноград, по качеству необходимый для получения нужного вина.

Все чаще виноделам приходится готовить вина разных типов с учетом требований того или иного сегмента винного рынка. Особенно важно уметь оценивать и отбирать соответствующие сорта винограда для изготовления вин класса «суперпремиум». Хотя качество конечного продукта определяется во многом урожаем того или иного года, большое влияние на его вкус и аромат оказывают также особенности лозы и, в частности, — сила и продолжительность воздействия на ягоды солнечных лучей.

Урожай

Оптимальное время для сбора урожая определяется в зависимости от типа будущего вина. Для ароматичных вин определяющими критериями являются среднее содержание спирта, выраженный вкус и аромат с кисловатым послевкусием и отсутствие вяжущих фенольных соединений. Для марочных вин желательны более высокое содержание спирта, сильно выраженный вкус и аромат, присущий данному сорту, а также букет, что подразумевает необходимость более позднего сбора урожая, когда ягоды достигнут зрелости.

Чтобы собрать виноград на нужной стадии зрелости, специалисту-энологу необходимо принимать участие в отборе проб и мониторинге виноградника — не секрет, что

результат работы винодела в значительной степени определяется составом и качеством ягод. В идеале следует начинать отбирать пробы ягод за 4–5 недель до сбора урожая — сначала один раз в неделю, а по мере приближения сбора ягод — два раза. Важно отбирать пробы со всей лозы, а не только с внешних гроздей, на которых ягоды обычно более спелые.

Цели виноградаря и винодела чаще всего разные. Первые хотят собирать урожай как можно раньше во избежание ущерба от птиц, болезней или уменьшения массы ягод, в связи с чем они сознательно отбирают пробы из более зрелых ягод. Отбор проб ягод проводится обычно со всех лоз виноградника с учетом их топографии и различий в почве. С гектара виноградника обычно отбирают пробу в 100 ягод, по 2–3 ягоды с лозы. Для приготовления пробного сока и его анализа на содержание сахара, значения рН, титруемой кислотности и вкусо-ароматических свойств необходимо около 300 ягод [19]. Пробы ягод следует хранить в прохладном месте; они должны быть неповрежденными во избежание окисления и последующего изменения вкусо-ароматических свойств. Вполне репрезентативный образец дает взятие в качестве проб целых гроздей (около 30 на гектар) при условии минимизации повреждения ягод. При этом отмечается, что ягоды с разных лоз различаются между собой больше, чем ягоды с одной лозы.

Охлажденные ягоды из пробы давят с добавлением 80 мг/л SO_2 и 60 мг/л аскорбиновой кислоты. Для ускорения осветления сока добавляют пектолитические ферменты, причем в количестве, примерно вдвое превышающем обычное (0,03 г/л). Полученный пробный сок оставляют на ночь в холодильнике в герметичном контейнере (например, в закрытом мерном стакане емкостью 250 мл) и на следующий день подвергают анализу.

Здесь очень важна оценка вкуса и аромата, так как винодел обычно не может корректировать вкус и аромат виноградного сусла (хотя в некоторых странах и допускается возможность коррекции содержания сахара и кислотности). В странах с более холодным климатом иногда допускается коррекция содержания сахара в сусле, а в странах с теплым и жарким климатом обычной практикой является корректировка его кислотности. Анализ процесса образования вкусо-ароматических соединений показывает, что максимальный фруктовый аромат совсем не обязательно наблюдается при оптимальном сахарно-кислотном балансе (рис. 5.1). С точки зрения винодела, оптимальные характеристики сусла для производства сухого белого вина — это плотность по Бриксу 21° , кислотность 5,0 г/л и значение рН 3,4. При сборе урожая после достижения $22,8^\circ$ по Бриксу значение рН сока начинает резко возрастать, а титруемая кислотность падает до недопустимо низкого показателя; все эти характеристики можно откорректировать путем добавления кислоты.

Таким образом, каким бы субъективным ни был выбор способа оценки, винодел должен стараться определить изменения вкуса и аромата ягод еще в винограднике с помощью дескриптивных и по возможности количественных методов анализа. Может оказаться полезным добавить в пробу сока еще 40 мг/л SO_2 и оставить ее для сравнения с пробой, которая будет отбираться через неделю. Примеры дескриптивного описания некоторых изменений вкуса и аромата винограда сортов *Chardonnay*, *Sauvignon blanc* и *Riesling* представлены в табл. 5.3.

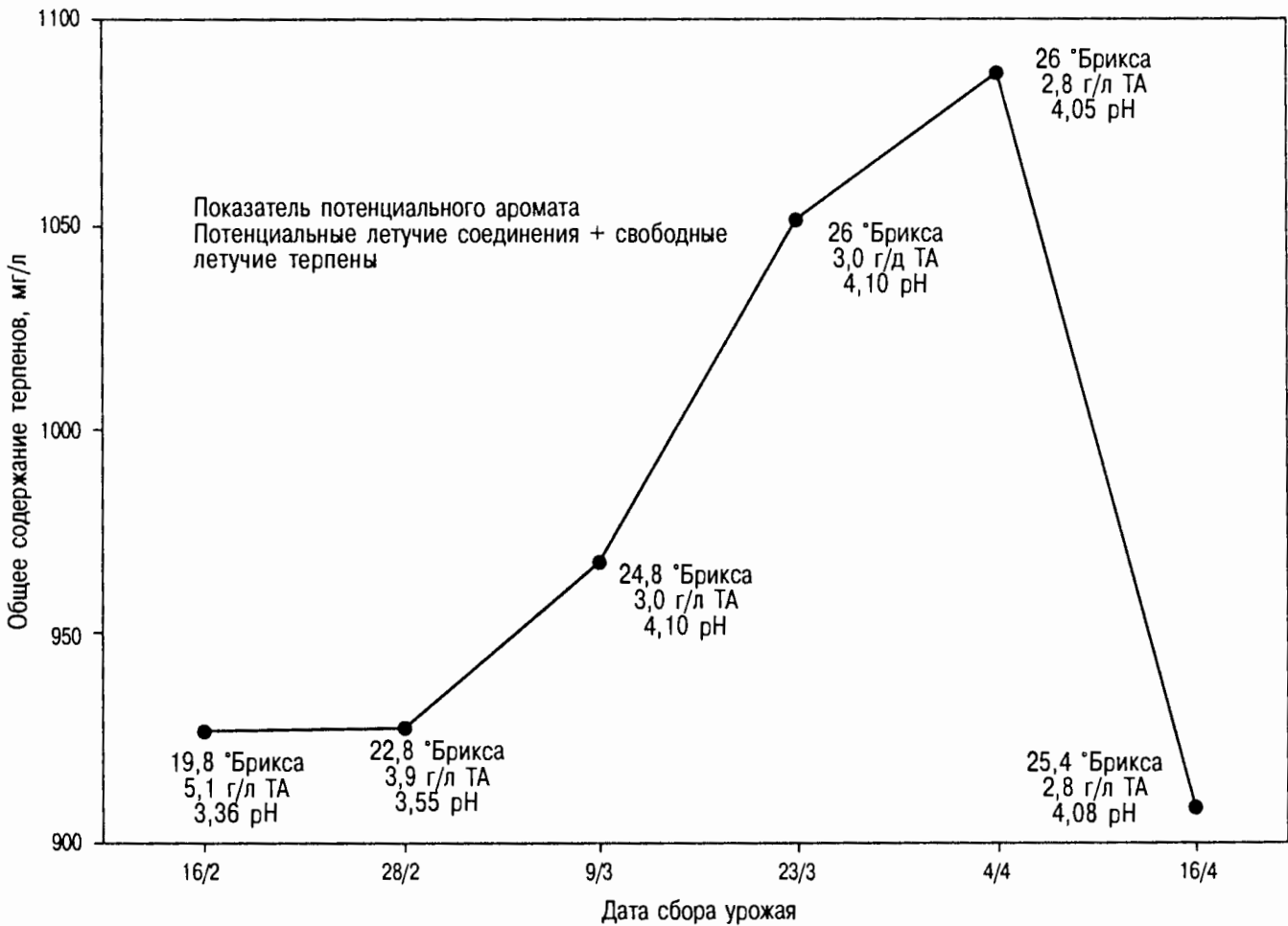
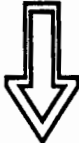


Рис. 5.1. Общее содержание летучих терпенов в вине *Muller Thurgau* по шести вариантам времени сбора винограда (виноградник *Barossa Valley*, Австралия, 1984 г.)

Таблица 5.3

Дескриптивное описание изменений вкусо-ароматических характеристик трех сортов белого винограда по мере их созревания. По [20]

	Рислинг (<i>Riesling</i>)	Совиньон белый (<i>Sauvignon blanc</i>)	Шардонне (<i>Chardonnay</i>)
Созревание ягод	Зеленый (незрелый) виноград	Зеленый (незрелый) виноград	Зеленый (незрелый) виноград
	Зеленый виноград со слегка цветочным ароматом	Слегка травянистый аромат	Огуречный аромат
	Цитрусово-лаймовый аромат	Выраженно травянистый аромат	Аромат ореха кешью
	Широкий цветочный аромат	Перечный аромат (стручкового перца)	Табачный аромат
	Парфюмерно-цветочный аромат	Аромат тропических фруктов	Арбузный аромат
	Травянистый аромат		Аромат зрелых фиников
	Аромат тропических фруктов		
	Мускатный аромат		

Еще одним фактором, влияющим на качество ягод и на принятие решения об их сборе, является наличие плесеней или других микроорганизмов, обуславливающих порчу. В поврежденных ягодах под действием диких дрожжей может начаться брожение, они могут быть инфицированы уксуснокислыми бактериями (*Acetobacter*). При заражении винограда плесенями, особенно *Penicillium* и *Aspergillus*, в вине появляются побочные привкусы и запахи [32]. Для мониторинга состояния ягод разработаны разные методы, в том числе жидкостная хроматография высокого разрешения [25] и метод выявления лакказы по ее колориметрической реакции с синрингальдизином [15]. Лакказа представляет собой очень активный фермент (полифенолоксидазу), продуцируемый в основном плесенью *Botrytis cinerea*. В светлых соках и белом вине она быстро вызывает потемнение.

Определив срок сбора урожая, винодел должен убедиться, что в давяльный пресс ягоды поступят неповрежденными или с минимальными повреждениями. В первую очередь следует контролировать процесс окисления и предотвратить развитие микроорганизмов порчи (риск воздействия этих факторов увеличивается с повышением температуры и из-за механического повреждения ягод). Чтобы не ухудшить качество ягод, следует избегать их контакта с металлом путем применения корзин для сбора ягод с защитным покрытием. Для обеспечения качества ягод рекомендуется собирать виноград в прохладное время суток, до минимума сократить количество перевалочных операций и максимально сократить промежуток между сбором и применением давяльного пресса (табл. 5.4).

Таблица 5.4

Влияние отложенного применения давяльного пресса на характеристики сока из винограда сорта *Colombard*. По [28]

	Температура хранения 11 °С			Температура хранения 22 °С		
	°Брикса	pH	Титруемая кислотность	°Брикса	pH	Титруемая кислотность
Контрольный образец	23,17	3,25	8,9	23,17	3,25	8,9
После хранения в течение ночи	22,77*	3,26	8,0*	22,77*	3,28	8,0*
После хранения в течение 2 сут	22,57*	3,48*	7,4*	22,57*	3,51*	8,1*

* Данные, полученные при обработке, значительно отличаются от контрольных ($P < 0,05$).

В районах с теплым и жарким климатом урожай зачастую собирают ночью с помощью механических уборочных машин, что позволяет обеспечить снижение температуры ягод при доставке их на винзаводы (желательно, чтобы она была ниже 15 °С). Механизированная уборка винограда сортов *Shiraz* и *Cabernet Sauvignon* позволяет экономить соответственно от 149 до 1150 австралийских долларов на гектар [6]. Изучение влияния механизированного сбора винограда на качество вина не выявило существенных различий между качеством ягод, собранных вручную и механически [33, 48]. Дальнейшее добавление SO₂ (100 мг/кг в виде порошка метабисульфита калия) и аскорбиновой кислоты (80 мг/кг) в контейнеры для сбора ягод позволяет регулировать процесс окисления сока [12]. Требуемое количество SO₂ зависит от зрелости ягод, температуры и атмосферных условий (табл. 5.5).

Таблица 5.5

Добавки SO₂ в контейнеры с виноградом

Значение pH ягод	Добавки SO ₂ при разных температурах ягод, мг/кг		
	Низкие (<15 °С)	Умеренные (15–25 °С)	Высокие (>25 °С)
Низкое (< 3,3)	60	70	80
Умеренное (3,3–3,7)	80	90	100
Высокое (> 3,7)	100	110	120

К ягодам с плесенью следует добавлять 150–180 мг диоксида серы на 1 кг. В связи с тем что метабисульфит калия (МБК, *PMS*) содержит примерно 50% свободного SO₂, его добавляемое количество получается путем увеличения вдвое величин, приведенных в таблице.

Для сохранения в вине вкуса свежих ягод при его приготовлении предпринимаются различные противоокислительные меры, хотя используется и намеренное введение кислорода в сусло в давящем прессе [17, 35]. Такое «активное окисление» (известное также как «гипероксигенация») позволяет понизить активность полифенолоксидазы и избавиться от фенольных субстратов, которые полимеризуются и выпадают в осадок (табл. 5.6). Образующиеся в соке бурые продукты окисления (наблюдаемые при длине волны около 420 нм) удаляются во время брожения, и получаемое вино без окисляемых субстратов делается стойким к дальнейшему окислению. Потеря в ходе такой обработки аромата свежих ягод для выдержанных вин с богатым букетом не страшна, но может оказаться дефектом для вин «цветочного» или «фруктового» типа.

Таблица 5.6

Влияние ингибирования окисления сусла на количество фенольных соединений и степень потемнения сока и вина. По [12]

Вид обработки	Общее содержание фенольных соединений в соке (анализ при длине волны 280 нм)	Потемнение (оптическая плотность при длине волны 420 нм)	
		Сок	Вино
Контрольный образец (с допустимым окислением сусла)	1,7 ^a	0,48 ^c	0,08 ^c
Углекислота, 150 г/кг ягод	1,5 ^a	0,44 ^b	0,08 ^c
Добавление SO ₂ в количестве 50 мг/кг ягод	2,9 ^b	0,09 ^a	0,07 ^b
Добавление SO ₂ в количестве 100 мг/кг ягод	3,6 ^c	0,08 ^a	0,06 ^a
Добавление SO ₂ в количестве 100 мг/кг ягод + эриторбата натрия в количестве 50 мг/кг ягод	3,4 ^c	0,08 ^a	0,07 ^b

Примечание. Различия значений, помеченных одинаковыми буквами, статистически не значимы (в пределах 5%).

В давящем прессе все ягоды винограда должны быть отделены от черенков и расщеплены так, чтобы можно было извлечь из них сок. В современных промышленных

прессах черенки удаляются либо до пропуска винограда через настраиваемые валки, либо после. Первый способ более предпочтителен, поскольку в этом случае минимизируется сдавливание валками черенков с высвобождением из них горьких фенольных соединений. Вместе с тем следует точно отрегулировать валки так, чтобы они не дробили косточки. При изготовлении ароматичных вин очень важно свести к минимуму экстрагирование фенольных соединений и окисление суслу.

После измельчения сусло сцеживают и отделяют сок. Если температура ягод намного выше $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, для ее понижения до $5\text{--}10\text{ }^{\circ}\text{C}$ следует использовать встроенный охладитель. Одна из основных целей винодела — максимизация вкуса и аромата. Так как большинство ароматических соединений сосредоточено в области кожицы, их экстрагирование можно увеличить, оставив кожицу в соке на период до 12 ч (рис. 5.2). Нежелательный аспект этой технологии — повышение экстрагирования фенольных соединений. При охлаждении суслу содержание в экстракте фенольных соединений снижается, в связи с чем температура суслу важна для контроля качества. Более полные вина могут дольше находиться в контакте с кожицей, чем легкие изысканные вина из ароматичных сортов винограда. Наименьшее содержание фенольных соединений наблюдается в свободно истекающем из пресса соке — наилучшем по качеству. Для уменьшения содержания фенольных соединений применяется особая технология, заключающаяся в отжиме целых гроздей винограда. Хотя она занимает много времени и дает меньший выход сока, но позволяет обеспечить более высокое его качество. На некоторых винзаводах используют специальные стекатели, куда сусло поступает непосредственно из дробилки.

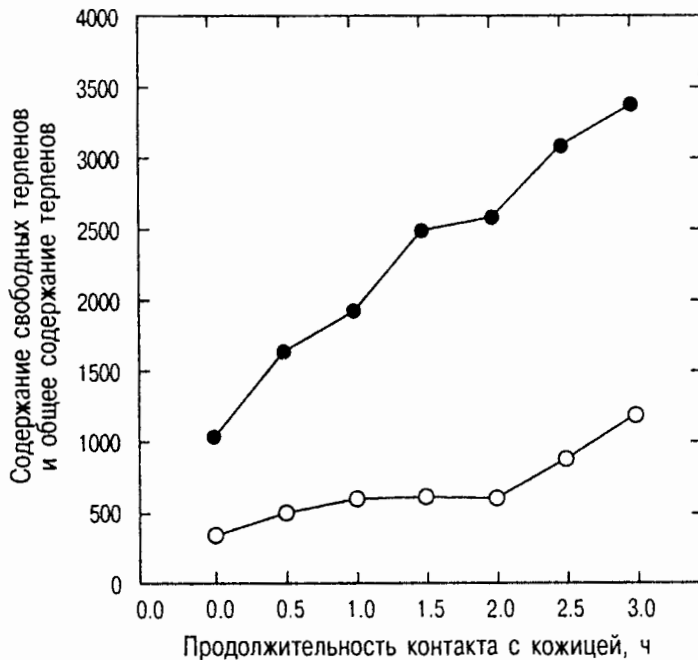


Рис. 5.2. Общее содержание терпенов и содержание летучих терпенов в винограде сорта *Eden Valley Traminer*. По [22].

(11,6 Ве, значение pH 3,2, титруемая кислотность 7,5 г/л, $15\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Обозначения: • — общее содержание летучих терпенов;
 ◦ — содержание свободных летучих терпенов

Выход сока зависит от сорта винограда и обычно составляет 550–650 л/т ягод (при свободном истечении) и 600–750 л/т (при прессовании). Он зависит также от типа пресса и применяемого давления. Сок-самотек и соки, полученные путем прессования, обычно хранят отдельно друг от друга с возможностью их смешивания после сбраживания. Для изготовления вин, предназначенных для перегонки, обычно используют лишь сусло, полученное непрерывным способом с помощью шнекового пресса. В случае использования стекателя при поступлении мезги в шнековый пресс непрерывного действия иногда вносят 100 мг/кг SO_2 .

Предферментационная обработка сусла

Две основные операции, проводимые перед ферментацией, — это улучшение (коррекция) состояния сусла и его осветление для удаления сухих веществ. Коррекция сусла позволяет виноделу начинать брожение при равновесном содержании всех компонентов сусла. В теплых и жарких климатических условиях может понадобиться добавление в сусло кислоты, а в прохладных или холодных условиях — добавление сахара и раскисление сока. Соки с высоким рН и низкой титруемой кислотностью характеризуются «плоским», несбалансированным вкусом, а также меньшей стойкостью к окислению и микробиологической порче. В сусло с низким значением рН (изначальным или понизившимся после коррекции сусла по кислотности) добавляют меньше SO_2 , чем в сусло с высоким рН, что позволяет регулировать состояние нативной микрофлоры и контролировать время начала брожения. Это возможно потому, что рН играет главную роль в определении формы присутствия в сусле SO_2 и, следовательно, его эффективности в ингибировании роста микроорганизмов. Свободный SO_2 присутствует в ионной и молекулярной формах, соотношение которых определяется значением рН (рис. 5.3). Молекулярный SO_2 ядовит для дрожжей, а двуокись серы, присоединенная к ацетальдегиду или к другим карбонильным соединениям, обладает слабыми антимикробными свойствами (см. главу 4). В сок с низким рН (ниже 3,3) без предварительного сульфитирования следует добавить 60–80 мг/л SO_2 , а если рН сусла превышает 3,7, добавляют 100–120 мг/л SO_2 .

Снижение рН сусла перед брожением позволяет получать более прозрачные вина без посторонних запахов, так как дикие дрожжи и бактерии подавляются еще в соке, а действие дрожжевой закваски начинается раньше. Снижение рН сусла ограничивается тем влиянием, которое оказывает на вкус вина добавляемая кислота. На взаимосвязь рН и титруемой кислотности влияют присутствующие в соке катионы, особенно калия и натрия. После измельчения винограда высвобождается калий, и могут образовываться соли винной кислоты (КН-тарtrate и KN_2 -тарtrate). Степень катионного обмена [5] представляет собой частное от деления суммы присутствующих катионов на сумму содержащихся в соке винной и яблочной кислот; это означает, что соки с высоким содержанием калия и/или натрия характеризуются высокими рН и кислотностью, не предоставляя виноделу больших возможностей для коррекции сусла.

В ходе брожения и при проведении после брожения холодной стабилизации некоторая часть винной кислоты выпадает в осадок в виде КН-тартата, в результате чего кислотность понижается. В зависимости от рН данного вина в момент обработки холодом окончательное значение рН будет или выше, или ниже (рис. 5.4). Если говорить о

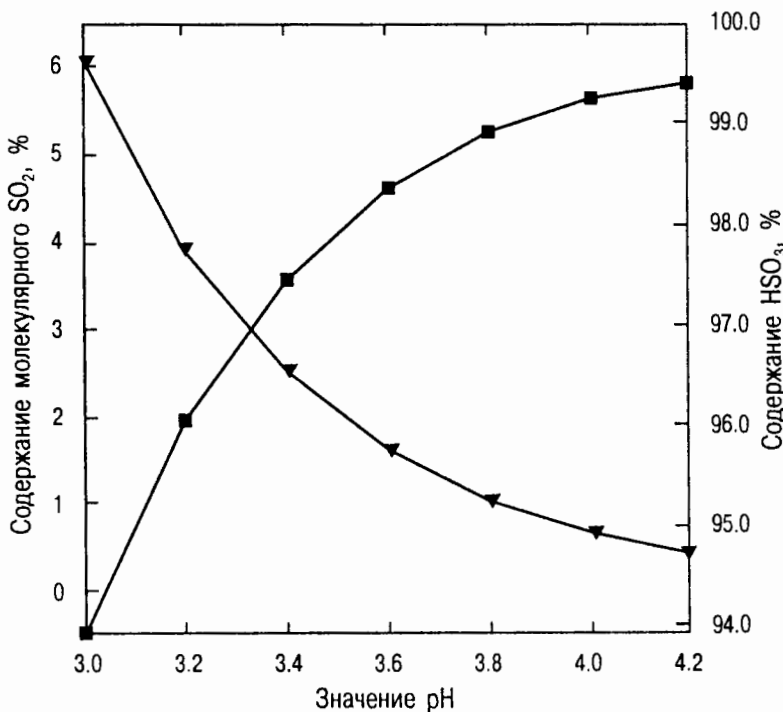
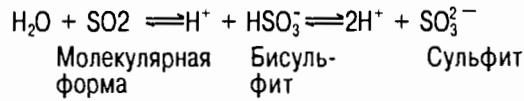
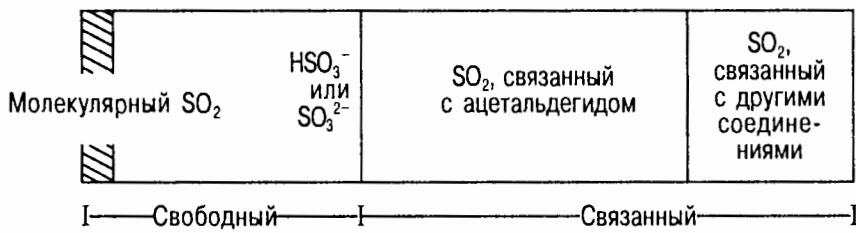


Рис. 5.3. Различные формы SO₂ в вине и влияние значения pH на концентрацию молекулярного SO₂ в водном растворе: ▲ — молекулярный SO₂; ■ — бисульфит. По [27]

снижении pH, то для винодела желательно удерживать его значение до начала холодной стабилизации ниже 3,56.

В случае высококислотного сусла понизить его кислотность можно путем осаждения яблочной и винной кислот или в виде карбоната кальция, или его «двойной соли» [29]. Последний метод применяется к очень высококислотному суслу в холодных климатических условиях, когда необходимо уменьшить содержание как яблочной, так и винной кислот. Применение особых дрожжей *Schizosaccharomyces pombe*, уменьшающих в ходе брожения количество яблочной кислоты, не дало положительных результатов из-за появления побочных вкусов и ароматов [42].

В случае использования ягод, контаминированных плесенью, добиться устранения побочных вкусов и ароматов можно путем очистки бентонитом и (в случаях сильного инфицирования) активированным углем, что позволяет получить более прозрачный продукт. Следует отметить, что применение угля ограничивает фруктовые ароматы,

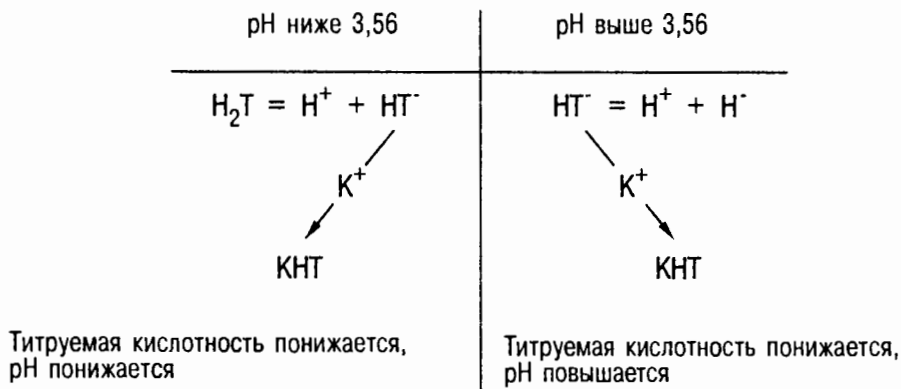
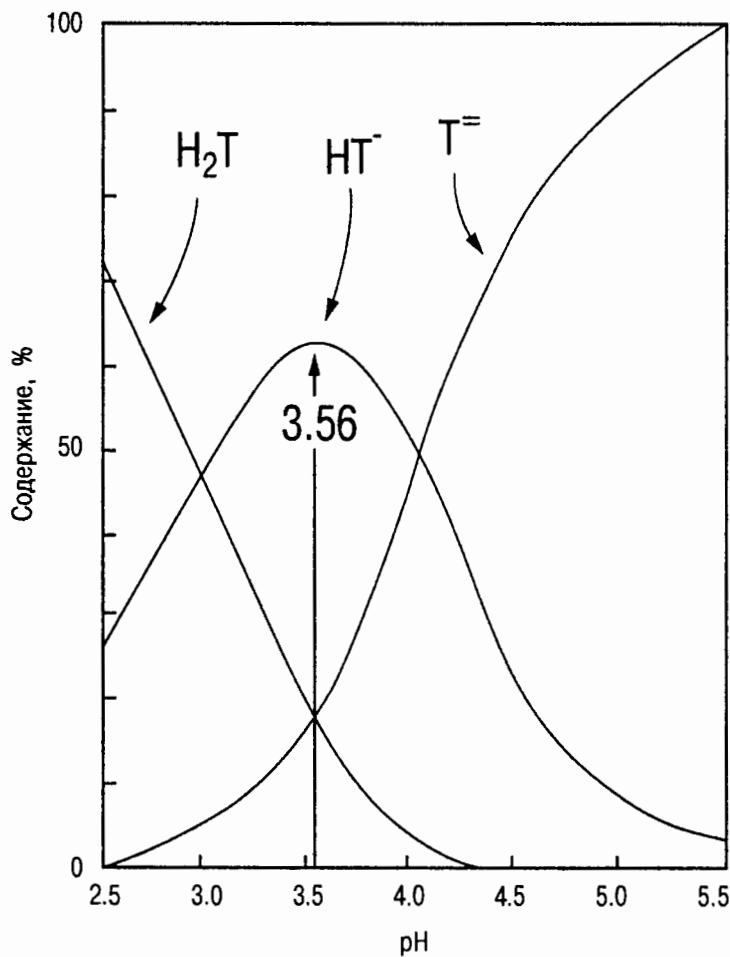


Рис. 5.4. График равновесия по тартрату и между видами тартрата. По [18]

и применять его следует очень осторожно (в количестве 0,5–1,0 г/л в зависимости от степени контаминации плесенью; некоторая «плесневелость» устраняется и самим процессом брожения). Количество вносимых для очистки веществ должно быть установлено по результатам лабораторных анализов. Для снижения содержания фенольных соединений в ароматичных винах к соку прямого отжима, используемому для их изготовления, перед брожением обычно добавляют небольшое количество смеси казеината натрия с ПВПП (поливинилполипирролидоном) — от 20 до 80 ppm. В соки, полученные прессованием, обычно добавляют больше ПВПП (от 200 до 800 ppm), что позволяет удалить избыточные фенольные соединения. Применение смеси казеината

натрия и ПВПП позволяет лучше сохранять фруктовые ароматы, чем использование в том же количестве одного ПВПП.

При приготовлении вин «цветочно-фруктового» стиля важно своевременно удалять сухие вещества (СВ) винограда. Высокое содержание СВ приводит к образованию высших спиртов — изобутанола, «активного» амилового и изоамилового спиртов (соответственно, 2- и 3-метилпентанола) и утрате сложных фруктовых эфиров и ацетата [21, 44]. СВ можно удалить путем холодного отстаивания (под действием естественной силы тяжести) или с помощью механических средств — например, центрифугированием или фильтрованием. При холодном отстаивании сусло в течение примерно 24 ч охлаждают до температуры 5–8 °С. Для осветления сусла можно добавить пектолитические ферменты, но иногда вместо ферментов в качестве осветлителей используют бентонит, желатин или кизельзоль. Как правило, содержание СВ достаточно уменьшить менее чем до 0,5%, хотя некоторые виноделы являются сторонниками брожения полностью осветленного сока. В этом случае без аэробного размножения дрожжей и введения азотсодержащих добавок с инертными минеральными веществами брожение может прекратиться или замедлиться. СВ сока обеспечивают дрожжам наличие мест для почкообразования и высвобождения двуокси углерода и этилового спирта, тем самым не допуская токсичности конечных продуктов обмена веществ. Добавление к таким сокам СВ винограда, диатомита или бентонита приводит к возрастанию интенсивности брожения [16]. Недавние эксперименты по использованию в этих целях растянутых волокон целлюлозы доказали их эффективность для предотвращения остановки брожения, поскольку содержащийся в этих волокнах кислород обеспечивает питательными веществами участки почкообразования. Эта целлюлоза также поглощает выделяемые дрожжами токсины и, следовательно, уменьшает вероятность остановки брожения.

Контроль дрожжей и брожения

Задача винодела — убедиться в быстром начале брожения и его непрерывном продолжении до самого конца (до полной переработки сахаров и обеспечения «сухости» вина). При этом необходимо сохранить виноградный «характер» напитка, обеспечить продуцирование дрожжами сложных эфиров и избежать появления побочных запахов из-за образования сероводорода, меркаптанов, этилацетата или уксусной кислоты.

Эффективный контроль брожения достигается путем выбора соответствующих дрожжевых штаммов с ранним началом брожения. Применяются в основном штаммы таких дрожжей, как *Saccharomyces cerevisiae*, *S. uvarum* или *S. bayanus*, но в последние годы была проделана значительная работа по селекции других дрожжевых штаммов, способных осуществлять подобное брожение [24, 38]. Такие дрожжи должны обладать сильной сбразживающей и флокулирующей способностью, эффективно расщеплять сахара до этилового спирта и не образовывать побочных запахов. Разные штаммы дрожжей характеризуются разным балансом сложных ароматических эфиров, а это означает, что винодел получает возможность выбирать те дрожжи, которые продуцируют сложные эфиры с фруктовым ароматом, и тем самым обогащать аромат вина. Хотя эти сложные ароматические эфиры обычно недолговечны, они придают винам, не подлежащим долгому хранению, свежий фруктовый аромат. При изготовлении марочных вин с

выраженным ароматом лучше использовать более нейтральные дрожжи, которые меньше влияют на вкусовые и ароматические характеристики данного сорта винограда.

Обычно дрожжевые культуры выращивали из чистой культуры дрожжей на сусле-агаре или из сухих дрожжей (сублимационной сушки). При этом в присутствии витаминов (тиамина и пантотената), аминного азота и воздуха происходило 20-кратное увеличение объема дрожжевой массы — до $1,6 \times 10^8$ КОЕ/мл. Все это способствует быстрому размножению клеток и образованию липидов и стерина, появление которых свидетельствует о скором окончании брожения хорошо осветленного сока [31]. В наше время имеется большой выбор активных сухих винных дрожжей, в связи с чем стало ненужным выращивать свою бродильную культуру на сусле-агаре. Одной из проблем при работе с современными дрожжами является высокая скорость мутаций штаммов, что вызывает необходимость постоянно оценивать качество дрожжей и заново отбирать соответствующие штаммы.

При производстве белых вин количество вносимой закваски составляет 3–5% об. Эта активная заквасочная культура в процессе брожения размножается и образует в результате в 1 мл сока 10^6 КОЕ. Сильно осветленные соки, полученные и хранившиеся в анаэробных условиях, зачастую трудно ферментировать до полной «сухости». При этом очень важно правильно подготовить закваску. В анаэробных условиях дрожжи не могут продуцировать стерин, необходимые для их метаболизма и размножения (табл. 5.7), и поэтому важно аэрировать дрожжи на стадии размножения; в этом случае образуется запас стерина, и дрожжи смогут завершить ферментацию. При внесении сухой закваски рекомендуется добавлять обычные дрожжи того же штамма или диаммонийфосфат с волокнами целлюлозы.

Таблица 5.7

Влияние эргостерина, олеаноловой и олеиновой кислот на дрожжевое брожение искусственного виноградного сока после 48 ч. По [41]

	Аэробное брожение		Анаэробное брожение	
	Дрожжи, КОЕ/мл $\times 10^6$	Сброженные сахара	Дрожжи, КОЕ/мл $\times 10^6$	Сброженные сахара
Контрольный образец	124	91	74	59
Эргостерин (86 мг/л)	—	—	67	58
Олеаноловая кислота (100 мг/л)	—	—	90	63
Олеиновая кислота (20 мг/л)	—	—	66	63
Эргостерин + олеиновая кислота	—	—	83	74
Олеаноловая + олеиновая кислота	—	—	197	89

Интенсивность брожения регулируется путем охлаждения сусла (температура поддерживается в пределах 10–15 °С). Задача — поддержание равномерной интенсивности брожения (от 0,74 до 1° Ве/сут) и уменьшение потерь летучих сложных эфиров при высоких температурах брожения. Температура брожения непосредственно влияет на природу высших спиртов, образующихся в ходе брожения. При температурах от 10 до 15 °С образуются «фруктовые» сложные эфиры, а при 20 °С образуются высшие спирты (например, изоамиловый спирт и гексанол) [34].

Добавление бентонита с глинистым монтмориллонитом в ходе брожения (по сравнению с добавкой бентонита после его окончания) облегчает сбраживание сока с низким

содержанием СВ, обеспечивает быстрое осветление в конце брожения и стабильность белков [11]. Для обеспечения стабильности белков следует соблюдать осторожность при добавлении бентонита — его следует вносить в течение первой половины брожения. Добавление бентонита в самом начале брожения приводит к задержке начала ферментации из-за флокуляции дрожжей. При более позднем внесении для обеспечения стабильности белков его приходится добавлять больше, что может привести к преждевременному прекращению брожения. Для определения точного количества вносимого бентонита следует провести лабораторные испытания. Так как образующиеся во время брожения спирты денатурируют и осаждают некоторые белки, то испытания на соке могут привести к чрезмерному осветлению вина. Для достижения стабильности белков при осветлении сока бентонитом в ходе брожения его требуется меньше, чем при добавлении бентонита сразу же после окончания брожения. Такой способ достижения стабильности белков применяется при порционной технологии производства вина с тем дополнительным преимуществом, что после брожения не требуются дополнительные операции и уменьшается возможность его окисления.

При смешивании вин разного состава стабилизация белков проводится после смешивания, так как изменение рН вина может дестабилизировать некоторые ранее стабильные белковые фракции. Было показано, что с увеличением срока хранения вина количество бентонита, требуемое для стабилизации белков, уменьшается [49]. Таким образом, если вино приходится некоторое время хранить (как, например, *Chardonnay* в бочках), осветление его в конце дображивания, скорее всего, приведет к уменьшению количества требуемого бентонита. Содержащиеся в древесине дубильные вещества также способствуют осаждению нестабильных белков.

Контроль (мониторинг) процесса брожения заключается в ежедневных замерах содержания сахаров и температуры. Кроме того, вина следует дегустировать на предмет выявления нежелательных вкусов и ароматов. В сусле с низким содержанием свободного аминного азота в ходе брожения из-за протеолитической активности дрожжей, которым для размножения необходим источник азота, может продуцироваться сероводород, и в результате происходит расщепление серосодержащих аминокислот [47]. В таких случаях обнаружения сероводорода рекомендуется внести в самом начале брожения 200 мг/л диаммонийфосфата и еще 100 мг/л — в ходе брожения. Добавки диаммонийфосфата эффективны только в ходе брожения. Если сероводород обнаруживается и в конце брожения, то перед помещением вина на хранение для утилизации сернистой меди рекомендуются обработка его SO_2 и умеренное аэрирование. В вине без подобной обработки под действием сероводорода будут продуцироваться более стабильные этил- или диэтилмеркаптаны, которые характеризуются более низким ароматическим порогом и которые, следовательно, легче обнаружить (эти меркаптаны имеют луковый или чесночный запах).

Виноделу важно уметь определять, что именно присутствует в вине — сероводород или этилмеркаптан, поскольку при аэрировании сероводород удаляется, а этилмеркаптан переходит в более стабильный полимеркаптан (диэтилмеркаптан).

Для определения присутствующих сульфидов следует провести лабораторные анализы. Сульфат кадмия удаляет только сероводород, а сернистая медь — и сероводород, и этилмеркаптан. Таким образом, протестировав необработанный образец, винодел может определить, какой именно сульфид присутствует в данном вине. Если после обработки сульфатом кадмия и сернистой медью сернистый запах исчезает, то это

означает, что он обуславливался сероводородом. Если этот запах удаляется только сернокислой медью, его причиной был этилмеркаптан, а если после обработки ею он не исчезает, то причина заключается в диэтилмеркаптани. Лабораторные образцы можно анализировать только по запаху, так как содержащийся в них кадмий при употреблении внутрь ядовит. Лабораторные анализы следует проводить и для определения необходимого количества меди, так как при содержании более 0,5 мг/л медь может вызвать в дальнейшем проблемы со стабильностью и образование белого налета. Обработка вина сернокислой медью (0,2–0,5 мг/л) позволяет удалить сероводород и этилмеркаптан, однако двойные сульфидные связи диэтилмеркаптана расщепляются лишь с помощью добавления аскорбиновой кислоты (перед обработкой медью, 50 мг/л).

Источником сероводорода в винограде могут служить остатки пестицидов, которыми опыляли виноградники, в частности, сера, используемая для борьбы с виноградной плесенью. Присутствие в сусле элементарной серы в количестве, обычно обнаруживаемом на винограде, составляет до 3,4 мг/л, и оно не влияет существенным образом на продуцирование сероводорода [45]. В той же работе показано, что в ходе брожения продуцирование сероводорода характеризуется двумя пиками — между первыми и вторыми сутками брожения и в конце брожения. По способности продуцировать сероводород, являющийся промежуточным продуктом при образовании цистеина и метионина, штаммы дрожжей сильно различаются [10]. Показано, что особенности того или иного штамма дрожжей влияют только на первый пик продуцирования сероводорода, а второй пик, который обычно и приводит к наличию в вине остаточного сероводорода, обусловлен, прежде всего, бродильной средой [45].

Высокое содержание СВ в соке приводит также к образованию летучих серосодержащих соединений [26]. Присутствие сероводорода было отмечено в осветленном вине после его перекачки в промытые щелочью танки из нержавеющей стали, прежде содержавшие сброженное с добавлением сульфидов вино. При этом источником серы являлся сульфид марганца, который может образовываться на стенках танка и закрепляться на них в ходе щелочной промывки, после чего он высвобождается в кислую среду перекачиваемого в танк вина. Данную проблему позволяет решить ополаскивание танка лимонной кислотой.

Предпочтительно проводить сбраживание белых вин в закрытых, но вентилируемых резервуарах — от дубовых бочек до крупных танков из нержавеющей стали. Вина «цветочного» или «фруктового» стиля сбраживают в танках из нержавеющей стали, так как выделяющиеся из древесины летучие соединения «забивают» характерные фруктовые ноты таких вин. Тем не менее древесные ноты усиливает комплексный букет марочных вин, которые или сбраживают в деревянных бочках, или в течение некоторого времени дображивают в бочках. Как правило, виноделы считают, что сбраживание в деревянных бочках позволяет наилучшим образом сочетать ароматы ягод и древесины, избежав появления «мыльного» или «травянистого» ароматов, которые иногда возникают при дображивании вина в новых, плохо подготовленных дубовых бочках. Недостатком такого метода является сокращение сроков эксплуатации бочек из-за скопления в их порах дрожжей. Сбраживание в бочках также очень трудоемко, поскольку бочки следует заполнять не полностью, одновременно контролируя большое число процессов брожения вместо контроля одного или двух танков. По мере приближения к окончанию брожения бочки заполняют вином полностью.

Дубовые бочки должны находиться в помещении с регулируемой температурой или в холодном погребе. Так как дерево является хорошим изолятором, контролировать температуру вина в них довольно сложно. При начале замедления брожения температуру повышают до 15–18 °С, благодаря чему облегчается завершение брожения. На этой стадии емкость следует заполнить полностью, минимизировав воздушный зазор, а все емкости объемом менее 20 000 л должны быть оснащены воздушным клапаном для удаления двуокиси углерода и предотвращения попадания воздуха. При совпадении двух последующих показаний гидрометров необходимо провести анализ вина на количество редуцирующих сахаров. Вино признается сухим, если содержание редуцирующих сахаров составляет не более 4 г/л.

Постферментационная обработка

Когда сухое прозрачное вино декантируют в целях удаления осадка в танк, продутый углекислым газом, то перед тем, как перекачивать вино, все трубопроводы должны быть продуты инертным газом. Для обеспечения содержания свободного SO_2 в 20–25 мг/л, предотвращающего окисление, следует добавить 40–50 мг/л двуокиси серы. При приготовлении вин мягкого фруктового стиля на каждом технологическом этапе добавляют по 30 мг/л аскорбиновой кислоты, служащей дополнительным анти-оксидантом; SO_2 связывает кислород довольно медленно, а аскорбиновая кислота — быстро. Форма присутствия SO_2 в вине зависит от значения рН вина (рис. 5.3). При низких значениях рН диссоциация направлена на молекулярный SO_2 , более химически активный и обладающий высокой антимикробной активностью; поэтому для обеспечения содержания свободного SO_2 в 20 мг/л необходимо добавлять меньше SO_2 , чем в вина с более высоким рН.

Одной из причин быстрой переливки вина после окончания брожения является стремление избежать образования сероводорода в результате расщепления дрожжевых клеток, скопившихся на дне танка. В результате такого автолиза высвобождаются серосодержащие аминокислоты, и под воздействием благоприятных для реакций восстановления условий на дне танка может образовываться сероводород. В крупных танках вино можно хранить вместе с дрожжами до двух недель, но при этом необходимо следить за образованием сероводорода, и в случае его обнаружения вино следует сразу же процеживать. Для сравнения: при производстве марочных вин с полным букетом автолиз дрожжей в ходе брожения в бочках зачастую рассматривают как дополнительный фактор получения более сложного букета вина. Такие вина можно выдерживать вместе с дрожжами до 12 мес. без образования сероводорода. Ограниченный объем бочки и способ отложения дрожжей на ее стенках приводят к тому, что в любой точке бочки слой дрожжевого осадка невелик. Все это, а также регулярное переворачивание бочки раз в неделю в течение 4 мес. предотвращают появление сероводородного запаха.

Поскольку при изготовлении вин с дображиванием в бочках в конце брожения SO_2 не добавляют, зачастую при продолжительном контакте вина с дрожжами наблюдается вторичное яблочно-молочное (бактериальное) брожение (ЯМБ). Иногда практикуют добавление в такое вино после окончания первичного брожения закваски из активных яблочно-молочнокислых бактерий. В настоящее время промышленно

производятся сухие закваски (сублимационной сушки) разных штаммов яблочно-молочных бактерий; до внесения их выращивают в стерильном разбавленном виноградном соке [23]. Процесс яблочно-молочного брожения можно контролировать с помощью хроматографического анализа, позволяющего следить за исчезновением яблочной кислоты и увеличением числа очагов из молочной и янтарной кислоты [19]. Более точно измерить количество яблочной кислоты можно с помощью ферментативного анализа или жидкостной хроматографии высокого разрешения [1]. Типичные вина типа *Chardonnay* представляют собой смесь, до 40% состоящую из вина, подвергшегося яблочно-молочному брожению; доля вина, прошедшего ЯМБ, зависит от желаемого присутствия в вине маслянистого привкуса диацетила.

В холодных климатических условиях для придания вину более приятного вкуса зачастую требуется проведение раскисления с помощью ЯМБ. После достижения желаемых яблочно-молочных свойств для подавления дальнейшей активности яблочно-молочных бактерий в вино добавляют SO_2 . В ходе ЯМБ вино защищено углекислотой, выделяющейся при декарбонизировании яблочной кислоты до молочной. Как только это процесс замедлится, возникает реальная опасность проникновения кислорода в незаполненное пространство емкости, что может привести к окислительному потемнению вина и размножению уксуснокислых бактерий *Acetobacter* в отсутствие SO_2 .

В ходе постферментационной обработки количество свободного SO_2 в вине должно поддерживаться на уровне 20–25 мг/л, а все емкости должны быть заполнены доверху. Хорошим методом уменьшения воздушного зазора стало использование танков с регулируемой вместимостью. Если же вино хранится в заполненных не до конца емкостях, то зазор между поверхностью вина и верхом емкости следует заполнять инертным газом. Чаще всего виноделы применяют для этого CO_2 , так как он тяжелее воздуха и формирует над вином своего рода «газовую подушку». При этом для «тихих», негазированных вин растворение CO_2 нежелательно, в связи с чем при необходимости создания «газовой подушки» на поздних стадиях рекомендуется использовать азот или смесь из 70% азота и 30% CO_2 . Можно также использовать для этого аргон и смесь аргона с CO_2 . Преимущество аргона в том, что он тяжелее воздуха и не растворяется в вине, а недостаток — его высокая цена.

Смешивание вина, если оно необходимо, следует проводить до стабилизации белков и тартратов. Нетермостабильные белки винограда в бутылке способны денатурировать и вызывать образование мути. Такие белки удаляют с помощью бентонита, добавляемого в вино в качестве осветлителя в количестве от 0,2 до 3,0 г/л.

Разработано множество методов определения стабильности белков в пробах вина. При их проведении обычно используют нагревание, сильные кислоты, таннин, сульфат аммония или их сочетание. Наиболее надежным методом представляется нагревание осветленной бентонитом и отфильтрованной пробы при температуре 80 °С в течение 6 ч. После охлаждения до комнатной температуры пробу анализируют против яркого света. Для осветления вина в танке применяют то количество бентонита, при котором проба не мутнеет.

Вина, сброженные в присутствии бентонита, следует проверять на стабильность белков. Белковая муть в вине вызывается не только термолabile белками, но и белково-металлотаннинными комплексами. Не так давно было показано, что на стабильность белков влияют присутствующие в вине фракции полисахаридов, которые могут стать дополнительным средством достижения стабильности белков в белом вине

[49]. У осветления вина (удаления белков) бентонитом два недостатка: во-первых, на дне емкости образуется толстый осадочный слой из нерастворимых сухих веществ и, во-вторых, ослабляются вкус и аромат вина [11, 43].

Стабилизация тартратов представляет собой удаление из вина избыточных КН- и Са-тартратов, которые могут привести к отложению на дне бутылок кристаллического осадка. Хотя этот осадок и безвреден, а вино можно без труда процедить, большинством потребителей наличие осадка воспринимается как дефект. Стандартная процедура стабилизации вина — это его выдерживание охлажденным до температуры чуть выше точки замерзания в течение 7–14 сут. При этом уменьшается растворимость КН- и Са-тартратов, и они выпадают в осадок [3, 4]. Данный процесс можно ускорить, добавив в вино кристаллы КН-тартрата, образующие зародыши для роста кристаллов и тем самым позволяющие избежать начальной фазы кристаллообразования.

При «контактном» способе холодной стабилизации в вино добавляют большое количество битартрата калия (4–6 г/л), что помогает стабилизировать вино в течение 60–90 мин [39]. Вино фильтруют охлажденным, чтобы можно было отфильтровать кристаллы тартрата, находящиеся во взвешенном состоянии. При работе с охлажденным вином следует избегать насыщения вина кислородом, поскольку при низких температурах кислород хорошо растворим. Все трубопроводы должны быть продуты инертным газом, а соединительная арматура проверена. К другим способам стабилизации тартратов относятся ионный обмен (для удаления ионов калия), электродиализ [36], обратный осмос и внесение ингибиторов роста кристаллов (метавинной кислоты и карбоксиметилцеллюлозы).

Анализы на «холодную стабильность» варьируют от исследования концентрации, по которой определяется потенциальная растворимость [4] до выдержки пробы вина при температуре $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 7 сут с последующим наблюдением за образовавшимися кристаллами. Один из наиболее простых и надежных методов анализа — это контроль проводимости пробы вина после добавления в нее 1 г/л КН-тартрата. Изменение проводимости более чем на 5% свидетельствует о нестабильности вина и необходимости проведения дальнейшей холодной стабилизации.

Еще одна проблема, которой виноделы вынуждены уделять особое внимание, — это окислительная стабильность. Белые вина особенно чувствительны к окислению, поскольку в них мало фенольных соединений, и окисление становится быстро заметным на фоне общего светлого цвета вина. Для увеличения сроков годности вина необходимо убедиться, что в розлитом в бутылки вине не происходит нежелательных окислительных изменений. В пользу обработки сула кислородом (см. главу 3) говорит то, что фенольные соединения, подверженные окислительному потемнению, выпадают в осадок раньше, и, следовательно, в ходе постферментационной обработки вина они уже не могут вступать в реакции окислительного потемнения.

Из вина необходимо удалить растворенный кислород или уменьшить его содержание до значений менее 0,5 ppm путем введения перед розливом азота. Вина со стойкой склонностью к потемнению можно обрабатывать веществами, удаляющими фенольные соединения, — например, ПВПП. Тем не менее следует заметить, что такие вещества зачастую сказываются на вкусо-ароматических характеристиках вина. Менее сильным осветлителем, также способным удалять избыточное потемнение, является казеин (фракция молочного белка, денатурирующая и флокулирующая в кислой среде вина). Хлопья казеина вместе с темным фенольным пигментом выпадают в осадок, который можно удалить путем фильтрации.

Осветление белых вин проводят бентонитом или желатином с кизельзолом (коллоидной взвесью кизельгура в воде). Последний способ позволяет получить в вине хлопья *in situ*, захватывающие при осаждении на дно взвешенные частицы. Механическое осветление проводят центрифугированием или фильтрованием. Большинство вин перед розливом в бутылки в той или иной степени нуждается в фильтрации. Для сухих вин, обработанных соответствующими осветлителями, проводится грубое фильтрование (удаляются взвешенные частицы размером до 5 мкм), но некоторые вина могут потребовать трехкратного фильтрования с мембранным фильтрованием в конце (размер удаляемых частиц — 0,45–1,2 мкм), позволяющим удалить бактерии и дрожжи. Мембранное фильтрование особенно важно для вин, содержащих остаточные сахара, так как позволяет убедиться, что в бутылках не начнется повторное брожение. При окончательной обработке и розливе вина необходимо минимизировать контакт вина с воздухом, а содержание в вине свободного SO_2 должно составлять 25–30 мг/л. Для минимизации окисления вина кислородом в ходе розлива бутылки предварительно следует продуть инертным газом.

Полусухие белые столовые вина производят примерно так же, как было описано выше, за исключением того, что в готовом вине присутствуют сбраживаемые сахара, и, следовательно, необходимо предпринимать дополнительные меры для предотвращения повторного брожения. Наилучший способ достижения нужного уровня остаточных сахаров — это прерывание брожения с помощью охлаждения и стерильное фильтрование вина при достижении нужного уровня сахара. Альтернативой могут служить смешивание сухого вина с концентрированным виноградным соком (60° по Бриксу) или с пресервом виноградного сока (20–25° по Бриксу). Сок либо подвергают стерильному фильтрованию и хранят в азотной среде (при этом ионный обмен сводит рН к 2,5, а содержание свободного SO_2 составляет 65 мг/л), либо в ходе ионного обмена доводят до 3,0, а общее содержание добавленного SO_2 составляет 1500 мг/л. Такой высокосульфитированный сок перед использованием десульфитируют по технологии Бримстоуна (*Brimstone*) [37]. Последние два метода хранения приводят к существенной потере вкуса и аромата.

Сладкие белые столовые вина производят из винограда с высоким содержанием сахара. Необходимая концентрация сахара в винограде достигается путем инфицирования его плесенью *Botrytis cinerea*, дегидратации ягод на лозе или в чанах после сбора урожая и последующего их замораживания. Вина из инфицированного *Botrytis* винограда характеризуются наиболее сложным и сбалансированным букетом, поскольку *Botrytis* метаболизируют некоторые органические кислоты. Так как из-за повышения проницаемости эпидермальных клеток кожицы мякоть винограда становится более концентрированной, окончательное содержание органических кислот остается примерно таким же, как и до инфицирования ягод *Botrytis* [41]. Простое высушивание ягод для их дегидратации приводит к повышению концентрации и сахара, и кислот, так что получаемое сусло характеризуется высокими кислотностью и содержанием сахара.

Сбраживать сусло после «ботритизации» ягод довольно сложно из-за высокого содержания сахара (35° по Бриксу) и низкого — азота, а также из-за присутствия ингибитора роста дрожжей, продуцируемого *Botrytis*. Виноград обезвожен, и экстрагировать сок трудно. Облегчить экстрагирование сока можно, выдержав сусло в контакте с

кожицей в течение 24 ч, но при этом повышается и экстрагирование β -глюкана — полисахарида, затрудняющего фильтрование вина. В «ботритизованном» сусле очень активна лакказа, и для подавления ее активности обычно добавляют 150 мг/л SO_2 . Так как в таких винах SO_2 быстро связывается благодаря продуцированию этой плесенью карбонильных соединений, то для уменьшения содержания пировиноградной кислоты, образующейся в ходе брожения, рекомендуется добавлять тиамин (0,5 мг/л). Это позволяет снизить общую связывающую способность сульфита. Рекомендуется также добавлять диаммонийфосфат (200 мг/л) и применять особые штаммы дрожжей, которые справляются с высоким осмотическим давлением и продуцируют мало летучих кислот [7]. Так как в «ботритизованном» сусле брожение этих дрожжей осуществляется в условиях высокого стресса, подобные вина обычно характеризуются большим содержанием летучих кислот, которое иногда достигает 1,5 г/л, но это тем не менее свойственно таким винам.

После достижения желаемого содержания спирта вино осветляют и добавляют SO_2 до достижения содержания свободного SO_2 25 мг/л. Такие вина обычно достаточно стабильны и не склонны к повторному брожению. Этого, однако, нельзя сказать о винах из частично высушенного винограда [30]. Вина, изготовленные из таких ягод, требуют прерывания брожения при достижении соответствующего содержания спирта, осветления, холодной стабилизации и стерильного фильтрования с розливом в бутылки (применяя или не применяя добавление таких ингибиторов роста дрожжей, как сорбиновая кислота или диметилпироксикарбонат).

Литература

1. *Amerine, M.A. and Ough, C.S.* Methods for Analysis of Musts and Wines. — NY: Wiley, 1980.
2. *Antcliff, A.J.* Major Wine Grape Varieties in Australia. — CSIRO, 1979.
3. *Berg, H.W., Akiyoshi, M.* The utility of potassium bitartrate concentration product value in wine processing // *Am. J. Enol. Vitic.*, 1971, 22, 127–134.
4. *Berg, H.W., Keefer, R.M.* Analytical determination of tartrate stability in wine. I. Potassium bitartrate // *Am. J. Enol. Vitic.*, 1958, 9, 180–193.
5. *Boulton, R.* The general relationship between potassium, sodium and pH in grape juice and wine // *Am. J. Enol. Vitic.*, 1980, 31, 182–186.
6. *Cook, V., Simes, T.* It can pay to mechanise your vineyard // *Aust. Grapegrower and Winemaker*, 1985, 256, 74–78.
7. *Creed, D.J., Ewart, A.J.W., Sitters, J.H.* Yeast strains for botrytised wines // *Proc. 2nd Int. Cool Climate Viticulture and Oenology Symposium, Auckland, New Zealand / Smart, R.E. et al. (eds)*, 1988, 324–327.
8. *Day, R.F.* Juice preparation procedures // *Grape Quality Assessment from Vineyard to Juice Preparation / Lee, T.H. (ed.)*; *Aust. Soc. Vitic. Oen.*, Adelaide, 1981, 57–66.
9. *Dry, P.R., Gregory, G.R.* Grapevine Varieties // *Viticulture, — Vol. I, Resources in Australia / Coombe, B.G., Dry, P.R. (eds)*. — Winetitles, Australia, 1988.
10. *Eschenbruch, R.* Sulphide and sulfite formation during winemaking—a review // *Am. J. Enol. Vitic.*, 1974, 25, 157–167.
11. *Ewart, A.J.W., Phipps, G.J., Hand, P.G.* Bentonite additions to wine: before, during or after fermentation // *Aust. Grapegrower and Winemaker*, 1980, 196, 46–47, 54.
12. *Ewart, A.J.W., Sitters, J.H., Brien, C.J.* The use of sodium erythorbate in white grape musts // *Aust. N. Z. Wine Ind. J.*, 1987, 59–64.

КРАСНЫЕ ВИНА

Роджер Болтон (*Roger Boulton*)

Стили красных столовых вин

Состав вина определяется свойствами ягод винограда и кумулятивным эффектом химических реакций, происходящих в ходе изготовления вина. «Стиль», «характер» того или иного вина образуется в результате сочетания этого эффекта, сортовых особенностей винограда и степени его зрелости, предферментационной обработки, условий сбраживания, микробиологической активности, продолжительности созревания в бочке и ряда других факторов. Стилей красного вина очень много — от традиционных, с длительным созреванием, до новейших, с ускоренным созреванием. Большинство вин представляет собой своего рода сочетание двух крайних подходов. У некоторых «стилей» преобладает какой-то один или несколько технологических аспектов (например, количество выделяющегося из косточек в ходе брожения танина или выделение дубильных веществ из стенок бочки в ходе созревания вина), влияющие на вкус, цвет или срок созревания вина. У других же «стилей» вин их вкус и аромат зависят от тончайшего взаимодействия огромного числа слабо ощутимых факторов, для чего виноделы особым образом регулируют условия произрастания винограда и производства вина так, чтобы лучше воспринимались вкус и аромат молодого вина.

Важнейшими факторами, определяющими состав вкусо-ароматических компонентов вина, являются местоположение виноградника, выбор сорта винограда и применяемые агротехнические методы, так как именно сезонные погодно-климатические условия определяют фактическое содержание в ягодах необходимых для винодела веществ (особенно при производстве марочных вин). Именно поэтому винодельческая практика направлена, прежде всего, на максимальное экстрагирование и восстановление веществ, содержащихся в том или ином сорте винограда.

С начала 1970-х гг. общепризнанно, что на образование некоторых конкретных отличительных особенностей сорта, в частности, на содержание пиразинов в сорте *Cabernet Sauvignon* (и в родственном ему сорте белого винограда *Sauvignon blanc*) влияют прохладные климатические условия произрастания. Это же относится к таким сортам винограда, как *Merlot*, *Cabernet Franc* и родственным им. Уже доказано, что на характер сортов *Cabernet Sauvignon* и *Sauvignon blanc* существенное влияние оказывают метоксипиразины [6], однако для большинства других широко распространенных в мире сортов красного винограда (например, *Syrah*, *Pinot noir*, *Durif*, *Zinfandel*, *Barbera*, *Carignan*, *Sangiovese*, *Tempranillo*, *Gamay* или *Grenache*) выявить характерное для них соединение до сих пор не удалось.

Что касается наличия в *Cabernet Sauvignon* пиразинов, то некоторые виноделы и ученые считают их присутствие положительным фактором, характерным для данного

сорта и свидетельствующим о том, что виноград выращивался в соответствующих условиях, тогда как другие относят их к дефектам, вызванным неблагоприятными условиями созревания, которых следует избегать. У других сортов винограда характерными, свойственными только им признаками могут быть такие, которые не столь важны органолептически для молодого вина, но являются предшественниками («прекурсорами») вкусо-ароматических соединений, формирующихся по мере созревания вина в бочках или бутылках.

Степень влияния состава ягод винограда на характер вина зависит также от технологии и степени экстрагирования, от химических превращений, происходящих в вине, и условий, в которых они происходят. К таким условиям относятся продолжительность контакта сока, кожицы и косточек до, в ходе и после спиртового брожения, холодная мацерация перед внесением дрожжей и последующая более длительная мацерация, а также иногда применяемая мацерация в присутствии углерода. Влияние условий созревания обусловлено состоянием бочек, возрастом и породой древесины, допустимым временем контакта вина с древесиной и, в меньшей степени, температурой, влажностью и их суточными колебаниями. Начало яблочно-молочного брожения (ЯМБ) и последующее интенсивное образование SO_2 существенно влияют на выраженность в вине тонов, обязанных своему появлению деятельности микроорганизмов. Полимеризация пигментов и особенности окисления готового вина зависят также от особенностей его постферментационной обработки и созревания.

В последние годы наметилась настораживающая тенденция: многие пищащие о вине стали путать аромат дубовой древесины в вине с его качеством; естественной реакцией виноделов стало увеличение производства вин с сильным ароматом дубовой древесины (чтобы их вина ценились выше). Это приводит к преобладанию среди красных вин одного «стиля», угрожая исчезновением огромному числу особых, характерных для тех или иных регионов вин. Именно разнообразие сортов винограда и винодельческих технологий дает нам все богатство марок вин в рамках отдельных их «стилей», о чем не стоит забывать. Точно так же огромный диапазон вкусов и ароматов разных сортов красного винограда дает нам возможность наслаждаться красными винами разных «стилей».

Созревание винограда и его сбор

В некоторых регионах время сбора урожая диктуется соответствующими погодными условиями, а также наличием достаточного количества рабочих рук; в других регионах время сбора ягод определяют по содержанию сахара и, реже, по фенольному составу, цвету, аромату и кислотности ягод.

Сорта винограда различаются своими видовыми особенностями, влияющими на ход созревания ягод в том или ином регионе. Обычно при созревании ягод накопление сахара в них происходит сигмоидально: сначала медленно (в начале созревания), затем быстрее, достигая максимальной скорости при некотором промежуточном содержании сахара, и потом снова медленнее (при достижении окончательного уровня содержания сахара). Образование в кожице ягод винограда фенольных соединений, включая пигменты, начинается после накопления в ягоде некоторого количества сахара, когда клетки мякоти становятся мягче и увеличиваются в размерах (в этот период плодоножка древесневет, и в зарубежной литературе это называют «точкой созревания», *point of*

veraison). Происходит быстрое накопление фенольных соединений, которое при достижении максимума замедляется, а затем начинает постепенно снижаться по мере завершения накопления сахара. В «точке созревания» из-за респираторной активности клеток начинает снижаться содержание в ягодах яблочной кислоты, а количество винно-каменной кислоты в них практически не изменяется. В это время снижение уровня кислотности и утилизация калия ведут к снижению титруемой кислотности и повышению рН. Так как все эти изменения происходят в отдельных ягодах, в сезон сбора урожая и в разное время суток объем ягод меняется, и реальная концентрация указанных соединений может меняться. Объем ягоды пропорционален ее диаметру в кубе, в связи с чем малейшие изменения в диаметре ягод могут привести к довольно существенным изменениям концентрации содержащихся в ягоде веществ.

Формирование присущих данному сорту винограда вкуса и аромата происходит по-разному, в зависимости от сортовых особенностей, различий в составе мякоти и кожицы ягод, а также от климатических условий произрастания. Окончательные вкус и аромат формируются под воздействием многочисленных факторов — условий цветения, количества косточек, размера ягод, а эти факторы обусловлены, в свою очередь, возрастом лозы, условиями произрастания, освещенностью, а также, возможно, температурой корневой системы, степенью орошения и т. п. Модели изменения вкуса и аромата ягод у большинства сортов красного винограда изучены еще недостаточно. Вопрос еще более усложняется из-за существенных различий между лозами в винограднике, между самими виноградниками, в степени выраженности вкусо-ароматических свойств, а также различных мнений специалистов относительно того, что именно определяет характерные особенности того или иного сорта винограда.

Считается, что формирование отличительного вкуса и аромата не зависит от биосинтеза фенольных соединений и пигментов. Эту точку зрения подтверждает наличие темноокрашенных вин и вин с высоким содержанием танина, обладающих слабовыраженным вкусом и ароматом. В регионах, где виноградарство только начинает развиваться, для определения оптимальной степени зрелости ягод остается использовать лишь метод проб и ошибок — в основном по определению содержания в ягодах сахара, как это и делается в большинстве регионов. Определение содержания сахара — это, скорее, простой, легко измеримый индикатор степени зрелости ягоды, а не показатель, жестко «привязанный» к другим, более важным компонентам состава винограда. При таком подходе важно осознавать, что он строится на предположении, что формирование желаемых компонентов вкуса и аромата в ягодах происходит параллельно накоплению в них сахара.

Осознав, что в вино из винограда переходит примерно треть пигментов и танинов, что на вино по-разному влияют кожица, косточки и плодоножка, нетрудно заметить, что количество косточек, объем ягоды и площадь кожицы на единицу ее объема оказывают на формирование вкуса и аромата вина не меньшее влияние, чем содержание танинов и красящих веществ.

Способ сбора красных сортов винограда меньше сказывается на составе ягод, чем методы сбора винограда для производства белого и розового вина. В частном случае проведения углеродной мацерации необходимо, чтобы ягоды поступали на винзавод с виноградника в неповрежденном состоянии, а это значит, что в данном случае неприемлемы механизированные способы сбора и глубокие корзины. Вообще говоря, четких подтверждений, что ягоды, собранные с помощью средств механизации, существенно

меняют характер вина, нет, и поэтому в настоящее время механизированный сбор винограда применяется везде, где это возможно.

Обработка перед брожением

Поставки винограда на винзавод — это первый этап, когда винодел может начать влиять на характер будущего вина. Каждый сорт винограда иногда предполагает свои условия обработки, будь то количество поврежденных ягод или необходимость углеродной мацерации. Если традиционно углеродная мацерация применяется к сортам винограда, выращиваемым в окрестностях Роны (*Pinot noir*, *Gamay*, *Carignan*, *Durif* или *Syrah*), то многие виноделы с различной степенью успеха за пределами Европы применяют ее для обработки винограда *Cabernet Sauvignon*, *Zinfandel* и других сортов.

Широкое распространение получила практика сбора винограда гроздьями, когда после удаления плодоножек грозди давят для получения виноградного сусла, представляющего собой среду для последующего дрожжевого брожения. Затем сусло насосом перекачивают в ферментер. В настоящее время разработан широкий спектр давящего оборудования, производящего сусло с минимальным количеством твердых частиц.

Свежее сусло охлаждают в охладителе; при этом до внесения дрожжей кожицу ягод можно оставить в соке на сутки и более. Поврежденные, инфицированные плесенью ягоды и виноград, собранный механизированным способом, подвергают сульфитированию путем добавления SO_2 до содержания 50–75 мг/л, что ингибирует действие оксидаз и препятствует началу естественного брожения присутствующих в винограде дрожжей. В осветленное и охлажденное сусло для предотвращения роста природных дрожжей и бактерий зачастую вносят 50 мг/л SO_2 , поскольку попытки обойтись без сульфитирования приводят при производстве многих молодых вин к нежелательному размножению бактерий.

Одной из разновидностей данного метода является неполное разминание гроздей, удаление плодоножек и перекачка в ферментер вместе с суслом целых ягод; несколько реже применяют способ, когда в сусле оставляют также часть плодоножек. Целые ягоды могут составлять от 10 до 50%, но обычно их количество составляет 15–20%. Использование плодоножек зависит от их состояния (оно определяется природно-климатическими условиями), и обычно их оставляют не более 50%. Плодоножки вызывают значительное обесцвечивание вина, поскольку поглощают антоцианин, но вместе с тем они способствуют экстрагированию таннина и образованию различных фенольных фракций в дополнение к фенольным соединениям, продуцируемых кожицей и косточками. Сухие одревесневелые плодоножки некоторых сортов винограда придают вину травянистый аромат, хотя в целом считается, что большой ценности они не представляют или даже отрицательно влияют на готовый продукт.

Противоположный подход состоит в использовании углеродной мацерации. В этом случае разминание ягод производится в минимальной степени или вообще не проводится. Вместо этого виноградные грозди помещают в ферментер (на лотках, в корзинах или отдельно, избегая повреждений ягод). Можно также использовать пластиковые контейнеры или большие корзины для винограда с крышкой емкостью 1–2 т, которые облегчают последующее прессование винограда. Ферментер для вытеснения воздуха (и содержащегося в нем

кислорода) заполняют углекислым газом, после чего в ягодах под действием присутствующих в них ферментов начинается метаболизм сахаров и других метаболитов. Этот процесс начинается не сразу — до его начала может пройти несколько дней, а его ход контролируется по интенсивности прохождения пузырьков газа через колбу с раствором сульфита или этилового спирта. Спустя некоторое время (обычно через 3–4 дня) углекислота начинает подавлять активность ферментов, и дыхание клеток прекращается. В этот момент грозди подают под пресс, после которого в отпрессованную жидкость вносят дрожжи и оставляют ее для сбраживания оставшихся сахаров (во многом так же, как и при производстве белого вина). В этом случае получившееся вино будет светлее, с меньшим содержанием фенольных соединений, чем вино, изготовленное традиционным отжимом сока из ягод, и его вкус и аромат будут отличаться от традиционно изготовленного вина. Для такого способа производства требуются не инфицированные плесенью грозди, собранные вручную, а также наличие резервуаров для выдержки гроздей при температуре 20–25 °С в течение нескольких суток.

В некоторых регионах в определенное время года при наличии на ягодах плесени или нехватке у ягод цвета для усиления экстракции из кожицы и инактивации продуцируемых плесенью ферментов применяют нагревание. Такой способ называют «термовинификацией». Кожицу обрабатывают до начала процесса брожения, которое затем проводят без присутствия кожицы и косточек. Гроздья винограда прессуют, сусло перекачивают в резервуар, из которого откачивают фракцию сока, нагревают ее до температуры 45–50 °С, а затем для получения желаемой степени экстракции сок заливают на кожицу по периодической или непрерывной технологии. На степень экстракции влияют температура, продолжительность обработки, время контакта кожицы и сусла, а также ряд других факторов. Как правило, такие соки характеризуются насыщенным цветом, но с учетом содержания танина их легко переэкстрагировать. Часть избыточного цвета теряется в ходе брожения или сразу после его окончания, но существенно более высокое содержание танина остается. Такие вина обычно сбраживают до модификации их состава путем осветления (адсорбции). Применение температур выше 60 °С дает более полную, но, как правило, неприемлемую экстракцию фенольных соединений, хотя подобные условия используются в процессах восстановления цвета.

Контакт сусла, кожицы и косточек

Из общего числа фенольных соединений, содержащихся в кожице и косточках винограда, в вино экстрагируется менее половины. Доля переходящих в вино антоцианов и флавоноидов составляет от 20 до 40% (в зависимости от сорта винограда и местоположения виноградника). В свежем винограде *Cabernet Sauvignon* содержится примерно 1,4 мг/г антоцианов и 4,3 мг/г фенольных соединений, но в вине из этих ягод обнаруживается лишь 27–28% их количества [75]. Аналогичные данные получены и для вина из винограда сорта *Pinot Noir* [59].

Применяемый способ обеспечения контакта кожицы и сусла существенно влияет на интенсивность брожения и менее сильно сказывается на степени экстракции, в связи с чем виноделы должны адаптировать известную технологию и свой опыт к тому или иному сорту винограда. Во всех описанных ниже способах обеспечения контакта

кожицы и сусла имеют свои нюансы, которые виноделам в их стремлении увеличить или нивелировать природные различия в составе ягод разных сортов следует учитывать, но, поскольку точный состав ягод до начала экстрагирования не известен, контроль этого процесса затруднен.

Изучение экстракции пигментов и фенольных соединений в лабораторном масштабе затрудняется отсутствием сходства динамики температурных профилей с промышленным брожением. Хотя ученым об этом было давно известно, количественные данные появились лишь в начале 1990-х гг. [58]. В лабораторных условиях особенно трудно изучать и сравнивать такие факторы, как предшествующее обращение с виноградом, клоновые различия и способы контакта кожицы и сусла, особенно если желательно получить также количественные данные и органолептическую оценку. Суждения о преимуществах и недостатках разных способов обеспечения контакта кожицы и сусла зачастую основаны на теоретических рассуждениях или небольшом количестве эмпирических данных, причем в последних не учитываются сортовые различия, состояние виноградника, климатические условия выращивания винограда и многое другое.

Мацерация, предшествующая сбраживанию

При этом способе кожицу и косточки вымачивают в течение 1–2 сут до начала брожения, что позволяет получить водный экстракт без воздействия этилового спирта на клетки винограда. Для замедления начала естественного брожения сусло обычно охлаждают до температуры 15–25 °С, а для повышения экстракции один или два раза в день сусло перекачивают. Через 24 ч получается сок насыщенного цвета, но кожицу оставляют в соке и вносят дрожжи. Обычно брожение идет медленно до тех пор, пока температура через дня два не повысится до 25 °С и выше. Хотя такая технология практикуется на многих винзаводах, научных данных относительно сравнения полученных этим способом молодых и марочных вин с винами, произведенными по традиционной технологии, очень мало. Иногда такую технологию называют «холодной мацерацией» или «холодным замачиванием». Был проведен целый ряд исследований по поводу влияния такого экстрагирования на цвет конечного продукта, но сохранение цвета вина и развитие его цвета в ходе дальнейшего созревания требуют более тщательного изучения.

Традиционная мацерация

Традиционный способ формирования сусла состоит в том, чтобы перекачать свежее сусло в бродильную емкость (ферментер), засеять его дрожжами (при необходимости — яблочно-молочнокислыми бактериями) и поддерживать температуру в интервале 25–30 °С. В течение первого дня активного брожения виноградная кожица всплывает на поверхность сока, образуя «шапку», занимающую обычно около трети объема ферментера. В ходе брожения сок из него откачивают (обычно дважды в день) и насосом подают поверх «шапки» из кожицы. В ходе этой «перекачки» работают, как правило, с заранее определенным расходом перекачиваемого сока, который проходит сквозь «шапку», вытесняя из нее присутствующий в ней сок и частично понижая ее температуру. Для подобной перекачки применяют разные приспособления — от простого переносного шланга до вращающихся разбрызгивающих головок, смонтированных в потолок над ферментером.

На практике обычно в ходе одной операции перекачки сока перекачивают один объем сока, проводя две такие перекачки в день. На некоторых винзаводах за одну

операцию перекачивают два объема сока, а на других варьируют объемы и количество перекачек, зачастую начиная с больших объемов сока, проводя их на ранних стадиях брожения чаще и постепенно снижая объемы и частоту перекачек ближе к концу брожения. В случае крупных ферментеров перекачка обычно сопровождается охлаждением сока в теплообменниках.

Альтернативой является фильтрование вина от кожицы и косточек с последующей перекачкой его в другую емкость. После этого вино перекачивают обратно в первый танк, пропуская через «шапку» из кожицы. Такую технологию называют «*de la stage*» или «*rack and return*» («слив и возврат»). Считается, что она обеспечивает лучшее перемешивание слоев сусла, образующихся в результате пропускания сока через «шапку», однако данных о том, что в результате улучшается цвет и экстракция таннина, нет. При такой технологии можно менять соотношение количества косточек и кожуры в ходе брожения, что отличает ее от других.

Относительно редко для брожения используют вращающиеся цилиндрические емкости, называемые ротационными ферментерами [40]. Хотя смешивание кожуры и сока происходит в них более интенсивно, объективных данных о том, что они позволяют обеспечить лучшую экстракцию, нет. В таких ферментерах из-за трудностей с отводом тепла можно обрабатывать лишь небольшие объемы, их дороже монтировать и нельзя использовать как резервуары для хранения.

В кожице винограда по сравнению с мякотью содержится больше калия, что может привести к изменению титруемой кислотности и значения рН (по мере экстрагирования калия меняется степень нейтрализации кислого буферного раствора). В первые дни брожения концентрация калия постепенно возрастает, а ближе к концу брожения она обычно резко падает [75], что иногда объясняют спонтанным выпадением в осадок битартрата калия (менее растворимого в присутствии этилового спирта). Это влияет на изменение значения рН и титруемой кислотности в ходе брожения. Если титруемая кислотность всегда снижается из-за выпадения битартрата калия в осадок, то значение рН может понизиться, остаться прежним или возрасти в зависимости от начального значения рН — ниже оно, равно или выше 3,8, — а также от того, сможет ли виннокаменная кислота преодолеть буферные свойства сока.

Мацерация после брожения

В ряде регионов Европы традиционно проводят дополнительную мацерацию после завершения брожения. Считается, что при этом происходит дополнительная экстракция из кожицы винограда веществ, влияющих на вкусовые качества молодого вина (на так называемое «ощущение во рту»). После завершения брожения ферментер закрывают и оставляют на 1–3 недели. Когда пузырьки газа, поддерживавшие «шапку» кожицы на плаву, улечиваются, она оседает на днище ферментера. По данным исследований традиционного экстрагирования, пик цвета достигается на второй день брожения [47, 65, 75], а по общему содержанию фенольных соединений полная экстракция происходит через 5–6 дней [75]. Поэтому вызывает сомнение, что при интенсивном перемешивании в ходе брожения можно добиться дополнительного экстрагирования. Более вероятно, что к концу 5–6-го дня брожения еще происходит экстракция из косточек, и в это время экстрагируется 70–80% общего экстракта. Изучение результатов подобной продленной мацерации, проведенное на винозаводах Калифорнии главным образом на винограде сортов *Cabernet Sauvignon* и *Merlot*, показало, что при такой технологии изме-

нения в составе пигментов и степени полимеризации незначительны, а возрастает лишь количество таннина. Иногда приверженцы этого метода утверждают, что при его использовании усиливается полимеризация пигментов и косточкового таннина, но объективных данных об этом до сих пор не получено.

Углеродная мацерация

Альтернативой традиционным методам экстрагирования, основанным на контакте сока с кожицей и косточками винограда, является углеродная мацерация. При этом целые ягоды винограда помещают в среду углекислого газа, и частичное сбразивание происходит под действием присутствующих в ягодах гликолитических ферментов. Некоторые виноделы для увеличения доли CO_2 в атмосфере добавляют в ферментер некоторое количество сбразиваемого сока. Химические преобразования начинаются через несколько дней при температуре 35°C (их свидетельством является газообразование). Первоначально формируется разрежение, затем в фазе метаболизма начинается газообразование, а после завершения брожения оно прекращается.

При этом стенки клеток кожицы становятся проницаемыми, что позволяет пигментам, большей части фенольных соединений и другим экстрагируемым веществам попасть в межклеточную жидкость. Через 8–10 дней сбразивания ягод активность ферментов прекращается, и процесс затихает. Затем грозди подают под пресс, где из них отпрессовывают окрашенный, частично сброженный сок с 1–1,5% об. этилового спирта. После этого в полученный сок вносят дрожжи и окончательно сбразивают (уже без кожицы) при температуре $15\text{--}20^\circ\text{C}$.

В полученных из такого сока винах обычно содержится меньше таннина, и они обладают выраженным фруктовым ароматом. Тем не менее в таких винах менее выражены сортовые особенности винограда, и по поводу того, хорошо это или плохо, мнения специалистов различны. С химической точки зрения при такой углеродной мацерации происходят расщепление почти половины содержащейся в соке яблочной кислоты, утилизация аммиака и образование аминокислот (из соответствующих амидов), а также янтарной, фумаровой и шикимовой кислот. Современные представления о сути этой технологии изложены в монографии [23].

Вину, полученному по такой технологии, присущ особый аромат, придаваемый в основном четырьмя летучими соединениями, которые присутствуют в существенно больших концентрациях, — бензальдегидом, этилсалицилатом, винилбензолом и этил-9-деценоатом. Продуцирование первых трех из них происходит по пути биосинтеза шикимовой кислоты.

Преобразование сахаров можно довести почти до конца, заменив CO_2 азотом. Вполне вероятно, что уменьшение активности ферментов связано с концентрацией CO_2 в газовой фазе, а это дает дополнительные возможности для совершенствования традиционного метода углеродной мацерации.

Экстракция пигментов и других веществ при традиционной мацерации

Экстракция из кожицы и косточек пигментов, таннина и других соединений зависит от их химической природы. Ниже мы попытаемся проанализировать скорость и режимы экстракции для основных групп соединений, что может помочь в выборе эффективной стратегии селективной экстракции. В некоторых случаях (в частности, для

пигментов на основе антоцианина) между клетками кожицы и вином в первые несколько дней брожения устанавливается равновесие, после чего экстракции уже не происходит. Экстракция же танина из косточек происходит в две стадии и занимает несколько недель.

За красный и пурпурный цвет вина отвечают антоцианины, присутствующие только во внешних слоях кожицы красного винограда. В сортах винограда *Vitis vinifera* антоцианины представлены мальвидином, пеонидином, петунидином, цианидином и дельфинидином (преимущественно в форме 3-глюкозидов) [61]. У этих глюкозидов часто бывает мелкая фракция, ацилированная уксусной или одной из коричных (циннамоновых) кислот. Содержание этих пигментов в молодом вине «Каберне» представлено в табл. 6.1. Единственным исключением относительно содержания ацилированных пигментов у винограда рода *V. vinifera* является сорт *Pinot noir*. Содержание антоцианинов в других сортах было уточнено в последнее время методом жидкостной хроматографии высокого разрешения: по сортам для портвейна — [3]; по сорту *Syrah* — [53]; по сорту *Tempranillo* — [26]; по некоторым другим сортам — [31].

Таблица 6.1

Содержание пигментов в молодом вине «Каберне Совиньон». По [35]

Антоцианины	Концентрация, мг/л	Содержание, %
Глюкозид дельфинидина	49,4	12,9
Глюкозид цианидина	2,8	0,7
Глюкозид петунидина	30,5	8,0
Глюкозид пеонидина	12,9	3,4
Глюкозид пальвидина	144,8	37,9
Ацетат глюкозида мальвидина	77,0	20,2
p-кумарат глюкозида мальвидина	15,8	4,1
Прочие ацетаты	41,4	10,8
Прочие циннаматы	7,5	2,0
Всего	382,1	100

Процианидины — это полимеры флаван-3-олов, в структуре которых насчитывается от 2 до 8 мономеров. Они составляют основную долю полимеризованных фенольных соединений, называемых танинами; их особая роль заключается в полимеризации антоцианинов в первые годы жизни вина.

В последние годы были проведены исследования в области количественного определения содержания димерных и тримерных процианидинов в некоторых красных винах [49]. В *Cabernet Sauvignon*, *Merlot*, *Malbec*, *Carignan* и *Mourvedre* методом жидкостной хроматографии высокого разрешения были обнаружены четыре основных димера — B1, B2, B3 и B4 [51, 56]. В других работах были проанализированы их содержание в винах из разных сортов винограда и разных регионов [22], степень их экстракции из косточек в ходе брожения [37] и в зависимости от происхождения (кожица, косточки и плодоножки) [51]. Хотя изучалось и взаимодействие процианидинов с различными белками, участвующими в осветлении вина [50], роль этих соединений в стабильности органолептических и цветовых свойств вина до сих пор точно неизвестна.

Известны некоторые экспериментальные данные, свидетельствующие об участии антоцианинов и процианидиновых танинов в образовании комплексов, способству-

ющих удержанию этих соединений в растворе [27, 63]. Это свойство очень важно для сохранения и стабилизации пигментов — необходимо, чтобы их было достаточно для полимеризации в ходе дображивания (особенно в первый год, когда осуществляется полимеризация большинства пигментов). Известно, что процианидины содержатся в кожице большинства сортов красного винограда и экстрагируются в ходе брожения [72].

Согласно другой точке зрения, за комплексообразование антоцианинов, усиление цвета и стабильность пигментов отвечают мономерные фенолы, а не процианидины или крупные молекулы танинов, и все это относится к явлению сопигментации. Тому, что эти полимеры существенным образом влияют на процесс сопигментации, явных доказательств нет; эффект, приписываемый танинам, вполне может быть следствием действия фенольных мономеров. Роль димеров в явлении сопигментации еще нуждается в уточнении.

Роль сопигментации

Современное понимание процесса экстракции антоцианинов по сравнению с экстракцией других флавоноидов говорит в пользу того, что экстрагированные антоцианины быстро образуют стабильные связи с некоторыми мономерами, формируя сопигментационные комплексы. Такая сопигментация стимулирует дополнительную экстракцию антоцианинов из кожицы в вино, что повышает общее содержание антоцианинов и придает вину более насыщенный цвет. Подобным образом действуют многие основные мономеры фенолов, продуцируя кофейную кислоту и ее сложные эфиры (катехин и эпикатехин), флавоноиды (мирицетин, кверцетин, кемпферол) и ряд других соединений [2]. Все эти компоненты (так называемые кофакторы), приводят к образованию сопигментационных комплексов, более стабильных, чем исходные антоцианины. Некоторые из них (например, флавоноиды) могут вызвать смещение длины световой волны из красной области спектра к синей от 10 до 20 нм. Именно это, по видимому, и является причиной образования пурпурного оттенка у многих молодых красных вин, причем от 30 до 40% цвета молодых красных вин формируется при сопигментации (рис. 6.1). Сорта винограда, бедные кофакторами сопигментации, не могут обеспечить сколько-нибудь значительную сопигментацию, в них будет содержаться меньше антоцианинов. Это относится к таким сортам, как *Pinot noir* и *Sangiovese*, а сорта типа *Merlot*, *Durif* и *Syrah* характеризуются большей сопигментацией, большим содержанием антоцианинов и, соответственно, более насыщенным цветом. Показательно, что на содержание антоцианинов и цвет красных вин основное влияние оказывают бесцветные мономеры.

То, что в сопигментации участвуют именно мономерные компоненты, подтверждается экспериментами, в которых при добавлении до начала брожения бесцветных кофакторов получаются вина с повышенным содержанием антоцианинов и более насыщенным цветом. Более того, на основе анализа мономерных компонентов оказалось возможным спрогнозировать цвет получаемого вина, который хорошо коррелировал с результатами измерения цвета 25 вин, произведенных из разных сортов винограда. Этой корреляции не было бы, если усиление насыщенности цвета зависело бы лишь от комплексообразования антоцианинов между собой, с процианидинами или с крупными молекулами танинов.

Процесс сопигментации основан на легко нарушаемом балансе компонентов, который при разбавлении вина неким буферным раствором меняется. Именно он является

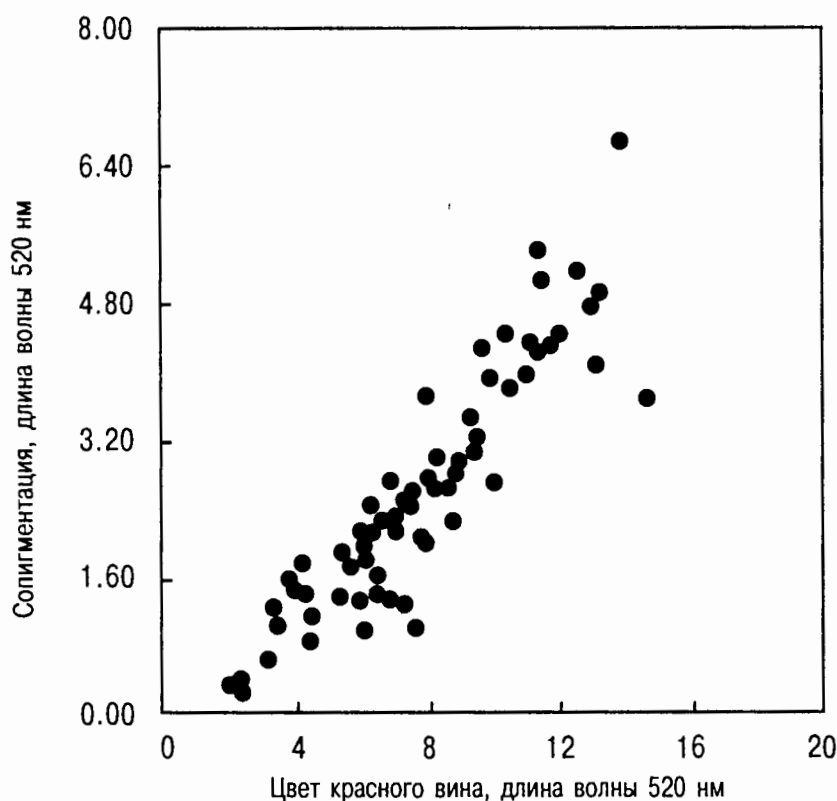


Рис. 6.1. Доля цвета красного вина, образовавшегося в результате сопигментации. По [36]

причиной того, что цвет молодого красного вина не подчиняется закону Беера*, что впервые было отмечено в 1937 г. [14]. Предполагается, что изменение цвета происходит из-за образования комплексов пигментов с другими присутствующими в вине органическими соединениями и что вина отличаются друг от друга по степени такого комплексообразования. Похоже, что во всех сортах красного винограда содержание этих кофакторов ограничено, а антоцианины присутствуют в избытке. Потребность в кофакторах и их нехватка для сопигментации помогают объяснить, почему вина, приготовленные из сортов очень темного винограда, зачастую имеют очень светлую окраску и почему между содержанием антоцианинов в винограде и в полученном из него вине нет прямой взаимосвязи.

Основными кофакторами сопигментации являются природные флавоноиды, содержащиеся в кожице винограда темных сортов. Некоторые флавоноиды присутствуют и в кожице светлых сортов винограда, но в большинстве белых вин их содержание незначительно. Происходит это потому, что сок из кожицы получают до брожения, а растворимость некоторых сильных кофакторов очень низка. Существует вероятность, что кожица некоторых сортов светлого винограда может даже усилить цвет красного вина, если в красном винограде содержание такой кофакторов было недостаточным. Для этого необходимо наличие особого стечения обстоятельств: 1) в красном винограде должно быть низкое содержание кофакторов пигментации (или эти кофакторы в нем недостаточно сильны), а в светлом винограде — высокое; 2) при экстракции присутствует кожица; 3) количество кожицы светлого винограда в смеси меньше, чем красного. Последнее условие обусловлено адсорбцией антоцианинов кожицей светлого

* Закон Беера (называемый также законом Бугера–Ламберта–Беера или законом Ламберта–Беера) связывает оптическую плотность, концентрацию и толщину слоя красителя. — *Примеч. ред.*

винограда и необходимостью повысить интенсивность цвета, несмотря на уменьшение числа пигментов. Примером сочетания таких условий является традиционное производство *Chianti* и частично — *Rhone Valley*, когда некоторые сорта светлого винограда сбраживают совместно с красным. Эмпирически полученное процентное их соотношение составляет от 5 до 15% светлого винограда (в зависимости от того, используются целые ягоды или только кожица). Как правило, в разные годы результаты получаются разными.

Скорость экстракции различных компонентов

По мнению некоторых ученых, экстракция веществ из кожицы и косточек является процессом истечения веществ из пористого межклеточного пространства, а не перераспределением их балансов. Существует распространенное мнение, что чем дольше контактируют сок и кожица, тем лучше идет экстракция (особенно цветковых пигментов), тогда как фактически баланс (равновесное содержание) достигается на третий день их контакта. Более медленное высвобождение и переход полимеров в вино невозможно объяснить лишь их более медленной диффузией — необходимо контролировать скорость экстракции, зависящую от выделения веществ из клеток кожицы и реакций высвобождения компонентов этих веществ. Чтобы понять влияние температуры и природы взаимодействия кожицы и сока при их контакте между собой, необходимо осознать саму суть экстрагирования.

Кривая экстракции антоцианинов сначала резко идет вверх, а затем, по мере завершения брожения, плавно снижается [35, 47, 65, 75]. Экстракция других фенольных компонентов — флавоноидов, танинов и общего содержания фенолов — происходит экспоненциально [75]. Экстракция флавоноидов в *Cabernet Sauvignon* при температуре 22 °С показана на рис. 6.2, откуда видно, что половина их экстрагируется к концу второго дня. Если бы процесс экстракции представлял собой лишь диффузию пигментов из кожицы в сок, то их концентрация росла бы экспоненциально до конца и степень экстракции описывалась бы следующей формулой:

$$d[\text{флавоноидов}]/dt = k \times [F_e - F]. \quad (6.1)$$

После интегрирования кривая экстракции описывалась бы формулой

$$[\text{Флавоноиды}] = F_0 + F_e \times [1 - \exp(-k \times t)], \quad (6.1a)$$

где F_0 — начальная концентрация флавоноидов в соке; F_e — содержание экстрагируемых флавоноидов в кожице (коэффициент k отражает скорость экстрагирования флавоноидов и пропорционален коэффициенту диффузии молекул, участвующих в этом процессе).

Похожие уравнения можно составить и для других экстрагируемых соединений — например, для танинов и для общего содержания фенолов. Начальные концентрации, содержание экстрагируемых веществ и коэффициенты скорости экстракции для сбраживания *Cabernet Sauvignon* приведены в табл. 6.2. Из таблицы видно, что скорость экстракции флавоноидов примерно в два раза выше, чем полимерных фенолов. Коэффициент скорости экстракции фенолов и оптическая плотность при длине волны 280 нм несколько больше (из-за участия в этих комплексных показателях нескольких веществ). Относительные значения коэффициентов скорости экстракции могут быть получены по молекулярной массе флавоноидов и танинов. Значение этих

коэффициентов может увеличиваться также из-за присутствия в общем содержании фенолов небольших молекул нефлавоноидов и влияния абсорбции.

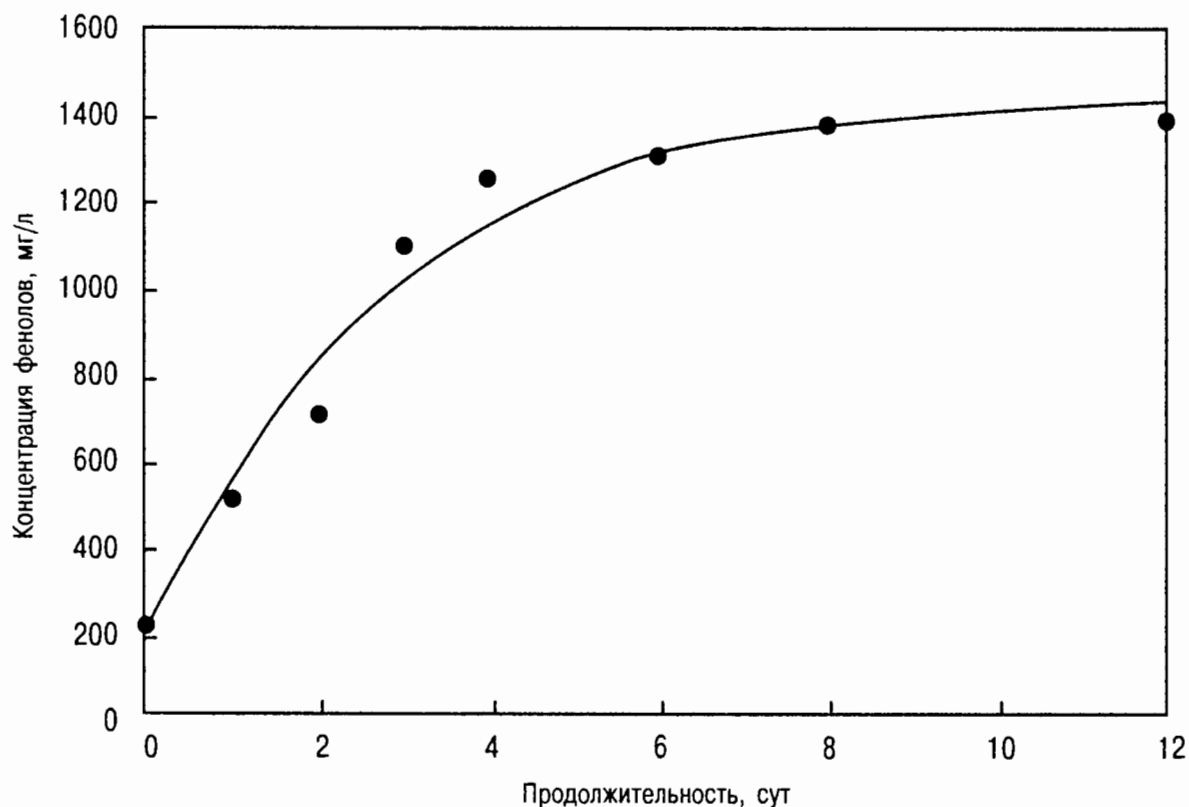


Рис. 6.2. Экстракция флавоноидов в вине *Cabernet Sauvignon*. По [75]

Таблица 6.2
Примерные значения коэффициентов экстракции флавоноидов, полимерных фенолов и общих фенолов в вино *Cabernet Sauvignon*, а также оптическая плотность при длине волны 280 нм. По [75]

	Начальная концентрация F_0 , мг/л	Концентрация экстрагируемых веществ F_e , мг/л	Коэффициент скорости экстракции K , ч ⁻¹
Флавоноиды	199	1253	0,0152
Полимерные фенолы	19,2	643	0,0082
Общие фенолы	317	1210	0,0166
Оптическая плотность при длине волны 280 нм	11,2	24,3	0,0193

Экстракция цветовых пигментов происходит неэкспоненциально, и для ее описания требуются другие модели. Одним из возможных объяснений может быть то, что в этом случае после относительно быстрой экстракции происходит постепенное снижение концентрации вследствие достижения вторичного равновесия между пигментами, этиловым спиртом и другими компонентами. Считается, что это происходит из-за

комплексообразования при сопигментации и возможной реадсорбции соединений в кожу и мякоть ягод при среднем содержании этилового спирта.

В одной из немногих работ, посвященных детальному изучению экстракции флавоноидов, не было найдено существенных различий между скоростью экстракции антоцианинов, их глюкозидов и ацилированных форм глюкозидов, однако скорость экстракции этих веществ существенно отличались от скорости экстракции катехина и эпикатехина [35]. Модели экстракции пигментов, полученные разными учеными [35, 47, 65, 75], хорошо описываются двухступенчатым процессом экстракции, при котором за быстрым экспоненциальным начальным этапом следует второй, более медленный этап, вплоть до достижения конечной концентрации. В этом случае скорость экстракции можно представить в виде

$$d[A]/dt = k_1 \times [A_{1e} - A] - k_2 \times [A - A_{2e}], \quad (6.2)$$

где A – концентрация антоцианинов во время t ; A_{1e} и A_{2e} – концентрации при достижении первичного и вторичного равновесия соответственно; k_1 и k_2 – соответственно коэффициенты скорости на первом и втором этапе.

Концентрация антоцианинов в соке в ходе брожения в любой момент времени тогда описывается следующей формулой (считается, что начальное количество антоцианинов равно нулю):

$$[\text{Концентрация антоцианинов}] = A_{1e} \times [1 - \exp(-k_1 \times t)] - A_{2e} \times [1 - \exp(-k_2 \times t)] \quad (6.2a)$$

На рис. 6.3 приведены данные по концентрации антоцианинов [74], которые прекрасно соответствуют предложенной модели экстракции. Коэффициенты скорости экстракции, а также концентрация антоцианинов для данной и других моделей приведены в табл. 6.3. Большие различия в коэффициентах скорости экстракции дают возможность предположить, что они не связаны с молекулярной диффузией, и указывают на то, что при изучении экстракции следует учитывать и другие факторы. Одним из возможных объяснений этого факта может являться наличие при наступлении равновесий обратимых реакций и задействование веществ, концентрация которых в ходе экстракции меняется. Разброс концентраций при наступлении равновесия также свидетельствует о влиянии на концентрацию антоцианинов других факторов – возможно, фенольных фракций, участвующих в процессе сопигментации.

Такая модель экстракции описывает фактические изменения концентрации антоцианинов, а не цвета. Динамика изменения цвета – процесс гораздо более сложный, так как на него влияют, как минимум, три основных фактора. Первый – это сопигментация с участием антоцианинов и флавоноидных кофакторов, второй – это обесцвечивание в ходе брожения из-за повышения концентрации этилового спирта [65] и его влияния на равновесие при сопигментации, а третий – это отбеливающее действие SO_2 , добавляемого в сусло или продуцируемого дрожжами.

Таннинами обычно называют полимерные фенолы, способные связываться с белками; к ним относят процианидины и нефлавоноидные полимеры. Экстракция таннинов при брожении отстает от экстракции антоцианинов и происходит, в отличие от экстракции антоцианинов (с подъемом до некоторого максимума и последующего снижения их концентрации), по двухэтапной модели с членами соответственно первого и нулевого порядка.

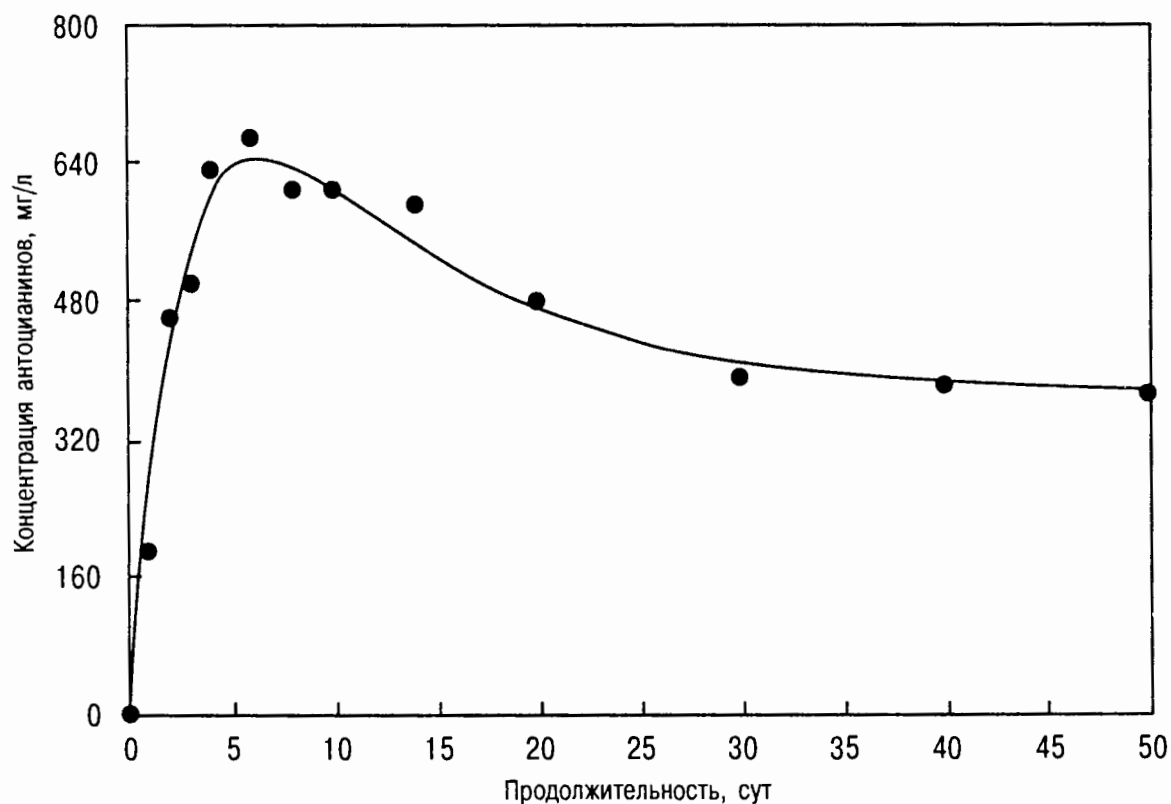


Рис. 6.3. Изменения содержания антоцианинов в ходе брожения и длительной мацерации. По [47]

Таблица 6.3

Коэффициенты экстракции антоцианинов в вино (по разным моделям)

Модель [источник данных]	Температура, °С, сорт винограда, экстрагируемое вещество	Коэффициент скорости экстракции k_1 , сут ⁻¹	Коэффициент скорости экстракции k_2 , сут ⁻¹	Концентрация, мг/л	
				A_{1e}	A_{2e}
Рибери-Гайона [47]	Нет данных Нет данных Антоцианины	0,319	0,0981	1200	842
Сомерса и Эванса [65]	Нет данных <i>Shiraz (Syrah)</i> Антоцианины	1,42	0,690	1500	69,7
Найджела и Вульфа [35]	20–22 <i>Cabernet Sauvignon</i> Мальвидин-3-глюкозид	0,405	0,196	189	482
Найджела и Вульфа [35]	20–22 <i>Cabernet Sauvignon</i> Антоцианины	0,507	0,175	572	176

Окончание табл. 6.3

Модель [источник данных]	Температура, °С, сорт винограда, экстраги- руемое вещество	Коэффициент скорости экстракции $k_1, \text{сут}^{-1}$	Коэффициент скорости экстракции $k_2, \text{сут}^{-1}$	Концентрация, мг/л	
				A_{1e}	A_{2e}
Ван Балена [75]	20–23 <i>Cabernet Sauvignon</i> Антоцианины	1,39	0,114	882	802
Ван Балена [75]	20–23 <i>Ruby Cabernet</i> Антоцианины	1,62	0,163	1230	327
Ван Балена [75]	20–23 Carignan Антоцианины	0,592	0,073	195	625

По одному из уравнений скорости экстракции таннинов предполагается, что в нем присутствует один член, соответствующий диффузии и зависящий от концентрации вина, а второй член, соответствующий растворению соединений, от нее не зависит. Такое уравнение скорости экстракции может быть представлено как

$$d[\text{таннинов}]/dt = k_3 \times [T_e - T] + k_4, \quad (6.3)$$

где k_3 и k_4 — коэффициенты скорости экстракции первого и нулевого порядка; T_e — равновесная концентрация таннинов при диффузионной экстракции.

Экстракция в ходе брожения и длительной мацерации (в течение 50 сут) [47], а также экстракция из косточек [62] описываются аналогичной моделью и могут быть выражены интегрированной формой уравнения (6.3)

$$[\text{Таннины}] = T_e \times [1 - \exp(-k_3 \times t)] + k_4 \times t. \quad (6.3a)$$

Коэффициенты скорости экстракции k_3 и k_4 для экстракции таннина в ходе брожения (рис. 6.4) равны соответственно 0,0130 и 0,0009; их значения для экстракции только из косточек приведены в табл. 6.4.

Таблица 6.4

**Влияние температуры и содержания этилового спирта
на экстракцию таннинов из косточек винограда**

Температура, °С	Коэффициент скорости экстракции $k_3, \% \text{ч}^{-1}$	Коэффициент скорости экстракции $k_4, \% \text{ч}^{-1}$	Равновесная концентрация, T_e
При содержании этилового спирта 0%:			
11	0,0999	0,0943	25,03
20	0,0409	0,0550	42,40
30	0,0656	0,0614	48,17
При содержании этилового спирта 14%:			
11	0,0382	0,0761	41,19
20	0,0319	0,0482	64,28
30	0,0375	0,0780	75,29

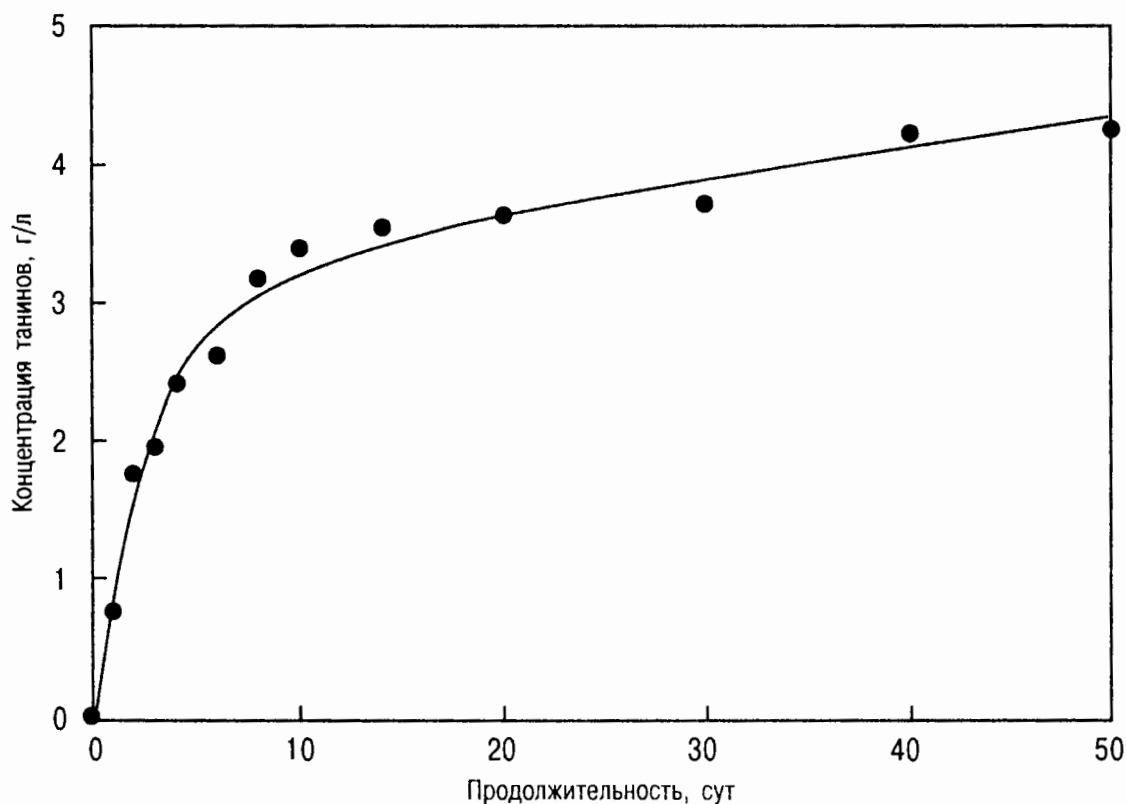


Рис. 6.4. Экстракция танинов в ходе брожения и длительной мацерации. По [47]

Из схожести этих двух моделей экстракции можно считать, что при длительной мацерации танины экстрагируются в основном из косточек, а не из кожицы, как предполагалось ранее.

Экстракция из косточек

Влияние температуры и содержания этилового спирта на экстракцию танинов из косточек хотя и изучалось, но в дискуссиях относительно экстракции танинов при производстве красного вина этому вопросу уделяется недостаточно внимания. Применение вышеописанной кинетической модели к полученным результатам по экстракции танинов из косточек [62] свидетельствует, что экспериментально полученные данные хорошо согласуются с моделью диффузии и растворения. Соответствующие коэффициенты скорости экстракции для модельных водных и винных растворов представлены в табл. 6.4. Экстракция танина в модельном растворе вина при 20 °С показана на рис. 6.5.

Во всех случаях коэффициенты нелинейной корреляции превышают 0,99. Основное влияние температуры наблюдается при концентрации равновесия T_e , и, за исключением температуры воды 11 °С, коэффициенты диффузии довольно близки к ожидаемым. Коэффициент k_d , однако, меняется в большей степени без существенного влияния температуры.

На практике количество косточек в ягодах и содержание танинов в одной косточке может быть очень разным. Количество косточек в ягодах определяется на самых ранних стадиях развития ягод, задолго до сбора урожая, и, скорее всего, на количество косточек основное влияние оказывают корневая система и условия окружающей среды. Содержание танинов в косточках к периоду созревания сокращается и со временем

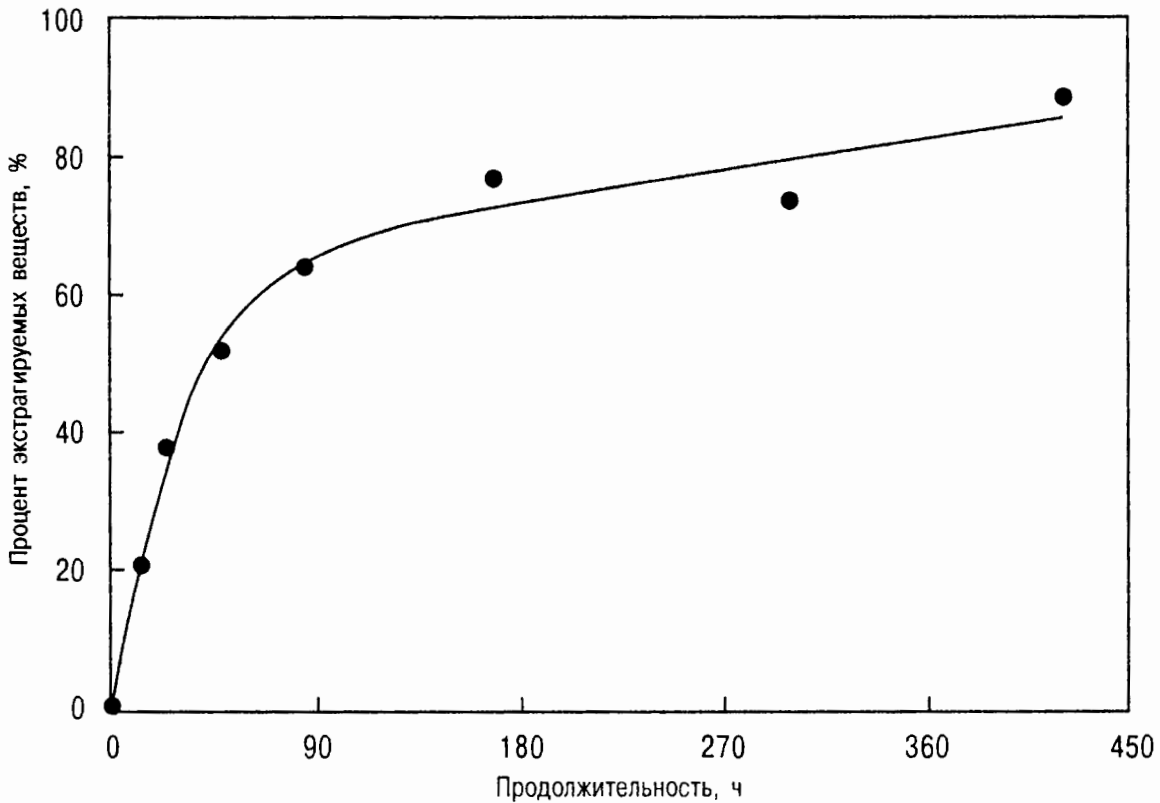


Рис. 6.5. Экстракция танинов из косточек винограда в модельном вине при 20 °С. По [62]

сбора урожая практически не меняется. Таким образом, содержание экстрагируемых танинов в косточках существенно зависит от местоположения виноградника и сезонных условий, а содержание их в экстракте определяется условиями контакта. Следовательно, создавая соответствующие условия контакта косточек и сока при экстрагировании, можно влиять на количество экстрагируемых танинов.

Использование температуры и времени контактирования для усиления экстракции

Температура, при которой происходит брожение, по-разному влияет на степень экстракции. Несмотря на то что можно было бы ожидать влияния температуры на коэффициенты скорости экстракции, кривых экстракции, чтобы количественно описать это влияние для заданного сорта винограда в полном диапазоне температур, не существует. Повышение температуры приводит к увеличению скорости брожения и образования этанола, причем экстрагирование танинов также ускоряется. Влияние степени экстракции танинов на изменение антоцианинового равновесия точно неизвестно. Данные табл. 6.3 свидетельствуют, что для разных сортов винограда скорость экстракции антоцианинов меняется в широких пределах, и определенные выводы относительно действительного влияния на этот процесс температуры и способов обеспечения контакта косточек и сока сделать затруднительно. При повышении температуры выше 35 °С, когда экстрагирование становится более интенсивным, влияние температуры становится заметнее и наблюдаются совсем другие уровни равновесия.

Существуют и другие способы обеспечения контакта сока и кожицы ягод — от использования иных объемов сока и частоты перекачки сока до ротационных ферментеров, перемешивающих компоненты при вращении. Еще одним вариантом обеспечения

контакта является применение целых гроздей винограда, которые измельчают и затем пропускают сквозь «шапку» из кожицы. Одни виноделы предпочитают более продолжительный контакт на начальном этапе брожения, тогда как другие предпочитают естественное стекание жидких компонентов, а не регулярную их перекачку. Похоже, что различие в фенольном составе и количестве косточек у разных сортов винограда оказывает на характеристики конечного продукта большее воздействие, чем температура экстракции и способы обеспечения контакта косточек, кожицы и сока.

Выбор времени прессования мезги

Выбор времени отделения кожицы и косточек от мезги является таким же важным, как и способ обеспечения их контакта с соком или выбор температуры экстрагирования. Если экстракция антоцианинов прекращается приблизительно на третий день, то экстракция танинов из кожицы и косточек продолжается до конца брожения [47, 59] или до их разделения с соком. Длительность контакта данных компонентов может влиять на содержание танинов в молодом вине и на насыщенность его цвета, хотя аналитических данных по этому поводу обычно не получают и в настоящее время они не известны. Проведение подобных измерений осложняется присутствием комплексов, возникающих в результате сопигментации антоцианинов, о чем мы уже упоминали выше.

Таким образом, наиболее очевидными критериями для выбора момента разделения косточек, кожицы и сока являются цвет, содержание танинов, вкус, содержание сахара (или этилового спирта) и продолжительность контакта. В идеальном случае максимум цвета и приемлемое содержание танинов достигаются в один и тот же момент. Вопрос о том, какое содержание танинов можно считать приемлемым, является дискуссионным, так как их содержание, необходимое для формирования хороших вкусовых свойств, необязательно будет тем же, что необходимо для обеспечения хорошей полимеризации и стабильного цвета. Кроме того, учитывая различную кинетику экстракции (см. выше) и разный химический состав ягод винограда, можно предположить, что такое совпадение может быть лишь случайным. При изучении процессов экстракции в ходе конкретного брожения перед исследователями встает дилемма: там, где можно использовать хорошие методы для оценки содержания антоцианинов (и танинов), не наблюдается хорошей корреляции между содержанием танинов и терпкостью готового вина, оцениваемой на вкус. Пробы вина на терпкость в ходе брожения бесполезны из-за присутствия в сусле несброженных сахаров. Поскольку насыщенность цвета вина и содержание в нем танинов для разных сортов винограда (да и в рамках одного сорта) существенно различаются, многие виноделы определяют момент разделения кожицы и косточек с соком и момент прессования по содержанию сахара или плотности сока. Это своего рода индикатор определения времени по компоненту, позволяющему измерить содержание этилового спирта. В качестве показателя степени экстракции этот метод ненамного лучше, чем продолжительность контакта. Действительная терпкость молодого вина корректируется впоследствии в течение нескольких месяцев после завершения брожения смешиванием или осветлением при помощи одного из белковых осветлителей. Для определения момента откачки жидкости и прессования кожицы с обычной мацерацией виноделы обычно выбирают плотность от 5 до 0° по Бриксу. При использовании метода предферментационного контакта кожицы и сока откачку жидкости можно производить и раньше, но, как правило, момент отделения выбирают тем же. Происходит это вследствие того, что в

ходе брожения осуществляется дополнительная экстракция таннинов, ассоциируемая обычно с образованием этилового спирта.

В прошлом (когда применялись винтовые прессы) отпрессованные и неотпрессованные ягоды различались по количеству таннинов и минеральных веществ. В настоящее время благодаря повсеместному использованию мембранного прессования кожица ягод разрывается значительно реже, благодаря чему удается избежать нежелательного состава сусла, наблюдавшегося при использовании непрерывного винтового прессования или прессования вращающимися головками. В результате отпрессованные фракции для завершения брожения возвращаются в вино, а прежде они не участвовали в брожении.

Спиртовое брожение

Время сбора винограда определяется по цвету, по концентрации сахаров, а также исходя из погодных условий. В некоторых случаях в соке приходится устранять дисбаланс компонентов или обрабатывать его гидролизующими ферментами (для увеличения выхода сока или экстракции веществ из кожицы).

Подготовка сусла

Чаще всего в ходе подготовки сусла проводится корректировка титруемой кислотности и значения рН сока. В соки с низкой титруемой кислотностью (менее 7 г/л в пересчете на винно-каменную кислоту) или с высоким значением рН (свыше 3,5) можно добавлять виннокаменную кислоту. Ее количество рассчитывают с учетом возможного осаждения в ходе брожения бигартрата калия. Снижение рН вызывается именно осаждением бигартрата калия, а не добавлением кислоты.

В соках с высокой титруемой кислотностью (более 10 г/л в пересчете на виннокаменную кислоту) кислотность можно снизить до начала брожения. У таких соков рН приходится повышать довольно редко, но иногда эту процедуру применяют как альтернативу регулированию кислотности. Ее проводят с помощью непосредственного внесения карбоната калия или путем обработки части сока карбонатом кальция (такую обработку называют двухсолевой) [84]. Снижение содержания в соке органических кислот путем добавления карбоната кальция бывает особенно важно при высокой концентрации в соке яблочной кислоты вследствие холодных климатических условий или раннего сбора урожая. Двухсолевой метод — это единственно возможный химический метод снижения концентрации яблочной кислоты (вместе с виннокаменной кислотой), причем последующие изменения в ходе яблочно-молочного брожения (ЯМБ) будут менее выражены.

При подготовке сусла для красных вин добавление питательных веществ для усиления роста дрожжей практикуют реже, чем в случае осветленного сусла для белых вин. Тем не менее некоторые виноделы в попытках свести к минимуму образование сероводорода и обеспечить нормальный ход брожения добавляют в сусло аммонийные соли (обычно диаммонийфосфат до достижения содержания аммония в 125–150 мг/л) и тиамин (в концентрации 50–75 мкг/л). Взаимосвязь между содержанием усваиваемого азота (α -аминного и аммонийного) и скоростью размножения дрожжей очевидна, но его влияние на образование сероводорода в бедном азотом сусле до сих пор

вызывает споры [71, 77] и при разных штаммах дрожжей проявляется по-разному. Рекомендации по содержанию усваиваемого азота основываются на изучении брожения соков для белых вин при температуре 15–20 °С, и их применяют для брожения красного вина обычно без учета влияния температуры на скорость роста дрожжей, их биомассы и потребности в усваиваемом азоте. Это может привести к нежелательному образованию сероводорода, особо заметному при температуре брожения сусла для красных вин (25–30 °С).

Добавление в бродильную среду гидролитических ферментов (например, промышленно выпускающихся пектолитических ферментов) применяется на некоторых вин-заводах для увеличения сокоотделения еще до прессования. Этот метод ведет свое начало с тех пор, когда использовались в основном непрерывные винтовые прессы и качество получаемого в результате прессования сока было не очень высоким из-за больших разрывов кожицы. В связи с широким распространением технологии высокопроизводительного мембранного прессования, при котором кожица повреждается гораздо меньше, в настоящее время нет особой необходимости увеличивать сокоотделение до прессования. При использовании современных технологий особых различий в составе сока, получаемого естественным сокоотделением и прессованием, нет.

Двуокись серы добавляют в сусло для подавления активности фенолоксидазы (фермента ягод винограда), ограничения роста природных дрожжей и для подавления деятельности присутствующих в винограде бактерий еще до начала брожения. Обычно ее добавляют в количестве 25–75 мг/л (в среднем 50 мг/л). При типичном для сока значении рН такого количества бывает достаточно, но для пораженных плесенью соков или для сусла, начинающего сбраживаться спонтанно, — мало. Эффект от добавления двуокиси серы заметен в течение первых 10–12 ч, так как пигменты, экстрагируемые из кожицы, быстро связывают свободный SO_2 . Содержание растворенного кислорода, усваиваемого вносимыми дрожжами, обусловлено активностью оксидазы. В сусле, в котором активность оксидазы не подавляется, развивается популяция кислорододефицитных дрожжей с недостаточной жизнеспособностью на более поздних стадиях брожения, что у красных вин может стать причиной незавершенного брожения (хотя оно более характерно для брожения белых вин, где завершение процесса брожения зависит от жизнеспособности неразмножающихся дрожжевых клеток). При значениях рН, типичных для сока, роль свободного SO_2 заключается скорее в подавлении ферментов, чем в связывании кислорода в ходе химической реакции. Это объясняется тем, что скорость усвоения кислорода этим ферментом обычно в тысячи раз больше, чем ионами SO_2 , содержание которых при добавлении в сусло обычного количества сульфита ничтожно мало.

Добавление аскорбиновой кислоты (или ее оптического изомера — эриторбной кислоты) в качестве антиоксиданта для поглощения кислорода применяется при производстве красных вин не очень часто. Скорость поглощения кислорода аскорбатами в некоторых видах сусла сравнима со степенью поглощения его ферментами. Оно понижает интенсивность быстрого потемнения вина путем поглощения необходимого для него кислорода. Для обеспечения достаточной жизнеспособности дрожжей в стационарной фазе необходима в момент их внесения хотя бы половинная насыщенность кислородом, а при добавлении аскорбиновой кислоты добиться этого довольно трудно. Тем не менее она не обладает антимикробным действием, и для достижения этого эффекта все-таки необходимо добавлять в сусло двуокись серы, хотя и в меньших количествах.

В некоторых регионах особое внимание уделяют разрушению пигментов вина лакказой — ферментом, обычно встречающимся в винограде, пораженном *Botrytis cinerea*. Лакказу невозможно ингибировать путем обычного внесения SO_2 , и на некоторых субстратах винограда она более активна, чем фенолоксидаза. Лакказа также окисляет антоцианины и использует в качестве субстрата аскорбиновую кислоту [17]. Обнаружение активности лакказы в виноградном сусле давно привлекает внимание виноделов, и, хотя существует спектрофотометрический метод с использованием сиреневого альдазина [19], применяется он не слишком широко из-за недостаточной чувствительности при низкой инфицированности. Обусловлено это конкуренцией за связи со стороны других субстратов сока, что особенно заметно при низкой концентрации лакказы. Для выявления инфицированности *Botrytis* применяется также метод *ELISA* [25, 52], но нельзя предполагать, что между инфицированностью *Botrytis* и активностью лакказы существует линейная или постоянная зависимость. Более полезным для виноделов методом является измерение скорости утилизации кислорода на опытном образце сока с 75 мг/л двуокиси серы. Такая ее концентрация на 90% подавляет фоновую активность фенолоксидазы и практически не влияет на активность присутствующей лакказы. Данный метод анализа в присутствии соответствующей смеси субстратов специфичен для активности лакказы (больше, чем для содержания плесени — ее источника) и довольно чувствителен даже при низкой активности лакказы.

Внесение дрожжей

Наиболее распространенной практикой в виноделии в настоящее время стало внесение в сусло специальным образом подготовленной культуры способствующих спиртовому брожению дрожжей рода *Saccharomyces*, не полагаясь на нативную для ягод винограда микрофлору. Основными преимуществами такой практики являются стабильное протекание брожения, более раннее начало активной фазы брожения и минимизация образования нежелательных побочных продуктов. Широкодоступные сухие дрожжи, легко реактивируемые в воде или соке, избавляют виноделов от необходимости использовать сложные системы выращивания дрожжей или собирать для «освежения» сусла использовавшиеся ранее дрожжи. Дрожжи добавляют из расчета $2 \times 10^6 - 4 \times 10^6$ КОЕ/мл, разведенными в воде или в виноградном соке при температуре 40 °С.

Применение сухих дрожжей было широко распространено в Калифорнии еще в 1970-х гг., и в настоящее время их используют виноделы большинства стран. На рынке сейчас имеется около пятнадцати промышленно выпускаемых видов сухих дрожжей, разработанных селекционерами в различных институтах энологии на основе наилучших штаммов.

Влияние штамма дрожжей на свойства вина обычно не очень велико, особенно у красных вин. Хотя в ряде экспериментов часто демонстрируют различия между дрожжевыми штаммами, они, как правило, не проявляются при анализе разных соков или сусла. Обычно при выборе штамма дрожжей выбирают тот, который быстро начинает брожение с образованием минимального числа таких компонентов, как уксусная кислота, этилацетат, бисульфит и сероводород, а также эффективно его завершает. Некоторые из давно известных штаммов продолжают успешно применять и в настоящее время.

Использование для брожения естественной микрофлоры ягод винограда все еще находит своих приверженцев. В сусло в таких случаях не добавляют SO_2 , не пытаются контролировать окислительную деятельность ферментов и, соответственно, уменьшение запасов кислорода. Брожение в таком случае начинается через несколько дней, так как дрожжам естественного происхождения необходимо накопить необходимую для начала активного брожения биомассу. Исследования показали, что при таком брожении наблюдается уменьшение доминирующей дрожжевой популяции, что обусловлено доступностью питательных веществ, относительной скоростью роста дрожжей и их восприимчивости к этиловому спирту. Сезонные изменения микрофлоры данного сорта винограда, наличие плесени и ложномучнистой росы, применение опрыскивания химикатами — все это существенно сказывается на содержании и состоянии естественной микрофлоры ягод и, если полагаться лишь на нативную микрофлору, приводит к значительным колебаниям в составе вина.

Температура брожения

Температура брожения влияет на рост дрожжей и, следовательно, на образование этилового спирта. При повышении температуры усиливается экстракция всех фенольных компонентов, но, как мы уже отмечали выше, растворимость экстрагируемых антоцианинов и насыщенность цвета обычно не увеличиваются. В условиях дефицита каких-либо питательных веществ чрезмерное повышение температуры в процессе брожения может вызвать необходимость охлаждения сусла, что, в свою очередь, ведет к повышению образования нежелательных побочных продуктов — например, сероводорода и уксусной кислоты. Прекращение брожения дрожжей при температуре выше $35\text{ }^\circ\text{C}$ в настоящее время встречается довольно редко. Влияние температуры на сохранение вкусо-ароматических свойств, присущих данному сорту винограда, вторично по сравнению с действием углекислого газа. Специфический аромат вина объясняется очень низкой летучестью соединений, участвующих в его формировании и не удаляемых с образующимся газом. Конечно, такие соединения обладают определенным порогом органолептического восприятия, и этот порог соответствует их очень низким концентрациям. Считается, что основной эффект от изменения температуры вызывается изменением степени экстракции отличных от антоцианинов фенольных компонентов.

Сопутствующее яблочно-молочное брожение

С начала 1970-х гг. среди виноделов стало модным вносить в сусло подготовленные культуры яблочно-молочных бактерий, не дожидаясь завершения спиртового брожения. Это позволяло ускорить процесс спиртового брожения с уменьшением образования побочных продуктов, свойственных молодому вину. Существенные различия в начале и завершении брожения молодых красных вин даже при внесении таких подготовленных культур продолжают быть предметом изучения, особенно в тех регионах, где содержание этилового спирта в вине составляет 12–13% об. Поскольку в настоящее время общепризнанно, что при дрожжевом брожении в сусле имеется дефицит питательных веществ и что в него вносят добавки, то исследования сосредоточены в основном на влиянии этого дефицита на замедление роста бактерий и образование побочных продуктов брожения.

Внесение в сусло яблочно-молочных бактерий предотвращает последующее ингибирование брожения этиловым спиртом и, возможно, другими побочными его продуктами [17]. Сложные потребности этих бактерий в питательных веществах были рассмотрены в работах [21, 80], и установлено, что сусло обеспечивает им лучшие условия, чем готовое вино. Добавление в сусло двуокиси серы обычно приводит к гибели этих микроорганизмов. При использовании чистых ягод добавление SO_2 можно сократить, вообще не использовать или отложить примерно на сутки, чтобы пигменты могли связать присутствующий свободный SO_2 , после чего его антимикробное действие почти полностью подавляется и культура яблочно-молочных бактерий будет размножаться лучше.

Последние достижения в области промышленного производства культур яблочно-молочных бактерий [28, 30] позволили внедрить в современную винодельческую практику одновременное внесение дрожжей и бактериальных препаратов.

Прогнозирование хода брожения

Сбраживание виноградного сусла дрожжами — это особый случай спиртового брожения. В таком сусле содержится почти одинаковое количество глюкозы и фруктозы, а общее содержание гексозы составляет 200–240 г/л. В результате брожение вина происходит гораздо дольше, чем пива. Когда сбраживается 50–75% сахара, рост дрожжевых клеток замедляется, и дальнейшее брожение осуществляется за счет активности клеток в стационарной фазе. При таком брожении особенно важны наличие питательных веществ и условия питательной среды, влияющие на жизнеспособность клеток в этой стадии завершения брожения. Поведение клеток в стационарной фазе обусловлено именно потреблением питательных веществ (помимо кислорода и стерина) на более ранних стадиях, но научных данных по этому вопросу еще недостаточно.

При таком количестве сахара в сусле происходят полное насыщение системы транспорта сахаров в дрожжах и конкурентное подавление транспорта гексозы. Большинство штаммов винных дрожжей являются глюкофильными, то есть применяющими в смеси глюкозы и фруктозы транспорт глюкозы, и это предпочтение по-разному проявляется у разных штаммов. По мере увеличения содержания этилового спирта растет неконкурентное подавление роста дрожжевых клеток, что, в свою очередь, влияет на их жизнеспособность. Винные дрожжи при размножении по-разному реагируют на концентрацию этилового спирта. Рост дрожжей подолжается до полного исчерпания запасов усваиваемого азота; следовательно, содержание азота в соке определяет степень роста дрожжей и тем самым относительное влияние их роста и активности в стационарной фазе на скорость и ход брожения. Первая кинетическая модель, объединившая все вышеупомянутые факторы и описывающая процесс неизотермического винного брожения, была создана в конце 1970-х гг. [11]. По современным вариантам такой модели можно прогнозировать изменение плотности сока по шкалам Брикса и Бёме, а также рассчитать количество образующейся двуокиси углерода и потери этилового спирта из-за его испарения в процессе брожения вина [83]. Такую модель использовали также для контроля и объяснения хода брожения в промышленных масштабах.

Проблемы, возникающие в ходе брожения

Двумя главными проблемами при брожении красного вина являются образование сероводорода и уксусной кислоты. Первая попытка описать связь между содержанием в соке свободного аминного азота и образованием сероводорода в ходе брожения белого вина была предпринята в [77]. В ряде работ приводятся рекомендации о необходимом для завершения процесса брожения содержании усваиваемого азота в сусле (120–150 мг/л), причем эти данные в основном получены в экспериментах со светлыми соками. Экстракция азотистых соединений из кожицы винограда в ходе брожения обычно компенсирует их нехватку в соке, и в отсутствие других данных указанные выше значения до сих пор применяют и для суслу красных вин. Согласно [77], при содержании азота в 150–250 мг/л количество образующегося сероводорода сильно варьирует, и похоже, что на его образование больше влияют такие факторы, как содержание в сусле отдельных аминокислот, соотношения аммония и аминного азота, содержание пантотеновой кислоты и глутатиона.

Еще одним источником сероводорода является осадок элементарной серы, используемый в виноградниках для борьбы с ложномучнистой росой. Некоторые ученые показали, что хотя сероводород образуется и при добавлении в бродильную среду серы [1, 44, 57], его содержание кратно количеству серы, присутствующей в ягодах в период сбора урожая. При правильном применении серы содержание осадка составляет менее 2 мкг/л [70], а для органолептического выявления сероводорода оно должно превышать 2 мкг/л [71]. В 1980-е гг. в Калифорнии широкое использование в виноградниках фунгицидов-ингибиторов деметилирования (*DMI*) привело к фактическому отсутствию на ягодах элементарной серы, но с появлением штаммов ложномучнистой росы, стойких к фунгициду *Bayleton*, пришлось снова обрабатывать виноградники серой, и, соответственно, появились проблемы с образованием в сусле сероводорода. В отличие от светлых сортов, при использовании красного винограда невозможно снизить содержание серы путем осветления сока, так как для сбрасывания необходимо присутствие кожицы, и поэтому при изготовлении красных вин особую проблему представляет образование сероводорода именно из этого источника.

С образованием сероводорода связано образование тиолов этана и метана, которые в ходе аэрации легко окисляются до дисульфидов. Так как их содержание при таком окислении падает ниже пороговых значений восприятия, многие виноделы используют аэрацию суслу как средство для их удаления. К сожалению, в ходе созревания вина расщепление тиолов до дисульфидов происходит очень медленно, и через несколько месяцев они снова проявляются. Повторное образование тиолов может происходить во время созревания вина в бутылках, и поэтому после открывания бутылок красное вино иногда оставляют «подышать» (аэрируют). Было также обнаружено, что в ходе брожения наряду с тиолами и сероводородом образуются метилтиоацетаты [46]. Эти соединения, хотя и менее летучи, чем метантиол, а их содержание явно ниже порога восприятия, могут в процессе гидролиза образовывать метантиол (в течение нескольких месяцев после завершения брожения). Они являются потенциальным источником серного и других так называемых «восстановленных» запахов, образующихся при созревании вина в бутылках.

Что касается продуцирования винными дрожжами уксусной кислоты и необходимого для этого состава суслу, за 1990-е гг. новых данных появилось немного. В настоящее время считается, что образование уксусной кислоты связано с дисбалансом пита-

тельных веществ суслу, а не с их дефицитом и содержанием усваиваемого азота. Эта проблема особенно остро проявляется при брожении в условиях высоких температур и, соответственно, ускоренном. На образование уксусной кислоты сильно влияют сезонные изменения, а штаммам дрожжей можно приписать лишь незначительную роль в ее образовании. Оценить роль бактериальной активности довольно трудно даже в анаэробных условиях.

Выделение тепла

Высвобождаемое в ходе брожения тепло достаточно для повышения температуры выше $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ — если ее не отводить с помощью системы охлаждения и не учитывать естественного теплообмена с окружающей средой. Скорость высвобождения тепла особенно важно учитывать при брожении красных вин, так как она обычно в два-три раза выше, чем у белых. Конструкция современных ферментеров предусматривает внешние рубашки, а не внутренние спирали или пластины, так как их легче мыть и меньше риск попадания в вино хладагента. Применение таких рубашек снижает трудоемкость, но в крупных ферментерах их явно недостаточно.

Скорость отвода тепла рубашками охлаждения пропорциональна площади стенок ферментера, а скорость ее образования — его объему. Для цилиндрических ферментеров данной геометрической формы эта площадь на единицу объема уменьшается обратно увеличению диаметра, то есть двойное увеличение диаметра ферментера дает восьмикратное увеличение объема, а площадь стенок увеличивается лишь в четыре раза. Эта зависимость подтверждает, что применение внешних рубашек охлаждения ограничено ферментерами относительно небольшого объема (менее 100 000 л), так как для достижения той же скорости теплопереноса требуются более низкие температуры хладагента (для компенсации меньшей удельной поверхности теплопередачи у крупных ферментеров) [10]. Применение более низких температур хладагента требует увеличения энергопотребления из-за сокращения холодопроизводительности и роста потерь.

В настоящее время предпочитают использовать внешние теплообменники типа «труба в трубе» и чередовать процесс охлаждения с прокачкой. Это позволяет пропускать через теплообменник дважды в день один и более объем ферментера так, что с «шанкой» из кожицы будет контактировать наиболее холодное сусло.

Газообразование

Высокое содержание сахара в виноградном соке приводит к пропорциональному росту выделения в ходе брожения вина двуокиси углерода. Теоретически выход двуокиси углерода при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 60 л на 1 л сброженного сока (на 1 л сока и кожицы — 40 л). При максимальной интенсивности брожения 50–75 г сахара/л/день (6–8° по Бриксу в день) скорость газообразования составит 10–15 л/л суслу, что в 10–15 раз превышает объем суслу. Это очень важно учитывать при проектировании ферментеров и погребов, особенно при проектировании систем подвода воздуха. Работник может находиться в таком погребе в течение 8 ч, только если концентрация CO_2 не превышает 5000 ppm, а чтобы выполнить эти требования, необходимо подводить атмосферный воздух (с концентрацией CO_2 600 ppm) в объеме, соответствующем 200 объемам выделившегося CO_2 или 12 000 объемам сброживаемого суслу.

Поэтому гораздо выгоднее решать эту проблему газообразования путем отвода CO_2 из колпака ферментера непосредственно в атмосферу, чем давать газу скапливаться в погребе. Отводящие газ трубопроводы должны быть выполнены из нержавеющей стали, а их арматура должна обеспечивать возможность удобной мойки и теххода. Хотя такой подход уже применяется на некоторых винзаводах, даже в современных проектах его используют довольно редко. Можно лишь надеяться, что повышенное внимание к вопросам рабочей среды и рост затрат на энергопотребление помогут решить эту проблему.

Высвобождаемый в ходе брожения газ обычно бывает насыщен водой и парами этилового спирта. При брожении красного вина потери этилового спирта гораздо выше из-за более высоких температур брожения и составляют 550 и 1060 мг/л при температурах 20 и 30 °С соответственно [83]. Эти потери еще выше, если температура «шапки» из кожицы выше температуры сока.

Яблочно-молочное брожение

Яблочно-молочное брожение (ЯМБ) — это превращение яблочной кислоты в молочную под действием некоторых молочнокислых бактерий. Такое естественное брожение обычно наблюдается в бочках с вином весной следующего после сбора урожая года, и происходит оно под действием бактерий, присутствующих в бочарных клепках. В некоторых старых винных погребах тем самым сохраняется генерация молочнокислых бактерий.

Содержание яблочной кислоты во многих сортах красного винограда варьирует от 2 до 4 г/л. Ее концентрация зависит от размера ягод и от респирации малатов (солей яблочной кислоты) во время созревания — чем холоднее условия созревания, тем выше концентрация яблочной кислоты. При брожении значение рН обычно поднимается на 0,1–0,5 — пропорционально росту концентрации малатов в сусле. Образование двуокси углерода при таком брожении составляет 0,33 г/г яблочной кислоты (или 0,18 л/г при 20 °С), и поэтому бочки до завершения процесса брожения не закупоривают. При этом допускается сопутствующее снижение кислотности для удаления из вина яблочной кислоты, но существует ошибочное мнение, что такое брожение препятствует последующему размножению бактерий. На практике во многих винах достаточно питательных веществ для размножения яблочно-молочнокислых и других бактерий порчи, которые завершают процесс брожения. В настоящее время значение удаления малатов, уменьшения содержания в среде питательных веществ и образования бактерицинов для предотвращения последующей бактериальной порчи вина еще не до конца ясно.

То, что такое брожение применяется, объясняется практической невозможностью его предупредить, особенно у молодых красных вин, в которых максимальна концентрация мономерных пигментов. Антоцианиновые пигменты образуют бесцветные соединения с бисульфитной формой свободного SO_2 , и в состоянии равновесия почти все эти компоненты (пигменты или бисульфиты) присутствуют в связанной форме. По некоторым оценкам, при содержании свободного SO_2 5 мг/л 56% антоцианиновых моноглюкозидов присутствуют в связанной форме. В молодом красном вине содержание антоцианинов составляет около 300–500 мг/л, и при уровне рН такого вина почти

весь свободный SO_2 находится в бисульфитной форме. Огромные вариации в содержании пигментов у разных вин ведут к разнообразию их свободных форм. В результате чаще всего в течение первых 6–8 мес. созревания вина, пока по крайней мере половина всех пигментов не полимеризуется, стараются поддерживать очень низкие концентрации свободного SO_2 , а такие низкие его концентрации не могут предотвратить брожение.

В некоторых работах показано влияние начального содержания бактерий на скорость и успешность винного брожения. Низкое начальное их содержание обычно приводит к нежизнестойкости бактерий, а его увеличение в 10 раз способствует успешному ходу брожения. Из этого следует, что в готовых винах присутствует ряд компонентов (отличных от этилового спирта), ингибирующих брожение, и их действие можно ослабить путем добавления специальной закваски (и увеличения затрат). Изучение взаимодействия между дрожжами и яблочно-молочнокислыми бактериями ведется уже довольно давно [24, 29, 82], но до сих пор не выявлено веществ, с помощью которых осуществляется это взаимодействие. В этом отношении очень важно недавнее выделение белков, продуцируемых сахаромицетными дрожжами и подавляющих яблочно-молочнокислые бактерии [17]. Содержание таких соединений в винах и условия, в которых они продуцируются, нуждаются в дальнейшем изучении.

Яблочно-молочнокислые бактерии

Основными бактериями, участвующими в процессе яблочно-молочного брожения, являются штаммы рода *Leuconostoc*, хотя такое брожение может осуществляться и штаммами родов *Lactobacillus* и *Pediococcus*. Практика внесения в вино бактериальных культур для инициирования яблочно-молочного брожения известна в Калифорнии уже давно [78]. С тех пор были проведены многочисленные эксперименты по изучению участвующих в нем микроорганизмов, ферментов, образующихся побочных продуктов и условий, способствующих брожению. Из последних работ о молочнокислых бактериях можно отметить труды [76] и [81].

Хотя завершение яблочно-молочного брожения красного вина существенно не сказывается на его вкусе и аромате, яблочно-молочнокислые бактерии в некоторых винах могут стать причиной их микробиологической порчи. Невозможность предсказать или контролировать в некоторых винах повышение содержания диацетила, уксусной кислоты и других нежелательных соединений не позволяет считать ЯМБ положительным фактором. Несмотря на значительный прогресс в микробиологии яблочно-молочнокислых бактерий [43, 76, 81], необходимы дополнительные исследования их метаболизма и влияния питательных веществ на их размножение в соке и вине.

Питательные вещества для бактерий

Можно утверждать, что в яблочно-молочном брожении хуже всего раскрыты вопросы питательных потребностей микроорганизмов рода *Leuconostoc* (особенно при значениях рН 2,8–3,5) и взаимосвязь между ростом дрожжевых клеток и началом расщепления яблочной кислоты. Известно много разных питательных сред [21], включая питательные среды на основе яблочного и томатного соков, но значение рН в них составляет обычно 4,5 и выше, и, прежде чем пользоваться имеющимися данными, следует еще получить практически применимые для виноделия результаты.

Известно, что яблочно-молочнокислые бактерии нуждаются в никотиновой и пантотеновой кислотах [79], а также в расщеплении аргинина, глутаминовой кислоты, гистидина и тирозина [80], на практике добавление в вино необходимых питательных веществ для усиления роста этих микроорганизмов осуществляется довольно редко. Это можно объяснить широко распространенным мнением, что исчерпание запаса питательных веществ в вине является важным фактором будущей стабильности его свойств и что добавление питательных веществ может поставить эту стабильность под угрозу. В настоящее время предпринимаются попытки (с разными результатами) получить промышленно применимые культуры микроорганизмов, выращивая их в особой питательной среде [28, 30].

Иммобилизованные бактерии

В создании препаратов иммобилизованных молочнокислых бактерий, способных преобразовывать яблочную кислоту в молочную, достигнут значительный прогресс [34, 69], но в настоящее время они еще практически не используются. Для применения таких препаратов не требуется истощения питательной среды и повышения ассоциируемого с ростом данной культуры продуцирования бактериоцина, что вызывает сомнения относительно последующей бактериальной активности. Основным препятствием для их использования является недолговечность колоний, а контроль жизнестойкости затруднен отсутствием информации о том, что необходимо клеткам для длительного выживания.

Постферментационная обработка вин

При завершении брожения красные вина, как правило, перекачивают в бочки, и степень их осветления в данный момент зависит от потребности в иницировании яблочно-молочного брожения, протекающего в течение нескольких последующих недель. Осветление проводят центрифугированием или фильтрованием в целях предотвращения образования в бочках осадка и декантирования более легких фракций. Вопрос об аэрации вина на этой стадии продолжает оставаться спорным, причем множество применяемых методов позволяет предположить, что аэрация — отнюдь не главный фактор в формировании стабильности цвета и органолептических свойств зрелого вина.

Некоторые виноделы предпочитают ждать окончания созревания вина (дображивания) и лишь затем его купажировать или осветлять. Наиболее рациональным здесь представляется дождаться дображивания отдельных компонентов будущего купажа, и лишь после этого их осветлять. Недостатки такого подхода заключаются в том, что до достижения баланса всех компонентов купажа проходит много времени и что через год многие цветообразующие соединения полимеризуются. Важность процесса полимеризации цветочных компонентов обусловлена уменьшением их содержания при осветлении вина белком, осуществляемом, прежде всего, для корректировки терпкости и вкуса. Белковые вещества (альбумин, казеин, рыбий клей, желатин) добавляют для снижения терпкости вина путем адсорбции полимерных фенолов (обычно называемых танинами). Эти полимеры экстрагируются в сок из кожицы и косточек винограда, древесины бочек, а затем их содержание возрастает в ходе реакций полимеризации с участием антоцианиновых пигментов. В молодых красных винах все цветообразующие

соединения присутствуют в виде мономеров, а в течение первых 6–8 мес. почти половина их переходит в состав полимерных цветовых соединений [35]. Адсорбционное действие белковых веществ состоит в том, что они связываются с полимерными формами, что, в свою очередь, приводит к снижению интенсивности цвета (если они остаются в вине после стадии выдержки). Цвет большинства молодых красных вин бывает настолько насыщенным, что некоторое ослабление окраски остается практически незаметным. Проблема возникает с винами, которые хранятся много лет, — их цвет существенно меняется и слабеет вследствие полимеризации пигментов.

Выдержка

Химические реакции в процессе выдержки

Самая характерная при выдержке реакция — это полимеризация антоцианинов в течение первого года [64]. В одной из работ [35] было показано, что в исследуемых винах *Cabernet Sauvignon* и *Merlot* полимеризация была завершена на две трети за 8 мес. Кинетика образования полимеров отличается от кинетики снижения концентрации антоцианинов, так как в этом процессе участвуют и другие соединения. После медленного начала полимеризации ее скорость резко возрастает, после чего снова снижается, что свидетельствует о том, что в реакции участвуют некоторые промежуточные соединения (не антоцианины и не полимеры). Проведение более тщательного анализа кинетики этих реакций затруднено проблемами с разделением и количественным анализом полимерных фракций. Молекулярные массы танниновых пигментов равны примерно 1000 в молодых винах, до 2000 — в винах пятилетней выдержки и около 4000 — в винах двадцатилетней выдержки [48].

Роль аэрирования и ацетальдегида в реакциях полимеризации остается мало-изученной, а результаты экспериментов и их интерпретация — противоречивыми. Сообщается об экспериментах по изучению аэрирования (то есть насыщения кислородом) и начального содержания двуокиси серы [42], из которых некоторыми был сделан вывод, что желательное ежемесячное аэрирование, а поддержание в ходе выдержки низкого содержания двуокиси серы позволяет ускорить реакции полимеризации благодаря образованию ацетальдегида. Вместе с тем в этих экспериментах использовались уже частично полимеризированные вина (30% полимерного пигмента), а изменения были отмечены лишь через 4 мес. В другом случае было показано, что полимеризация антоцианинов ускоряется в присутствии ацетальдегида [73], но это в основном касается диглюкозидных пигментов сортов винограда, отличных от *V. vinifera*. Недавние эксперименты, свидетельствующие об образовании продуктов реакций моно-глюкозидных антоцианинов при очень высоком содержании ацетальдегида [4], похоже, подтверждают ту точку зрения, что в условиях, характерных для вина, роль этого механизма незначительна [68]. Правда, это не относится к специальным красным винам (типа портвейна), так как в них содержание ацетальдегида высоко из-за добавленного виноградного спирта (см. главу 8). Эти продукты конденсации ацетальдегид-антоцианина имеют голубоватый оттенок, но не так давно был открыт новый вид пигментов кирпично-красного цвета особой структуры, образующихся при выдержке красного вина. Их назвали Витизином А (*Vitisin A*), который образуется при реакции между мальвидин-3-глюкозидом и пируватом [54].

Работа [66] стала одной из немногих, где изучалось влияние температуры на скорость образования полимеров. Было показано, что хранение при температуре 30 °С (по сравнению с 25 °С) радикально замедляет скорость уменьшения содержания антоцианина и образования полимеров, но мало влияет на насыщенность цвета. Хотя полимеризация проходила интенсивнее при наличии над поверхностью вина кислорода, а не азота, на цветовые характеристики это не повлияло, что еще раз подчеркивает основное значение реакций полимеризации в анаэробных условиях и что влияние кислорода обуславливает лишь вторичные эффекты.

Роль бочек

Емкость, используемая для выдержки красного вина, оказывает влияние на весь процесс его выдержки. При хранении вина в дубовых бочках по мере перехода в вино фенольных соединений оно приобретает привкус и аромат древесины. Фенольные соединения влияют на терпкость вкуса и снижают степень возможного окисления вина при розливе в бутылки и закупоривании. Некоторые виноделы предпочитают технологию свободного шпунтования и периодического открывания бочек, а другие — плотное шпунтование и наклон бочек на 45°, чтобы пробка бочки всегда оставалась влажной и разбухшей. Четких данных в поддержку того или иного подхода нет, так как здесь важна в первую очередь степень экстракции. Потеря летучих соединений в этот период маловероятна, так как в плотно закупоренных бочках образуется разрежение [39], причем выдержка исчисляется годами, как и при выдержке крепких дистиллированных напитков. Выбор для выдержки красных вин дубовых бочек, следовательно, должен быть обусловлен тем, насколько они обеспечивают ход тех или иных реакций. Скорость экстрагирования фенольных соединений из дубовых бочек разного типа и возраста меняется экспоненциально [55], причем после первого использования она резко падает (подробнее о выборе бочек см. [60]). Тенденция к применению более «молодых» бочек привела к появлению некоторых типов вин, в которых привкус дуба стал доминирующим, иногда даже у молодых вин подавляющим вкусо-ароматические характеристики того или иного сорта винограда.

Микробиологический контроль в ходе выдержки

Все время, пока длится процесс выдержки, необходим постоянный микробиологический контроль вина, обычно осуществляемый путем регулирования содержания свободного SO₂. Пористая структура деревянных бочек и летучесть молекул двуокиси серы приводят к постепенному ее испарению и утрате соответствующих защитных функций. В связи с этим требуется периодическое добавление SO₂, а частота его внесения зависит от того, насколько плотно закупорена бочка (применяется ли свободное или плотное шпунтование), а также от температуры и относительной влажности окружающей среды. Чтобы предотвратить нежелательную для вина активность дрожжей и бактерий, в нем следует поддерживать соответствующее содержание молекулярного SO₂. Молекулярная форма — это недиссоциированная форма SO₂, и известен ее уровень, необходимый для быстрого уничтожения различных присутствующих в вине микроорганизмов [7]. Действительное количество свободного SO₂, необходимое для этой цели, зависит от значения pH вина. К микроорганизмам, содержащимся в красном вине и вызывающим наибольшие опасения, относятся дрожжи рода *Brettanomyces*

и различные штаммы бактерий родов *Pediococcus*, *Lactobacillus*, *Gluconobacter* и *Acetobacter*, однако их можно контролировать путем регулирования содержания молекулярного SO₂.

Потери вследствие испарения

Необходимо считаться с испарением вина из бочек при его выдержке, и повлиять на него можно путем контроля температуры и влажности в хранилище. Считается, что скорость испарения связана с парциальным давлением воды и этилового спирта при соответствующей температуре вина и их концентрациями в окружающем воздухе. Основным соединением, участвующим в испарении, является вода, а относительные доли воды и этилового спирта мало влияют на концентрацию этилового спирта в выдержанном вине. Регулируя относительную влажность в хранилище, следует учитывать и небольшие изменения температуры. Поддержание высокой относительной влажности при понижении температуры ниже точки росы может привести к конденсации. Результаты замеров потерь вина из бочек вследствие испарения свидетельствуют, что при 15 °С ежегодные потери при относительной влажности 55 и 85% составляют соответственно 5 и 2% [9]. Другой способ минимизировать потери состоит в применении бочек из нержавеющей стали, в которые для экстрагирования древесных компонентов помещают дубовую щепу. Тем самым устраняется пористость емкостей, и в процессе экстракции древесных соединений не происходит потерь летучих соединений (альдегидов и сульфидов).

Подготовка к розливу в бутылки

После достижения необходимой степени выдержки вино можно купажировать и готовить к розливу в бутылки. Подготовка к розливу длится несколько месяцев и во избежание выпадения осадка в бутылке в течение примерно года обычно включает в себя стабилизацию вина и его осветление. Из-за продолжающейся полимеризации фенольных соединений и коллоидной природы физической стабильности всем красным винам свойственна потенциальная возможность осаждения полимерных пигментов с ассоциированным битартратом калия. Тем не менее значительный осадок в молодых винах обычно считается дефектом (якобы из-за ошибок при розливе или плохих условий транспортировки и хранения). И хотя большинство вин при выдержке прекрасно осветляется, их все-таки рекомендуется фильтровать перед розливом, что помогает избавиться от взвешенных частиц и почти всех микроорганизмов.

Степень обработки красных вин для предотвращения выпадения в осадок битартрата калия со временем менялась. Повсеместная практика хранения красных вин при температуре окружающей среды и появление методов транспортировки в герметичных контейнерах с регулируемой температурой привели к сокращению применения предварительной обработки вин. С внедрением особых тестов вина [12] появилась возможность определять степень стабильности битартрата калия в винах при более высоких температурах. Такой подход существенно отличается от метода, основанного на температуре насыщения [85], и от его вариантов, где критерии стабильности основывались на обобщенных пределах перенасыщения для разных типов вина [45]. Многие винзаводы перешли на критерии стабильности, основанные на температурах 5 или 10 °С и на соответственно

более высоких температурах обработки вина. Тем не менее многие по-прежнему обрабатывают вино и определяют его стабильность исходя из температур, близких к температуре замерзания.

Стабилизация красных вин относительно битартрата калия опосредованно влияет на стабильность других копигментированных соединений. Хотя участие пигментов в формировании стойкости вина известно уже давно [5, 41], природа их взаимодействия и его нарушения при воздействии низких температур и частичного удаления солей до сих пор неясна. В настоящее время считается, что ионы битартрата действуют на катионы флавилиума копигментированных агломератов как противоположные анионы, и снижение их концентрации (в частности, при осаждении) может привести к уменьшению насыщенности цвета вина. В некоторых случаях это приводит к «отложенному осаждению пигментов» после периода их экстенсивного осаждения.

При окончательном фильтровании красных вин обычно используют плотные диатомитовые и (иногда) мембранные фильтры. Последние с размером пор от 0,45 до 0,65 мкм стали применяться для полного удаления бактерий и дрожжей в середине 1970-х гг., особенно там, где старались избегать применения таких противомикробных соединений, как фумарат, сорбат или диметилдикарбонат (*DMDC*). Альтернативой может служить применение пластинчатых фильтров, так как красные вина считаются менее подверженными бактериальной порче, поскольку они подвергались яблочно-молочному брожению, в ходе которого содержание питательных веществ, необходимых для размножения бактерий, резко уменьшилось.

Несколько менее распространена практика внесения в вино ингибиторов роста дрожжей (сорбата или *DMDC*), уничтожающих присутствующие дрожжи. Помимо вопроса о целесообразности применения химических добавок недостатком данного способа является то, что требуемая дозировка зависит от числа дрожжевых клеток. Сорбат не эффективен относительно большинства присутствующих бактерий, и по-следующая их активность в бутылке может привести к формированию аромата герани, вызываемого 2-этокси-гекса-3,5-диеном [16]. Обычно применяемые дозировки *DMDC* для подавления дрожжей (50–100 мг/л) также неэффективны относительно многих выявленных в вине бактерий [38], что требует использования свободного SO_2 и мембранного фильтрования. Популяции бактерий можно контролировать путем повышения содержания свободного SO_2 , но в красных винах эта возможность ограничена его связыванием антоцианинами. Можно сказать, что общей тенденцией является сокращение применения высоких уровней любых добавок, особенно нетрадиционных, что ведет к расширению использования мембранного фильтрования.

У мембранного фильтрования некоторых красных вин есть один недостаток, а именно: адсорбционное взаимодействие определенных полисахаридов с синтетическими материалами фильтра. Известно, что содержание полисахаридов в вине зависит от условий роста дрожжей и дрожжевого брожения [74], но особенно интересны недавние исследования, показавшие, что фракции полисахаридов зависят от активности дрожжей [33] и бактерий [32], что особенно важно для красного вина [8, 15]. Выявление таких фракций полисахаридов может привести к разработке методов обработки вин путем ферментативного гидролиза или выборочной адсорбции и разработке новых полимерных фильтрационных материалов. Роль этих полисахаридов в стабилизации цвета красных вин еще предстоит изучить, но уже сейчас ясно, что они играют определенную роль в подавлении образования и роста кристаллов при кристаллизации тартрата.

ИГРИСТЫЕ И ГАЗИРОВАННЫЕ ВИНА

Патриция Хоу (*Patricia Howe*)

Введение

Растворенный в вине углекислый газ, попавший в него извне или появившийся в результате брожения, воздействует на все пять органов чувств человека. «Игристость» вина зрительно воспринимается пузырьками, поднимающимися на поверхность, шапкой пены, заполняющей бокал, а на слух она воспринимается как шипение высвобождающегося газа, который может увлекать за собой молекулы ароматических соединений, в связи с чем увеличивается их концентрация в горлышке бутылки, что дополнительным образом воздействует на наши органы обоняния. Растворенный в вине углекислый газ влияет на наше восприятие кислотности, сладости и терпкости вина; пузырьки газа создают приятное ощущение покалывания во рту и носоглотке. Это комплексное воздействие игристых вин на наши органы чувств и делает потребление игристого вина таким приятным, а виноделов ориентирует на принятие решений о выборе тех или иных методов производства.

Практически каждая научная работа с попытками описать игристые вина начинается с классификации методов их производства [1, 2, 5, 24, 50]. Для начала напомним, что вином, в которое добавляется углекислый газ и называемым «основным» (или виноматериалом), может быть любое вино, но в этой главе мы будем рассматривать лишь вина, производимые из винограда. Такие игристые виноградные вина называют по-разному, и различия между ними основаны на не менее восьми разных способах их производства. Кроме производственных на наименование конечного продукта влияют и некоторые другие факторы: тип «основного» вина, местные традиции, нормативные документы и т. п. В большинстве работ выделяются четыре основных метода производства игристых вин: карбонизация (для газированных вин), дображивание в емкостях (метод Шарма), дображивание в бутылке с применением фильтрации и классический метод приготовления шампанского. Тем не менее производство игристых вин в разных странах отличается многими деталями и общее количество способов намного больше вышеупомянутых четырех. Почти все вина с растворенной в них двуокисью углерода можно классифицировать по восьми переменным, связанным со способом производства:

- по типу использованного «основного» виноградного вина;
- по методу проведения карбонизации;
- по источнику сахара для вторичного брожения;
- по типу емкости для брожения;
- по сроку выдержки на дрожжевом осадке;
- по методу осветления вина;

- по виду контейнера для готового продукта;
- по методу поддержания содержания остаточных сахаров в готовом продукте.

Эта система классификации гораздо сложнее обычно применяемой, но о ней следует знать хотя бы то, что она существует. В ней подчеркивается универсальность карбонизации спиртного напитка — в типе или «стиле» вина, которое можно изготовить огромным числом способов, отражаются его желаемые свойства и качества.

Виноматериалы

При производстве вина, используемого в качестве основного для получения игристых вин, можно применять любые технологии, описанные в других главах, а также самые разные методы определения зрелости винограда и периода его сбора, способов прессования ягод, перекачки сока, внесения дрожжей, добавления питательных веществ и осветляющих реагентов. Кроме того, в производстве игристых вин используется все разнообразие темных и светлых сортов винограда, ароматных и неароматных, а также способов обеспечения разной продолжительности контакта сока и кожицы. Что касается таких разных стилей вин, как австралийское игристое *Shiraz* и итальянское *Moscato d'Asti*, то охватить все способы приготовления виноматериалов для них в рамках данной главы не представляется возможным. С учетом того, что из любого «тихого» вина наверняка уже было изготовлено какое-то игристое вино, в данной главе мы сосредоточимся на методах придания вину «игристости».

Игристые вина могут быть изготовлены (и изготавливаются) на основе практически любого виноматериала; сбраживают их не менее одного раза (чаще дважды), а розлив в бутылки осуществляют также один, но чаще два раза. Увеличение продолжительности производства и дублирование винодельческого процесса требуют от виноделов особого мастерства.

Считается, что игристые вина обладают как фруктовым «характером» виноградного вина, так и дрожжевым оттенком от вторичного брожения [37]. На основании немногочисленных исследований взаимосвязи органолептических свойств виноматериала и соответствующего игристого вина можно лишь утверждать, что прямой корреляции между ними не существует [15].

Карбонизация

Значения и определения

По нормативным актам США игристым вином считается такое, в котором содержание двуокиси углерода превышает 3,92 г/л. Вина с меньшим ее содержанием считаются «тихими» (даже если в них ощущается наличие газа). По международной классификации *OIV* вино считается «тихим», если содержание двуокиси углерода в нем не превышает 2 г/л [48].

Существует много способов определения типов и уровней карбонизации вина. В большинстве стран существуют нормативные показатели, но они, как правило, не совпадают между собой. Американцы для трактовки таких терминов, как «карбонизированные игристые вина», «шампанские вина», а также «шипучие вина», используют

понятия «пузырящееся», «пенное» и другие, зачастую не соответствующие таким принятым в ЕС понятиям, как *Perlweine*, *Cava*, *Cemant*, *Mousseux* и *Champagne*.

Количественная оценка степени карбонизации

Количественно определить степень карбонизации игристых вин можно несколькими способами, наиболее распространенным из которых является метод измерения внутреннего давления (в атм или в барах) в закупоренной бутылке с вином при определенной температуре. Иногда давление переводят в соотношение объема углекислого газа к объему жидкости. Другие методы позволяют получить значение степени карбонизации, выраженное в содержании двуокиси углерода в г/л жидкости, для чего следует знать внутреннее давление в закупоренной бутылке, температуру, содержание спирта в готовом вине и остаточного сахара. Такие методы позволяют непосредственно сравнивать карбонизированные напитки по степени карбонизации «тихих» вин, выражаемой в граммах двуокиси углерода на литр жидкости [25].

Способы карбонизации

Существуют три основных способа карбонизации игристых вин. Один из них состоит в сохранении карбонизации после первичного брожения. Двуокись углерода — это естественный побочный продукт сбраживания виноградного сахара при производстве виноматериала. Если часть этой двуокиси углерода остается в растворенном виде в вине во время его розлива в бутылки, то содержание углекислого газа в готовом продукте будет достаточным, чтобы вино можно было считать «игристым». Обычно это относится к молодым белым винам после брожения в бродильном чане, розлив которых в бутылки был проведен сразу после завершения брожения. В США вино считается «спокойным», если степень его карбонизации составляет менее 3,92 г/л; по европейской же классификации вино со степенью карбонизации 1–2 г/л называют «жемчужным» (*perlant*). «Жемчужное» вино может также карбонизироваться путем добавления двуокиси углерода [1, 3, 50].

Второй способ карбонизации (для получения газированного вина) заключается во введении в вино двуокиси углерода (из микробиологического или минерального источника). Карбонизация может осуществляться с помощью системы введения углекислого газа, используемой в производстве газированной воды и безалкогольных напитков. Еще раз отметим, что в США «тихим» считается вино со степенью карбонизации менее 3,92 г/л, а по международной классификации вин вино с карбонизацией менее 2 г CO_2 /л и внутренним давлением менее 1 бара (при любом способе карбонизации) [48, 50]. Карбонизация — это относительно простой способ увеличения в виноматериале содержания двуокиси углерода. Требуется лишь, чтобы виноматериал был прозрачным, стабильным и готов к розливу в бутылки. Для облегчения растворения CO_2 температуру в резервуаре с виноматериалом обычно понижают и затем в него закачивают углекислый газ до достижения необходимой концентрации. Вино обычно разливают в бутылки на установке с противодавлением или другим устройством, минимизирующим потери газа в процессе розлива [1, 5, 7]. Преимуществами такой непосредственной карбонизации являются скорость, относительная дешевизна и возможность регулирования количества вводимого углекислого газа, а недостатком — то, что газ недостаточно хорошо распределяется, а это может приводить к формированию в бокале крупных пузырьков [2, 3].

Третий способ карбонизации заключается в использовании вторичного брожения — бактериального или дрожжевого. При бактериальном брожении обычно происходит преобразование яблочной кислоты в молочную и углекислый газ, причем достигаемая степень карбонизации невысока. Такие молочнокислые бактерии, как *Leuconostoc*, *Pediococcus* и *Lactobacillus*, продуцируют углекислый газ, остающийся в вине. Если эта их деятельность происходит при брожении виноматериала, а образованная углекислота остается растворенной в вине при розливе, то такое вино может считаться игристым (примером могут служить португальские вина *Vinho Verde*). Количество CO_2 при этом невелико, и вино получается лишь немного шипучим. Подобное бактериальное брожение может производиться как в бродильных чанах (с сохранением карбонизации до момента розлива), так и в бутылках [1, 50].

Вторичное дрожжевое брожение

Наибольшая доля игристых вин производится путем вторичного дрожжевого брожения, при котором сахара расщепляются до двуокиси углерода и этилового спирта, как и при производстве любого другого напитка, получаемого брожением. Этот метод карбонизации является и самым сложным, и наиболее традиционным. Хотя углекислый газ, остающийся в основном вине после завершения первичного брожения виноградных сахаров, обычно выводится в атмосферу, при ферментативной активности дрожжей в закрытом бродильном чане образующаяся углекислота удерживается в вине и приводит к его карбонизации. Такое дополнительное брожение можно считать вторичным (его не следует путать с яблочно-молочным брожением при производстве спокойных вин, которое также называют «вторичным брожением»), или *prise de mousse*. Источником сахаров, позволяющих дрожжам продуцировать углекислый газ, может являться как остаточный виноградный сахар после неполного первичного брожения, так и добавляемый сахар (тростниковый, свекольный, кукурузный и даже вино-градный). Собственно дрожжи могут быть нативными, присутствующими на винограде, или вноситься дополнительно, причем это могут быть специально подобранные дрожжевые штаммы, которые агломерируют, облегчая тем самым их осаждение.

Выбор дрожжей и их подготовка

Особо сложен подбор дрожжей для брожения игристых вин в закрытом чане, и потребностям дрожжей в питательных веществах в этих условиях было посвящено много исследований. Дрожжи должны быть толерантны к спирту, пониженным температурам, двуокиси серы и давлению. Поскольку дрожжи подвергаются неблагоприятному воздействию температур и этилового спирта, очень важна оксигенация дрожжевой культуры, степень которой подбирается так, чтобы она способствовала укреплению клеточной стенки и мембраны, а также повышала стойкость дрожжей к этиловому спирту [42]. Повышению стойкости к спирту способствует добавление к массе дрожжей липидов, что способствует также увеличению содержания в готовом вине сложных ацетат- и этилэфиров, а также сивушных масел [51]. Определяющим фактором при выборе штаммов дрожжей для вторичного брожения является их стойкость к этиловому спирту. Для повышения стойкости дрожжей к этиловому спирту традиционно применяют их разведение в условиях низких температур [58]. К дрожжам, усваивающим

глюкозу, применяют метод измерения потока протонов — у дрожжей с достаточным уровнем активности аденозинтрифосфатазы (АТФ) возможно провести ускоренное (в течение 30 мин) измерение стойкости дрожжей к спирту при его концентрации 0,6% [27]. Полученные данные подтверждают правомерность разведения дрожжей при низких температурах для повышения их стойкости к этиловому спирту [26]. Как и при брожении основного вина, аэробный рост дрожжей повышает их стойкость к этиловому спирту [42]. Для усиления активности дрожжей добавляют также другие питательные соединения, в частности, аммоний и микроэлементы. Помимо этилового спирта сбрасывающую способность дрожжей ограничивают содержание кислорода, аминокислот, сероводорода, жирных кислот, значение рН, температура и количество вносимых дрожжей [42, 57].

Температура брожения

При проведении традиционного брожения очень важным фактором является температура брожения, так как пониженная температура повышает растворимость двуокиси углерода и является для дрожжей своего рода стрессом. Коэффициент абсорбции углекислого газа находится в обратной зависимости от температуры, и количество угольной кислоты в растворе в процессе вторичного брожения при пониженных температурах больше [7]. При значительном повышении температуры ухудшается абсорбция углекислого газа и увеличивается число взрывов бутылок [1]. Для большинства штаммов дрожжей, используемых для производства шампанского, больше всего подходит температура от 10 до 25 °С. Повышение температуры с 10 до 20 °С приводит к двукратному увеличению биомассы дрожжей [21]. Для вторичного брожения при карбонизации постоянная приемлемая температура гораздо важнее, чем для первичного брожения.

Способы выращивания дрожжей

Для выращивания дрожжей применяются различные технологии. Обычно используется жидкая культура, выращиваемая из отобранного штамма. По мере развития селекции дрожжей и повышения доступности культур в последние 20 лет широкое применение нашли активные сухие дрожжи. Сухие дрожжи перед использованием подвергают регидрации и проводят соответствующую обработку в аэробных условиях [42]. В качестве вин, изготовленных на базе сухих или жидких дрожжей, особых различий не выявлено [58].

Количество вносимых дрожжей

При неблагоприятных условиях для завершения брожения требуется довольно много дрожжей, но слишком большое их количество приводит к резкому ускорению брожения и придает вину резкий дрожжевой запах [42, 57]. Стандартный уровень внесения дрожжей — 1 млн дрожжевых клеток на 1 мл вина, и в зависимости от температуры этот уровень может меняться. Количество вносимых дрожжей влияет на продолжительность лаг-фазы брожения, скорость размножения дрожжей и объем получаемой биомассы [42]. При брожении в бутылках внесение $1,5 \times 10^6$ дрожжевых клеток на 1 мл вина дает при температуре 10 °С выход биомассы в среднем $8-10 \times 10^6$ клеток [21].

Флокуляционная способность дрожжей

Третьим существенным фактором при выборе дрожжевого штамма является способность дрожжей к флокуляции. Флокулирующие дрожжи, в отличие от нефлокулирующих винных дрожжей, образующих легкий прозрачный осадок, дают тяжелый и вязкий осадок. Для выбора соответствующих штаммов в последние годы были разработаны специальные генетические методы. Оказалось, что за флокуляционную способность отвечает один доминирующий ген *FL01* [55]. При использовании флокулирующих дрожжей следует уделять внимание также подсчету колониеобразующих единиц и выяснению того, чистая ли это дрожжевая культура [10].

Иммобилизованные дрожжи

Заклучение дрожжей в пористую оболочку или иммобилизующий гель позволяет управлять их состоянием. Такие иммобилизованные дрожжи были разработаны и начали применяться в виноделии в последние двадцать лет [61]. Полимер на основе *D*-маннуроновой и *L*-гулуруоновой кислот в форме «двойного конверта» помогает существенно сократить потери дрожжевой культуры [30]. Иммобилизованные дрожжи применяются при брожении вина в бутылках, в чане и при работе по непрерывной технологии [29]. Иммобилизованные дрожжи требуют стабилизации и фильтрования виноматериала [30]. Существенной разницы между обычными и иммобилизованными дрожжами не выявлено. Потери дрожжей можно предупредить путем соответствующего внесения засевных дрожжей [61].

Источник сахаров для вторичного брожения

Источником сахара для вторичного брожения может служить либо остаточный виноградный сахар, либо внесенный сахар (свекловичный, тростниковый, виноградный или иной). Если первичное брожение осталось незавершенным и в вине имеется достаточное количество несброженных сахаров, то это вино для завершения брожения можно перелить в закрытую емкость (например, в бутылку). Такой метод называют *rurale* или *ancestrale* [50]. Чаще все-таки брожение виноградного сахара доводят до завершения, после чего в вино добавляют строго определенное количество дополнительного сахара. В ходе вторичного брожения игристых вин сахар под действием дрожжей преобразуется в двуокись углерода и этиловый спирт. Еще Пастером было показано, что из 100 г тростникового сахара получается 49,25 г CO_2 , то есть из 1 объема вина — 24,9 объема CO_2 . Дрожжам в анаэробных условиях для выхода 1 объема CO_2 на 1 л вина требуется 4,0 г сахарозы (или 42 г глюкозы или фруктозы). Если требуется получить вино с шестью объемами CO_2 под давлением, начинают с внесения 24 г сахара/л вина [5].

Резервуары для вторичного брожения

Размеры и форма резервуара, используемого для проведения вторичного брожения, влияют на качество вина по-разному. Одним из факторов является отношение объема свободного пространства над вином к объему вина в резервуаре, если в этом пространстве присутствует кислород. Это важно и при брожении вина в бутылке — в отличие от спокойных вин, у игристых пустое пространство в бутылке обычно не заполняют инертным газом, и пространство в горлышке бутылки служит источником кислорода в ходе брожения. То же относится и к брожению в закрытом чане.

Объем свободного пространства в верхней части резервуара влияет и на процесс дегоржажа*. Если размер свободного пространства в бутылке недостаточен для того, чтобы присутствующий в бутылке углекислый газ смог выдавить из горлышка пробку, дегоржаж провести не удастся.

Еще одним важным фактором является отношение объема вина к площади поверхности дрожжей, которая зависит от геометрии бутылки или чана. Иногда для увеличения этой площади используют перемешивание вина, что способствует поглощению аминокислот на стадии экскреции. Считается, что это никак не влияет на процесс автолиза [13].

Созревание на дрожжевом осадке

Если карбонизацию проводят путем дрожжевого брожения в закрытом чане, а вино оставляют созревать на дрожжевом осадке, то сложная последовательность химических реакций с участием ферментов, белков, аминокислот, липидов, полисахаридов и других макромолекул существенно меняет химический состав вина, его вкус и аромат, а также пенообразующие свойства. Этот аспект производства игристых вин так же важен для формирования органолептических свойств вина, как и аромат винограда [37]. Именно этим объясняется тот факт, что на основании лишь одних органолептических характеристик виноматериала невозможно предсказать, каким будет качество игристого вина [15]. Указанные химические реакции происходят последовательно, и среди игристых вин различают вина, выдерживавшиеся на дрожжевом осадке недолго и шампанизация которых обусловлена в основном брожением, и вина, длительное время выдерживавшиеся на дрожжевом осадке, у которых органолептические свойства формируются в основном именно этими химическими реакциями.

Некоторые реакции в процессе созревания вин на дрожжевом осадке

По мере созревания вин на дрожжевом осадке содержание аминокислот в игристых винах постепенно меняется, и это изменение влияет на вкус и аромат конечного продукта [18]. В ходе вторичного брожения содержание аминокислот сначала уменьшается, так как дрожжи быстро их утилизируют как необходимый для роста источник азота. Дрожжи предпочитают метаболизировать определенные аминокислоты, поскольку они способны легко их расщеплять, причем у разных штаммов дрожжей разные предпочтения, и даже дрожжи одного и того же штамма ведут себя по-разному в зависимости от условий роста [31]. Когда дрожжи начинают испытывать нехватку сахаров и попадают в условия стресса, они начинают выделять в вино азот, но уже в другой форме, отличной от той, в которой они его поглощали. Эта стадия (ее называют экскрецией) наступает обычно через 1–2 мес. после начала вторичного брожения [4, 13, 19, 54].

В течение следующих 4–6 мес. в вине происходят лишь незначительные изменения содержания и типов аминокислот. Мертвые дрожжевые клетки остаются целыми и неповрежденными [12], но в этих клетках ферменты продолжают вступать в химичес-

* Удаление пробки в процессе бутылочной шампанизации вин после окончания брожения в целях удаления дрожжевого осадка. Часто проводится в ледяной «бане». — Примеч. ред.

кие реакции, медленно расщепляя клеточные стенки. Большинство этих ферментов представляют собой внутриклеточные протеазы, которые медленно осуществляют автолиз дрожжей и высвобождают азотистые соединения в вино. Эти соединения, как правило, являются белками (или их фрагментами — пептидами) и различными аминокислотами. Такое содержание аминокислот сохраняется в вине в течение всего периода «отдыха» в течение нескольких месяцев при нормальной температуре брожения (от 10 до 20 °С). Этот период сменяется стадией реактивации, когда активность ферментов возобновляется, а содержание аминокислот снова возрастает [19, 31, 36, 54].

Замедленная активность ферментов продолжается — протеазные ферменты активны и через 8 лет. С началом процесса автолиза эти ферменты гидролизуют дрожжевые клетки с образованием аминокислот, являющихся продуктом расщепления белков. Общий объем сухой массы дрожжей в процессе автолиза может уменьшиться до 25% начального объема [12, 13, 31].

Процесс медленного расщепления белков дрожжей выражается в росте содержания пептидов, побочного продукта расщепления белков. Через 4 года контакта вина с дрожжевым осадком концентрация пептидов становится в два раза выше, чем через 1 год их контакта. Эти побочные продукты затем вступают в реакцию с другими содержащимися в вине соединениями — винно-каменной и яблочной кислотами, спиртом и аминокислотами, в связи с чем концентрация аминокислот в вине в течение нескольких лет медленно меняется. В процессе автолиза происходит постоянное высвобождение аминокислот, сразу же связывающихся с другими соединениями и участвующих в разных химических реакциях. Аминокислоты являются предшественниками (прекурсорами) вкусо-ароматических соединений — высших спиртов, лактонов, полиаминов и эфиров аминокислот, а сами аминокислоты могут иметь сладкий вкус. Крупные молекулы белков и пептидов могут связываться с некоторыми обычно летучими соединениями и удерживать их в растворе, сокращая тем самым степень их участия в формировании винного аромата. Отдельные аминокислоты (цистеин и метионин) содержат серу, высвобождаемую при их расщеплении. Аромат выдержанных шампанских вин типичен для серосодержащих соединений и напоминает аромат кофе и обжаренных орехов [19].

В ходе пребывания вина на дрожжевом осадке меняется и концентрация липидов [35, 51, 56]. Вторичные и третичные реакции аминокислот и липидов продолжают формировать аромат и другие органолептические свойства вина. Связывающие CO_2 макромолекулы этих соединений существенно влияют на поведение пены и углекислого газа.

Технологии проведения созревания давно привлекают внимание ученых. Так, увеличение количества тепла в процессе созревания вина на дрожжевом осадке результатов не дало. Похоже, что это связано как с инактивацией некоторых протеаз при температурах ниже 30 °С, так и с тем, что вторичные реакции побочных продуктов происходят с иной скоростью, чем протеазные реакции. К другим методам ускорения созревания относятся внесение дрожжевых экстрактов или смешивание. Они не ускоряют и не усиливают автолиз, но могут увеличить содержание в вине аминокислот путем усиления их экскреции из клеточных стенок [13, 19, 28, 40].

Неферментативное воздействие на состав вина, созревающего на дрожжевом осадке

На вкус и аромат вина влияют также присутствующие в нем стенки дрожжевых клеток. При контакте с клеточными стенками уменьшается концентрация в газообразной фазе изоамилового спирта, октанола, этилгексаноата и этилоктаноата. Между стенками клеток и гидрофобными молекулами связи крепче, что обусловлено наличием в клеточных стенках липидов [35]. Через 6 нед. вторичного брожения начинают расщепляться соединения, находящиеся в клеточной мембране, а еще через 3 мес. они полностью плазмолизуются [45]. Через шесть месяцев первичного брожения на дрожжевом осадке происходит увеличение концентрации в вине полисахаридов. Маннан из дрожжей при их осаждении соединяется с белком, причем этот эффект зависит от штамма дрожжей, температуры брожения и времени [33]. Меняется и содержание в вине липидов. В вино из дрожжей переходят триацилглицериды, которые затем участвуют в других реакциях; так, может происходить окисление триацил-глицеридных жирных кислот и их быстрое расщепление до небольших молекул, что влияет на вкус и аромат вина [56].

Через 6 мес. пребывания вина на дрожжевом осадке на этерификацию и образование летучих соединений начинают влиять значение рН и титруемая кислотность. С увеличением титруемой кислотности растет содержание этилгексаноата, этиллактата, диэтилмалата и октановой кислоты, а с ее уменьшением растет содержание изоамилацетата и фенетилового спирта. Повышение значения рН приводит к увеличению содержания изоамилацетата, уксусной и октановой кислот, но вызывает снижение содержания этиллактата и диэтилмалата [44].

Экскреция аминокислот

Экскрецию аминокислот не следует путать с автолизом. Экскреция — это начальное увеличение содержания в вине аминокислот в ходе и сразу после завершения вторичного брожения и представляет собой своего рода «утечку», а не ферментативный процесс. Для первой стадии образования осадка требуется исчерпание запаса сахаров в вине [12]. На этой ранней стадии возрастает содержание в вине аминокислот, так как дрожжи начинают выделять питательные вещества, усвоенные ими в процессе брожения [19]. В течение первых 3–12 мес. созревания вина в бутылке эта концентрация аминокислот не меняется, но затем она начинает возрастать [54]. Наибольшая концентрация аминокислот достигается через 6–12 мес. после завершения брожения. Такое возрастание содержания аминокислот является пассивным процессом неферментативного характера, в связи с чем его нельзя считать частью автолиза. Состав высвобождаемых при этом аминокислот отличается от состава аминокислот, изначально усвоенных дрожжами.

Автолиз и ферментативная активность

После завершения брожения ферментативная активность резко уменьшается, достигая наименьшего значения через 6 мес., а затем снова возрастает [19]. При контакте вина с дрожжевым осадком небольшому повышению содержания аминокислот способствуют внутриклеточная протеаза и карбоксипептидазы [52]. Гидролиз белков дрожжей протеазами и пептидазами начинается спустя несколько месяцев после за-

вершения брожения. Наибольшая концентрация аминокислот достигается через 6–12 мес. Последующее уменьшение их содержания происходит под действием реакций, вызывающих образование предшественников ароматических соединений или дезаминирование (особенно аланина и аргинина) [19]. Значение рН вин, изготовленных путем шампанизации, составляет от 2,9 до 3,2, что благоприятно для А-протеазы, молекулярная масса которой составляет 7600. А-протеаза наиболее ярко проявляет себя при рН = 3 [36], и, хотя повышение температуры может повысить активность протеазы, ускорение автолиза под действием повышенной температуры не приводит к началу соответствующих реакций [28]. В действительности ферментативные процессы при температуре свыше 45 °С прекращаются [19], а понижение температуры может привести к началу желаемых вторичных реакций [28]. Активность протеазы дрожжей в процессе созревания игристых вин при температуре 30 °С начинает снижаться примерно через 40 дней [40]. При 20 °С активность протеазы выше, чем при 10 °С.

Активность внеклеточной протеазы достигает значений, близких к пределу обнаружения, вследствие чего она изучалась при концентрациях дрожжевого осадка, в сто раз превышающих нормальные [52]. После завершения вторичного брожения протеолитическая активность прекращается, а через несколько месяцев она возобновляется и постепенно возрастает в течение двух лет, достигая максимального значения через шесть лет [31]. За первый месяц содержание белков уменьшается, а аминокислот — возрастает. В течение четырех месяцев созревания концентрация аминокислот (особенно аспарагиновой кислоты, гистидина и лизина) продолжает возрастать в течение первых 4 мес. созревания [4].

Способность к автолизу определяется количеством растворимого азота, высвобождаемым известной массой дрожжей в течение 48 ч в водно-спиртовой раствор со значением рН 3,5 и температурой 37 °С. Автолиз представляет собой потерю сухой массы дрожжей с уменьшением содержания в этой сухой массе белков и нуклеиновых кислот при наличии внутриклеточной протеолитической активности [31]. Уменьшение содержания аминокислот в клеточных стенках связано с потерей глюкозамина и фосфата; под воздействием глюканазы снижается и содержание глюкапов в клеточной стенке, но толщина клеточных стенок остается той же, только они становятся более пористыми и рыхлыми [12]. При нагревании до 42 °С в течение 3–72 ч в винах, изготовляемых промышленным способом, возрастает содержание пептидов и аминокислот. Это явление связано с экскрецией и отличается от такого же явления вследствие выдерживания вина на дрожжевом осадке [13]. В ходе вторичного брожения или непосредственно после его завершения содержание растворимого азота (в частности, аминокислот) существенно возрастает и не может служить надежным индикатором автолитической активности. В фазе реактивации, соответствующей перестройке внутриклеточной структуры, происходит высвобождение (особенно из вакуолей) литических ферментов [31], и при этом из дрожжей высвобождается 30% азота, четверть которого представлена глутаминовой кислотой и аланином [36].

Вина, сброженные в чанах с добавлением дрожжей, богаты летучими соединениями. В таких винах наблюдается повышенная концентрация этилпальмитата, этилпальмитолеата, этилстеарата, этилолеата и этиллинолеата. Сезонное повышение температуры не приводит к существенному увеличению содержания соединений с низкой точкой кипения, зато увеличивает содержание соединений с высокой точкой кипения (этот эффект прежде путали с концентрацией терпенов).

Осветление

Существуют два метода осветления вина и удаления дрожжевых клеток и других мелких частиц из резервуаров или бутылок — фильтрование с противодавлением и ремюаж (*remuage*). Метод ремюажа состоит в том, что бутылку встряхивают, чтобы собрать в горлышке весь осадок, а затем ее оставляют горлышком вниз. Этот метод неприменим для удаления осадка из резервуаров.

Производство вин без осветления

Хотя этот метод (скорее, отсутствие метода) традиционно использовался при производстве игристых вин «бутылочным методом», в последнее время он промышленно не применяется. Тем не менее до изобретения фильтрования и ремюажа все игристые вина содержали осадок, и для них использовали особые бокалы с углублением в нижней части, куда опускался осадок, а чистый напиток оставался сверху. Так или иначе, высокий потребительский спрос на нефильтованное пиво с дрожжевым осадком может павести на определенные размышления относительно неосветленных вин.

Ремюаж и дегоржаж

Процесс ремюажа, трудоемкий традиционный метод удаления осадка из игристых вин, получаемых по «бутылочному методу», состоит в быстром переворачивании бутылок на особой деревянной подставке (пиюпитре). При встряхивании осадок, состоящий из дрожжевых клеток и осветляющих веществ, и воздушные пузырьки, образующиеся благодаря воздушному зазору в горлышке бутылки, очищают внутреннюю поверхность бутылки, и осадок перемещается в ее горлышко [22]. На большинстве предприятий этот процесс механизирован без существенной потери качества. Бутылки помещают в металлические или деревянные клетки и вставляют в устройство, одновременно переворачивающее все бутылки так же, как это делалось и вручную [23]. После того как осадок окажется в горлышке, вино можно хранить неопределенно долго.

Следующим этапом удаления осадка является замораживание горлышка. В горлышке образуется пробка из дрожжевого осадка, которую и замораживают до твердого состояния, после чего бутылку снова поворачивают, и замороженная пробка остается в горлышке. Под действием внутреннего давления замороженная пробка из осадка выталкивается из бутылки, в которой остается чистое вино.

До изобретения метода с замораживанием дрожжевой пробки применяли метод дегоржажа, заключающийся в осторожном вынимании корончатой или корковой пробки по мере возвращения бутылки в вертикальное положение. Как только осадок начинал сползать назад, бутылку открывали, и из нее быстро вылетал осадок вместе с некоторым количеством вина.

Фильтрование

Возможность фильтровать игристые вина для осветления без снижения степени их карбонизации существенно облегчила крупномасштабное производство. Такое фильтрование применяется для вин, изготавливаемых резервуарным методом, «из танка в танк», а для вин, получаемых бутылочным методом, используется их переливание под давлением обратно в резервуар. При перекачивании в резервуар для розлива в бутылки такое вино проходит фильтрование, а затем его снова разливают в бутылки.

Окончательный розлив в бутылки

В системе классификации игристых вин один из нюансов имеет отношение к окончательному розливу в бутылки. Что касается вин, полученных резервуарным методом, то здесь ясно, что бутылка не является резервуаром для брожения, однако вина, изготовленные бутылочным методом, можно разделить на три категории. Во-первых, вина, осветленные фильтрованием и затем розлитые в бутылки, относятся к категории «сброженных в бутылке», и такой способ известен под названием «метод перемещения». Во-вторых, вина, осветленные путем ремюажа и дегоржажа, а затем розлитые в другие бутылки, также называют «сброженными в бутылке», и такой способ получил название «транссерсаж». В-третьих, существуют вина, сброженные, осветленные и дегоржированные в одной и той же бутылке, и они называются «сброженными в одной и той же бутылке».

Подслащивание

Некоторые игристые вина к концу вторичного брожения имеют естественный сладкий вкус. Это происходит благодаря прерванному или частичному брожению. Данный тип игристых вин характеризуется наличием или остаточного виноградного сахара, или сахара, добавленного в ходе вторичного брожения в качестве подсластителя. Такой способ подслащивания является, вероятно, наиболее старым. Тем не менее большинство игристых вин после вторичного брожения являются сухими. Как правило, такие вина характеризуются низким значением pH, высокой кислотностью и относительно низким содержанием спирта, в связи с чем подслащивание их улучшает. Сахар добавляется в ходе розлива в виде сладкого жидкого сиропа, называемого дозажем (*dosage*).

Целью добавления в вино сахарного сиропа является формирование округленного, мягкого, нетерпкого вкуса и защита вина от порчи. Взаимодействие сахара и его носителя (жидкости, в которой он растворен) с игристым вином может быть довольно сложным. Сахар влияет на растворимость ароматических соединений, а степень сладости может повлиять на восприятие кислотности, горечи и вязкости вина. На восприятие данного вина человеком и на ход химических реакций в вине может влиять также добавление в вино бренди или кислоты. Добавляемые в игристые вина сиропы представляют собой, как правило, 65%-ный сахарный раствор с двуокисью серы или другим консервантом. В США для подслащивания допускается применение виноградного бренди, концентрированного виноградного сока, а также лимонной, аскорбиновой, фумаровой и яблочной кислот. Допускается использование и чистого сахарного водного раствора, но при этом содержание сахара в нем должно составлять не менее 60° по Бриксу. В США не существует ограничений по содержанию сахара в отдельных типах игристых вин. Обычно американские производители руководствуются стандартом Межпрофессионального комитета по производству шампанских вин (*CIVC, The Committee Interprofessional du Vin de Champagne*). Данный стандарт определяет не уровень сладости, а, скорее, ее ощущение, характерное для того или иного типа игристых вин. В двух разных винах может содержаться одно и то же количество сахара, но при этом одно из них будет восприниматься сухим, а другое — полусухим. Внедрению некой абсолютной шкалы препятствует взаимодействие с сахаром всех других компонентов вина, о чем свидетельствует «перекрытие» по содержанию сахара отдельных типов игристых вин (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Взаимосвязи типов игристых вин, их относительного вкуса и содержания сахара

Наименования типов вин	Соотношение CIVC, г сахара/л вина	Относительный вкус
<i>Natur, pas dose</i> (натуральное, без дозажа)	0	Очень сухое
<i>Brut</i> (брют)	0–15	Сухое
<i>Extra sec, Trocken,</i> <i>Extra dry</i> (сухое)	12–20	Чуть сладкое
<i>Sec</i> (полусухое)	17–35	Слегка сладкое
<i>Demi-sec</i> (полусухое, полусладкое)	33–50	От умеренно сладкого до сладкого
<i>Doux</i> (сладкое)	Более 50 г/л	Очень сладкое

Выдержка вина — влияние тепла и света**Влияние тепла на органолептические свойства вина**

Умеренный нагрев ускоряет процесс созревания вина. Для молодого вина полезно некоторое пребывание при температуре от 20 до 30 °С, но более долгое нахождение при такой температуре может иметь негативный эффект. Пребывание вин *Chardonnay* и *Semillon* при 45 °С в течение трех недель придает им усиленный дубовый, медовый и дымный характер в ущерб фруктовому аромату. Ускоренная высокотемпературная обработка (до 90 °С в течение 10 мин) воздействия на органолептические свойства не оказывает [20]. Глюкозиды терпенов под действием тепла гидролизуются, что может усиливать аромат данного сорта винограда, но после начального усиления фруктового аромата монотерпены растительного происхождения гидролизуются и окисляются до продуктов, не имеющих запаха (или с высоким пороговым значением его восприятия) [15].

Нагрев и образование этилкарбамата

Из-за высокой концентрации аминокислот в некоторых игристых винах вероятность образования этилкарбамата под воздействием нагревания очень велика [53].

Нагрев и продукты реакции Майяра

В результате добавления сахарного сиропа при дегоржировании готовое игристое вино содержит глюкозу и фруктозу. Реакции с участием сахара, происходящие в вине при нагревании, изучались в связи с термической обработкой хереса. Одним из побочных продуктов фруктозы при нагревании является гидроксиметилфурфурал, обладающий запахом ромашки и слегка горьким вкусом. Высокая концентрация в игристых винах аминокислот и присутствие сахаров и альдегидов делают весьма вероятным возникновение в них реакций Майяра, причем их началу способствуют относительное длительное хранение таких вин и наличие спирта, снижающего активность воды [17]. Тем не менее в настоящее время публикаций по этому вопросу очень мало.

Нагрев и изменения в составе сложных эфиров

Стабильность сложных эфиров динамически меняется в соответствии с законом о массовом равновесии. В конце брожения содержание фруктовых сложных эфиров, образующихся при ацетил-КоА-этерификации спиртов, обычно значительно превышает их количество, соответствующее химическому равновесию. В связи с этим многие эфиры уксусной кислоты при выдержке регидролизуются до спиртов и уксусной кислоты с утратой фруктового аромата. Тем не менее при выдержке могут формироваться новые сложные эфиры (например, этиллактат), начальное содержание которых не превышало значений, свойственных химическому равновесию. Оба этих процесса при повышенной температуре протекают с большей интенсивностью [47].

Нагрев и окисление

Для предотвращения окисления фенолов и ароматических соединений в вино добавляют двуокись серы. Если количества двуокиси серы, являющейся донором электронов и превращающейся в сульфат, недостаточно, то этиловый спирт может окислиться до ацетальдегида. В винах, в которые при дегоржировании добавлялись SO_2 и аскорбиновая кислота в разных сочетаниях, через 11 месяцев было обнаружено наивысшее содержание ацетальдегида, а потемнение оказалось наименьшим. Содержание аскорбиновой кислоты составило 52–70% от начального уровня независимо от того, добавлялась ли она в сочетании с SO_2 или нет [38]. Исследования в Калифорнии показали, что вино, сброженное в бутылке емкостью 750 мл с корковой пробкой, после дегоржирования и добавления сахарного сиропа (дозажа) после годовой выдержки при нормальной температуре в хранилище (около 14°C) теряет в среднем около 20 ppm общего содержания двуокиси серы. При этом около 5 ppm теряется в течение первых трех недель пребывания при данной температуре (или по 0,23 ppm в день), что вполне согласуется с опубликованными данными [43].

Нагрев, внутреннее давление и укупорка бутылок

При заданной температуре 750 мл жидкости, содержащей 12%-ный раствор спирта, дает на каждые 10°C увеличение объема на 2,3 мл [7]. В зависимости от ориентации бутылки давление внутри нее может возрасти (если бутылка расположена пробкой вниз) или воздушный зазор будет смещаться в направлении пробки и вокруг нее (если бутылка расположена пробкой вверх). При понижении температуры до нормальной давление в бутылке снижается (если бутылка расположена пробкой вниз) или соответствующий объем воздуха смещается от пробки вниз (если бутылка расположена пробкой вверх). Так как воздух в бутылке на 20% состоит из кислорода, то при ориентации бутылки пробкой вверх существует теоретическая возможность насыщения вина кислородом. Чередование нагрева и охлаждения является для вина негативным фактором, так как при этом происходит насыщение вина кислородом. Здесь резонно встает вопрос, насколько все это относится к игристым винам, которые уже находятся под давлением? Можно было бы ожидать, что при хранении пробкой вверх колебания температуры на них сказываться не должны. Однако увеличение внутреннего давления при повышении температуры может оказывать на игристые вина иное влияние (которое еще не до конца понято учеными), обуславливающее пенообразование из-за изменений в содержании растворенного CO_2 .

Нагрев и нестабильность белков

Игристые вина содержат относительно большое количество белков. Почти все (если не все) белки под действием тепла денатурируются. Так, например, тест на стабильность белка состоит в нагревании вина до определенной температуры за заданное время. Из-за нестабильности белков к тепловому воздействию игристые вина не стабилизируют, поскольку эти белки необходимы для последующего расщепления в ходе выдержки на прекурсоры ароматических соединений [9].

Свет

Увеличение в начале 1970-х гг. случаев «светового удара», приводящих к изменению аромата, могло быть вызвано ухудшением качества бутылочного стекла, ростом использования прозрачных бутылок, а также более частым воздействием на вино «дневного света» (флуоресцентного) [16]. Серосодержащие аминокислоты и рибофлавин представляют собой светочувствительные соединения, и при воздействии на них света с длиной волны 370–440 нм происходит переход двух протонов от метионина к рибофлавиону, что приводит к образованию метангнола или сероводорода [39]. Изменение органолептических свойств вина может иметь место даже после трех часов нахождения вина на расстоянии 35 мм от двух сорокасвечовых лампочек. Такие органолептические изменения проявляются в ослаблении цитрусового аромата и усилении капустного и кукурузного запаха, «мокрой псины» и др. [16].

Пена и пузырьки

Важным аспектом производства игристых вин, как и следует ожидать, если продукт включает двуокись углерода, является измерение и количественная оценка пенообразования и пузырьков.

Пузырьки

Пузырьки в бокале показывают потребителю, что вино карбонизировано. Размер и поведение пузырьков обычно считаются показателями качества вина — чем они меньше и чем более постоянны их «струйки», тем выше качество. Хотя на поведение углекислого газа в вине воздействуют разные производственные факторы, наибольшее влияние на вид и поведение пузырьков имеет качество стекла бокала. Поверхностное натяжение, растворимость углекислого газа, вязкость, плотность и глубина жидкости, парциальное давление углекислого газа, свойства поверхности стекла и габариты тары — все это влияет на шипучесть игристых вин [11]. Для изучения цикла образования пузырьков применяются эксперименты со стробоскопическим источником света [32].

Пена

Способность игристых вин в дополнение к струйкам пузырьков образовывать пену (по-французски — *mousse*) является их отличительной особенностью. Чтобы понять лежащие в основе пенообразования химические процессы, необходимо произвести количественную ее оценку и дать описание пены. Существенно облегчили проведение таких анализов разработанные в недавнее время способы анализа и оборудование

Mosulux. Такие количественные оценки позволили изучить воздействие на пену макромолекул, липидов и белков. Соединения, увеличивающие способность к пенообразованию (начальное пенообразование), одновременно снижают стабильность пены (способность сохранять форму). Для игристых вин определяющими являются три показателя: распространение пены, устойчивость пены и средняя продолжительность существования пузырьков [49]. Измерения пузырьков и пены позволили показать, что с уменьшением размера пузырьков уменьшаются потери CO_2 . Эти потери зависят также от содержания сахара, давления и цвета вина [6]. Некоторые свойства вина с уменьшением содержания коллоидов и взвешенных частиц становятся менее выраженными. Если эти частицы гидрофильны, то могут срабатывать электростатическое отталкивание и стерический фактор. Белки вина, имеющие при винном рН положительный заряд, могут влиять на свойства пены именно через эти механизмы [49].

Осознание влияния состава виноматериала на поведение пены позволило провести оценку виноматериалов, полученных из одного сорта винограда. Вина, полученные из собранной распавшейся пены, характеризовались большей способностью к пенообразованию и большей стабильностью пены, чем вина, изготовленные из соков с большим отношением содержания сахара к кислотности. Для контроля способности игристых вин к пенообразованию можно использовать купажирование виноматериалов, полученных из одного сорта винограда [34]. В виноматериалах, которые еще не подвергались карбонизирующему брожению, стабильность пены зависит от общего содержания линолевой кислоты (то есть от суммы содержания свободной, несвязанной кислоты и кислоты, входящей в состав других соединений). Высота пенной шапки увеличивается вместе с ростом содержания винно-каменной кислоты и глюкозы и уменьшается с повышением содержания белков. В винах типа *Cavas* (подвергавшихся карбонизирующему брожению) высота пенной шапки увеличивается с ростом концентрации пальмитиновой кислоты. Стабильность пены в таких винах будет тем выше, чем выше в них концентрация белка, ксилозы и полисахаридов, снижаясь с увеличением общего содержания двуокиси серы. В винах типа *Cavas* на стабильность пены и высоту пенной шапки положительно влияет концентрация жирных кислот, а концентрация белков может влиять на пену по-разному. Эти данные существенно отличаются от полученных при исследованиях пива, что объясняется более высоким содержанием спирта и распределением жирных кислот в виде компонентов фосфолипидов, триглицеридов и липопротеинов [46].

Что касается шампанских вин (игристых вин, карбонизированных в результате вторичного брожения в бутылках), при производстве которых используются иммобилизованные дрожжи, то фильтрование основного вина отрицательно сказывается на поведении пены. Фильтрование основного вина перед карбонизирующим брожением через мембраны с размером пор 0,2 нм уменьшает высоту пенной шапки готового игристого вина, а фильтрование через мембраны с размером пор 0,45–3 нм (или отсутствие фильтрования) оказывает на нее менее явное влияние [59]. На состав пены сильнее влияют гидрофобные белки, чем гидрофильные. В шампанских винах пенообразующие белки имеют размер от 20 до 30 тыс. дальтонов (атомных единиц массы), а белки, влияющие на состав пены, маленькие и кислотные [8]. Сравнение «пенного» вина и отделенного от него «непенного» вина с основным виноматериалом позволило показать, что на поведение пены не влияют такие факторы, как содержание органических кислот, титруемая кислотность, общее содержание азота, кальция, калия, магния или натрия. В то же время важными факторами,

влияющими на поведение пены, оказываются содержание белка, полисахаридов и железа. Белки могут стабилизировать пену по двухслойной модели Бибба [9].

Краткое резюме

Изготовление карбонизированных вин требует терпения и мастерства. Традиционные методы, уже давно успешно применяющиеся при производстве вин из определенного местного сорта винограда, защищены как законодательно, так и в профессиональных соглашениях. Тем не менее в настоящее время имеется множество способов создавать новые игристые вина разных типов и «стилей». Использование новых сортов винограда или старых, но ранее не применявшихся в производстве игристых вин, может привести к созданию совершенно нового продукта независимо от технологии его карбонизации. Традиционный «шампанский» способ, наиболее распространенный способ получения игристых вин, продолжает развиваться. Внедрение в технологию их производства методов купаживания, внесения сахара, дегоржирования для удаления дрожжевого осадка, кронен-пробок, средств механизации переворачивания бутылок и последних достижений в области применения иммобилизованных дрожжей свидетельствует, что можно усовершенствовать любую, даже самую защищенную технологию.

Для производителей игристых вин важно понимать, почему разрабатываются те или иные методы и почему они работают, выбрав из них наиболее применимый для производства конкретного типа вина. Кроме того, очень важно понять, что получаемый продукт и технология его производства между собой жестко взаимосвязаны, что изменение одного элемента обязательно потребует изменения других. Тем не менее до тех пор, пока игристые вина будут радовать потребителей, мы будем знать, что наши усилия оказались ненепригодными.

Литература

1. Amerine, M.A., Berg, H.W., Kunkee, R.E., Ough, C.S., Singleton, V.L., Webb, A.D. (1980). *The Technology of Wine Making*, 4th edn. Westport, CT: AVI Publishing Company.
2. Amerine, M.A., Joslyn, M.A. (1970). *Table Wines: The Technology of Their Production*, 2nd edn. Berkeley, CA: University of California Press.
3. Amerine, M.A., Roessler, E.B. (1983). *Wines: Their Sensory Evaluation*. New York: W.H. Freeman and Company.
4. Ari'izumi, K., Suzuki, Y., Kato, I., Yagi, Y., Otsuka, K., Sato, M. (1994). Winemaking from Koshu variety by the sur lie method: change in the content of nitrogen compounds. *Am JEnol Vitic* 45(3), 312–318.
5. Armstrong, D., Rankine, B., Linton, G. (1994). *Sparkling Wines: The Technology of Their Production in Australia*. Adelaide, South Australia: Winetitles.
6. Bach, H.-R., Fay, J.-R., Galtes-Gotz, B. (1992). Bin reproduzierbar messung der CO₂-desorption aus schaumwein. *Die Wein-Wissenschaft* 47(2), 46–52.
7. Boulton, R.B., Singleton, V.L., Bisson, L.F., Kunkee, R.E. (1996). *Principles and Practices of Winemaking*. New York: Chapman and Hall.
8. Brissonnet, F., Maujean, A. (1991). Identification of some foam-active compounds in champagne base wines, *Am. J. Enol. Vitic.* 42(2), 97–102.

· СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВИНА. ХЕРЕС, ПОРТВЕЙН И МАДЕРА

Г. П. Ридер, М. Домингес
(*H.P. Reader, M. Dominguez*)

Введение

Определение и описание

Специальные вина, также известные как ликерные (десертные), производят путем крепления сброженного, частично сброженного или несброженного виноградного сусла винным спиртом. Согласно стандартам ЕС, креплеными преимущественно считаются вина с содержанием введенного спирта 15–22% и общим содержанием спирта (введенный плюс собственный) не менее 17,5% об.; при этом допускается исключение для вин *vino generoso*, то есть вин с содержанием спирта 15,0% и сахара менее 5 г/л, производимых в определенных, четко очерченных областях [37]. Под это определение подпадают и вина, о которых пойдет речь в настоящей главе, где мы будем рассматривать только те сорта вин, крепость которых полностью или частично обусловлена креплением, — для них мы будем пользоваться определениями «специальное» или «ликерное» как синонимами. В этой главе мы не будем касаться ароматизированных винных настоек типа вермутов и вин, производство которых основано на переработке и сбраживании концентрированного виноградного сока.

Мы попытаемся представить обзор современных технологий производства специальных вин, особое внимание уделив хересу, портвейну и мадере (изготавливаемым «по месту происхождения» — в Испании, Португалии и островах Мадейра (исторически сложившихся, традиционных способов их приготовления мы будем касаться, лишь если их все еще применяют или они могут послужить иллюстрацией развития современных технологий). Подробнее об истории их производства см. работы [28, 36, 55, 58, 77, 78, 80, 94].

Вина того же типа, что херес или портвейн, но производимые в Австралии, США и ЮАР, во избежание путаницы мы будем называть винами типа «херес», типа «портвейн» и т. п. Строго говоря, хересом, портвейном и мадерой можно называть только те вина, которые имеют «Свидетельство о происхождении» (*Certificate of Origin*), однако мы позволим себе использовать эти термины и для описания соответствующих технологических процессов. Технология производства других великолепных традиционных европейских крепленых вин, например сицилийской масарлы (*Sicilian Masarla*), португальского москателя (*Moscatel de Setubal*) и французского «Пино де Шарант» (*Pineau de Charentes*) заслуживает отдельного рассмотрения, и здесь мы будем их касаться лишь в иллюстративных целях.

Производство портвейна, хереса и мадеры строго регламентировано: помимо соглашения ЕС по ликерным винам [38] в каждой области, где они производятся, существуют свои регламентирующие органы и правила, защищающие аутентичность и качество своих вин, — в частности, *Consejo Regulador de la Denominacion de Origen «Jerez-Xeres-Sherry»*, *Instituto do Vinho do Porto* и *Instituto do Vinho da Madeira*, созданные соответственно в 1934, 1933 и 1979 гг. [36, 58, 78]. Подробное описание этих правил выходит за рамки данной главы, но некоторых их аспектов нам придется касаться по мере необходимости.

И наконец, осознавая всю важность в формировании свойств и качества конечного продукта правильно организованного виноградарства, мы ограничимся лишь теми его аспектами, которые непосредственно влияют на особый, уникальный «характер» этих вин. Здесь мы можем также отослать читателя к различным опубликованным работам по этим вопросам (см., например, [31, 33, 34, 61, 63, 64, 66, 69, 78, 80, 113, 144]).

Происхождение специальных вин и их современный статус

Практика добавлять в частично или полностью сброженное дрожжами виноградное сусло виноградный спирт и получать вина разного букета и той крепости, которую может дать брожение данного сусла, возникла не менее 300 лет назад [80]. Похоже, что традиционные крепленые вина издавна ассоциируются с теми областями, где климат и почва не позволяют выращивать виноград, пригодный для производства высококачественных светлых вин. Таким образом, в регионах с теплым или жарким климатом, где получают мягкие белые столовые вина (область производства хереса в Испании) и терпкие красные вина (область производства портвейна в Португалии), или в регионах, где более прохладное и влажное лето придает вину кислинку и «травянистый» привкус (например, Мадера), для получения оригинальных и «стильных» вин применяют их крепление и различные технологии созревания и купажирования. Конечно, практика добавления в вино спирта в некоторых случаях связана со стремлением подавить размножение в нем микроорганизмов во время хранения и транспортировки; несмотря на неблагоприятную для микроорганизмов среду крепленых вин, сами по себе крепленые вина не свободны от проблем с биологической стабильностью (см. далее раздел «Микробиологическая порча»).

Точная оценка мирового производства и потребления крепленых вин практически невозможна, так как в мировой статистике практически не различаются крепленые и не крепленые вина. Тем не менее в табл. 8.1 представлены некоторые сводные данные, свидетельствующие (несмотря на определенное сокращение продаж крепленых вин), что общий объем их продаж все еще достаточно велик. Повышенное содержание спирта в таких винах позволяет потреблять их и как аперитивы, и после еды.

Таблица 8.1

Мировые объемы продаж специальных вин

Тип вина	Годовые объемы продаж, гл					
	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Херес	881 900	799 115	814 436	743 019	695 378	569 002
Портвейн	922 987	903 779	944 648	953 843	957 450	950 940
Мадера	36 476	37 570	38 752	36 273	40 176	47 074
Всего	1 841 363	1 740 464	1 797 836	1 733 135	1 693 004	1 567 016

По данным *Consejo Regulador de Denominacion de Origen «Jerez-Xeres-Sherry»*, *Instituto do Vinho do Porto* и *Institute do Vinho da Madeira*.

Основные технологические процессы

Обобщенные технологические схемы производства портвейна, хереса и мадеры приведены на рис. 8.1 *а, б и в* соответственно (более детально мы их рассмотрим ниже). Хотя в ЕС существуют географические и нормативные ограничения на производство этих напитков за пределами четко ограниченных территорий, в Новом Свете виноделы могут пытаться производить несколько видов специальных вин с аналогичными свойствами. Херес получают только из белого винограда — из нескольких разновидностей *Vitis vinifera*. Портвейн можно производить как из красных, так и из белых сортов винограда, но выращиваемых отдельно. Мадеру готовят из отдельно выращенного и созревшего красного или белого винограда, причем в процессе созревания различия между ними стараются минимизировать. В херес, портвейн и мадеру для повышения крепости обычно добавляют спирт, но на разных стадиях технологического процесса. Виноматериал для хереса представляет в основном сухое вино, подвергнутое первичному спиртовому брожению до стадии сухости (то есть до содержания остаточных сахаров не более 2 г/л). Затем проводят крепление этих вин спиртом и подслащивание с помощью виноградного сахара (при необходимости). Крепление портвейна проводится в ходе первичного спиртового брожения — увеличение содержания этилового спирта эффективно подавляет активность дрожжей, в связи с чем источником всего сахара в конечном продукте является исходное виноградное сусло. Точное время добавления спирта зависит от «стиля» желаемого вина, но в большинстве вин спирт вносят после усвоения дрожжами примерно половины исходного сахара. Крепление мадеры можно проводить в ходе первичного спиртового брожения или в тот момент, когда оно достигает стадии сухости. Подслащивание проводится позже — либо концентрированным виноградным суслом, либо с помощью *surdo* (особого подслащивающего вина).

Все эти три типа вина своим особым «характером» во многом обязаны технологии созревания и купажирования. Виноматериалы для производства хереса характеризуются довольно легким ароматом, который резко усиливается в ходе созревания в дубовых бочках; при этом на поверхности может появиться (а может и не появиться) пленка из дрожжей, так называемая *flor*. Молодые вина, предназначенные для производства красного и, в меньшей степени, белого портвейна, обладают сильно выраженным вкусом данного сорта винограда, несколько изменяющимся при созревании, но очень важным для качества конечного продукта. Качество мадеры также в большой мере зависит от аромата свежесброженного сусла, но большинство вин подвергается длительному подогреву (*estufagem*) — около 3 мес. при температуре до 50 °С, что неизбежно сказывается на конечном продукте. Для этих крепленых вин характерно купажирование при созревании, причем для хереса, портвейна и мадеры купажирование проводят по-разному, и мы рассмотрим его ниже.

Поскольку для потребителя важно, чтобы вино было прозрачным (без осадка на дне бутылки), то большинство рассматриваемых в этой главе вин перед розливом в бутылки осветляют и стабилизируют (обычно методом холодной стабилизации при температуре ниже 0 °С). Подробнее эти технологии и исключения из них будут рассмотрены далее.

Спиртовое брожение

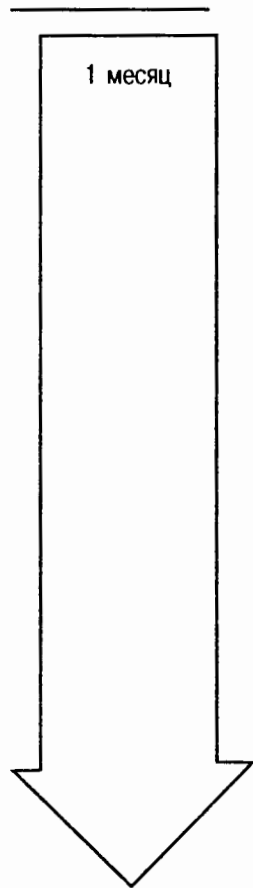
В настоящей главе мы не ставим целью подробно раскрыть метаболические процессы в ходе спиртового (первичного) брожения виноградного сусла, так как они прекрасно описаны в различных работах [26, 56, 83, 97, 122, 126]. В отличие от производства других ликерных вин, в регионах производства хереса, мадеры и портвейна при их брожении по-прежнему полагаются в основном на природные дрожжи — нативные (с собственно винограда) или со стенок оборудования. Такая приверженность частично обязана существующим традициям (при производстве хереса, например, промышленные дрожжевые культуры могут помешать развитию дрожжевой пленки), а также, возможно, вере в то, что нативные дрожжи — это то, что придает винам их «индивидуальность». В работе [64] показано, например, что на винзаводе в районе Бордо постоянно преобладает определенный штамм диких дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, но значение этих дрожжей для вин этого района еще до конца неясно, как не существует и достаточных количественных данных по их влиянию на херес, портвейн и мадеру. Пока что нет причин предполагать, что между штаммами дрожжей разных регионов существуют какие-либо отличия относительно хода брожения (см. соответствующие данные в [27, 56]), то есть размножение в первые дни брожения дрожжей родов *Kloeckera*, *Hanseniaspora*, *Candida* и, возможно, *Pichia* затем сменяется постепенным преобладанием *S. cerevisiae* — будь то нативных или внесенных [72, 80, 136]. Если брожение прерывается креплением до окончания спиртового брожения, как бывает при приготовлении большинства видов портвейна, некоторых видов мадеры и вин-подсластителей для хереса, то в этом случае влияние дрожжей-несахаромицетов на вкус и аромат конечного вина остается неясным и заслуживает отдельного исследования.

Спирты для крепления

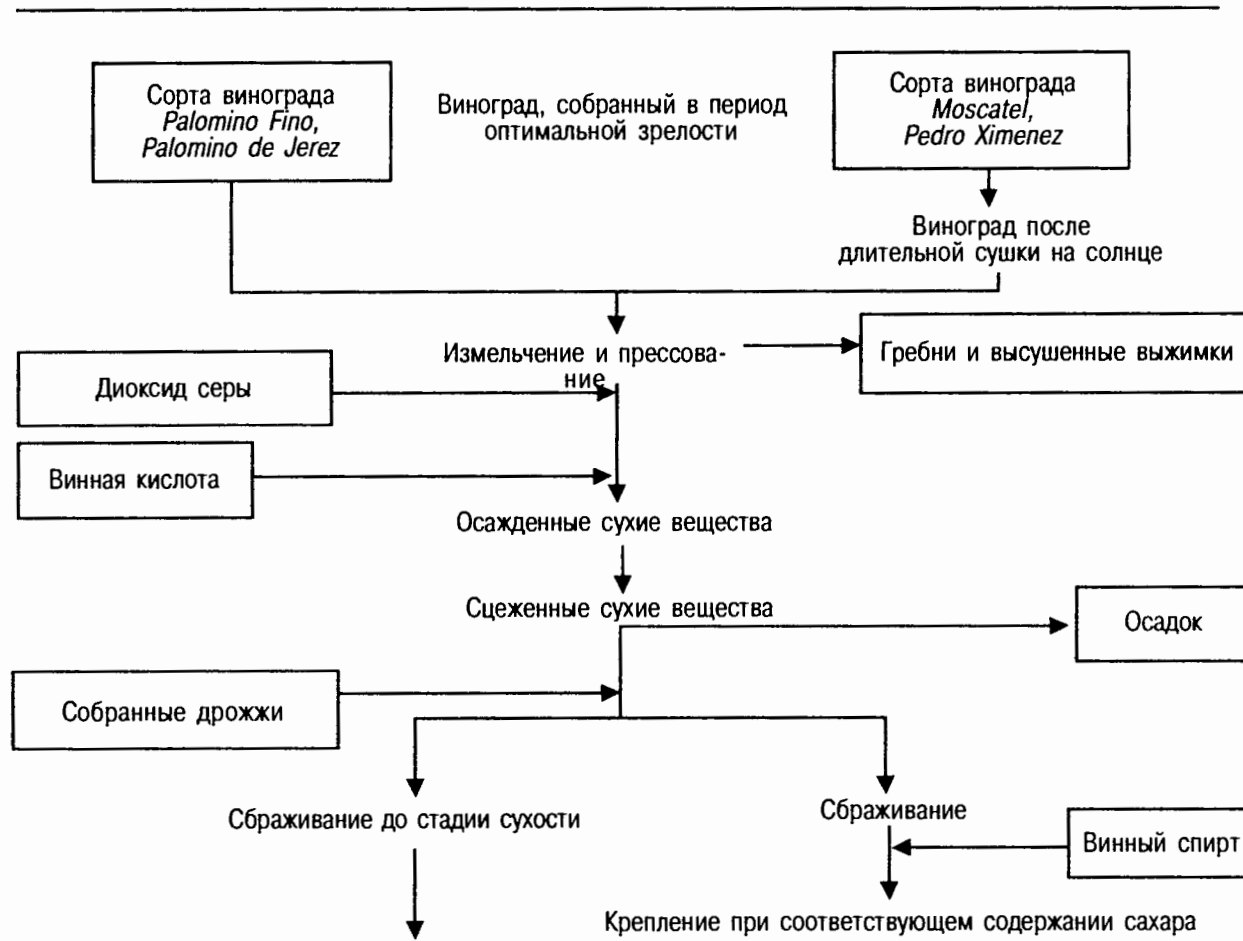
Для приготовления специальных вин, описываемых в этой главе, используются два вида спирта. Крепление хереса и мадеры производится с помощью почти нейтрального спирта крепостью не менее 96% об., дистиллируемого по непрерывной технологии из таких виноматериалов, как вино и выжимки, а для крепления портвейна используется винный спирт, обычно, хотя и неправильно, называемый «бренди», крепость которого 76–78% об. Спирты, используемые для крепления, могут производиться и не в регионах, определяющих наименование данных вин, — например, спирт для крепления хереса обычно поступает из испанской области Ла Манча, а для крепления портвейна — из разных областей Португалии и Европы.

Нейтральный спирт мало влияет на вкус и аромат получаемого напитка, он лишь повышает крепость и обуславливает вкусовой порог восприятия других соединений. В винном спирте для крепления портвейна содержится много высших спиртов, сложных эфиров и альдегидов, непосредственно влияющих на вкусо-ароматические свойства конечного продукта и косвенно — на процесс созревания (см. подраздел «Основные стили портвейна»). Виноделы других районов обычно для производства всех сортов специального вина используют нейтральный спирт, хотя для подчеркивания особого характера готового вина лучше добавлять к нейтральному спирту разные фракции дистиллята [24]. Значительную часть объема всех этих вин составляет спирт, в связи с

Примерное время с момента сбора урожая



Технологический процесс



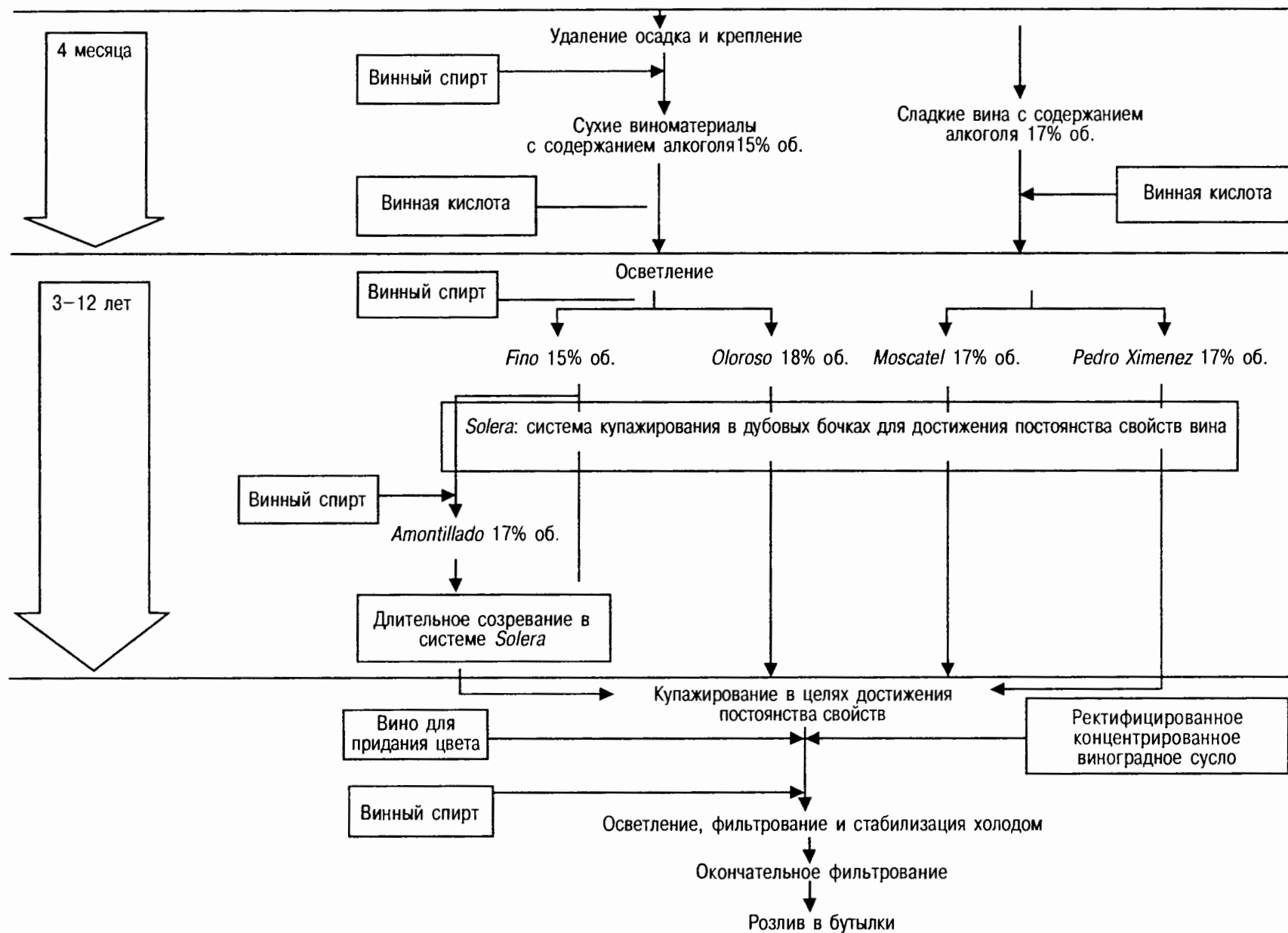
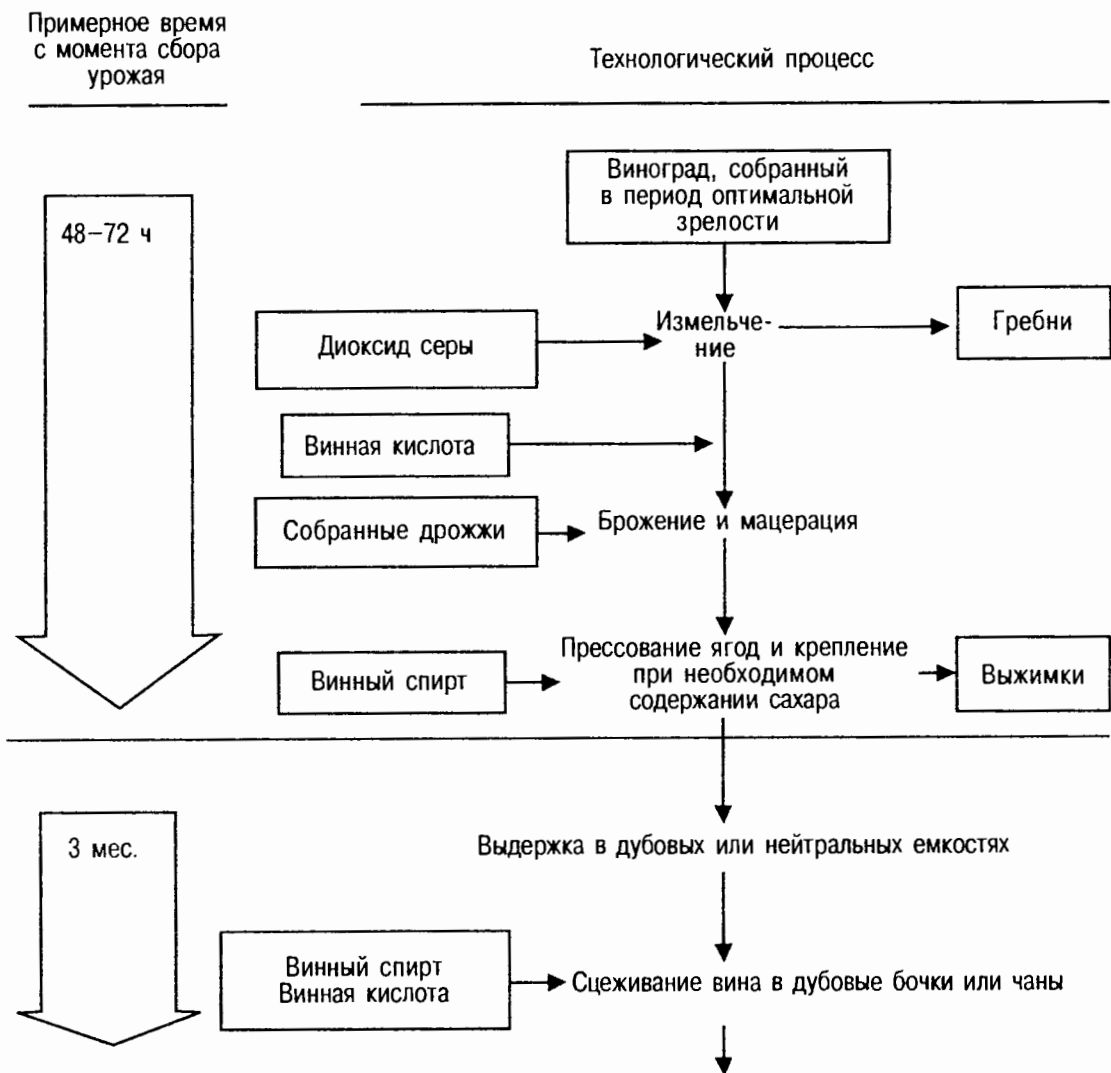


Рис. 8.1, а. Упрощенная технологическая схема производства хереса



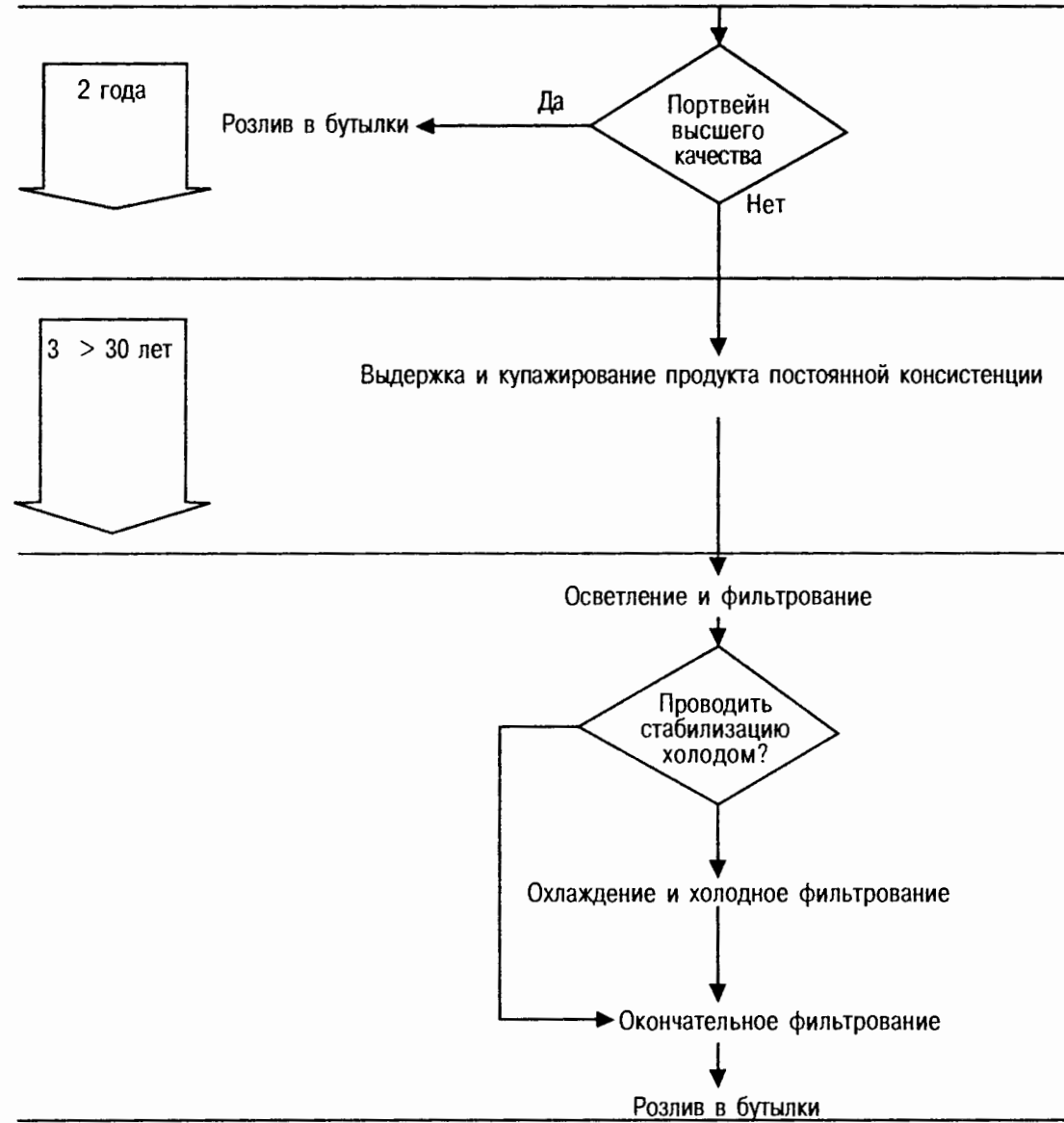
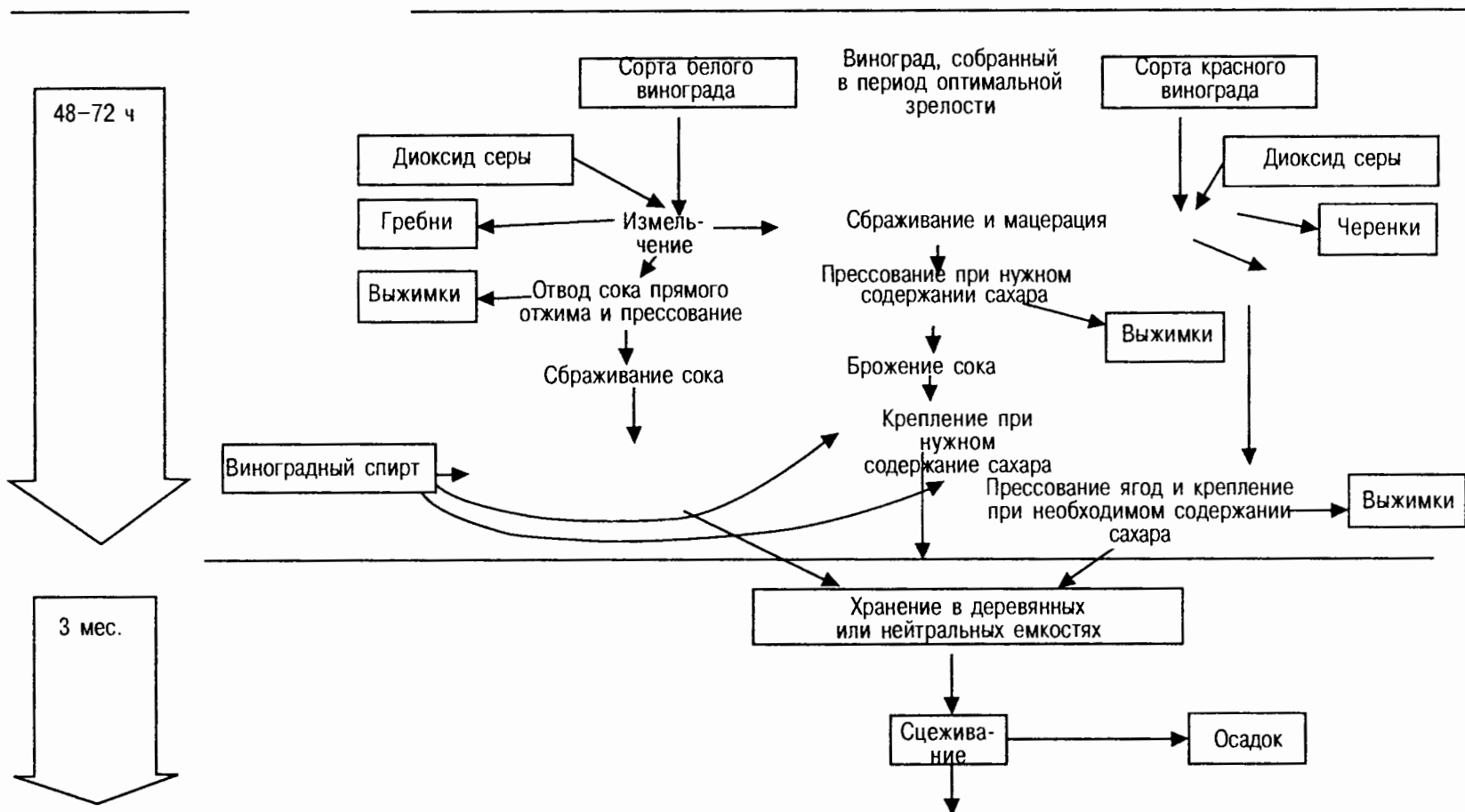


Рис. 8.1, б. Упрощенная технологическая схема производства портвейна

Примерное время
с момента сбора
урожа

Технологический процесс



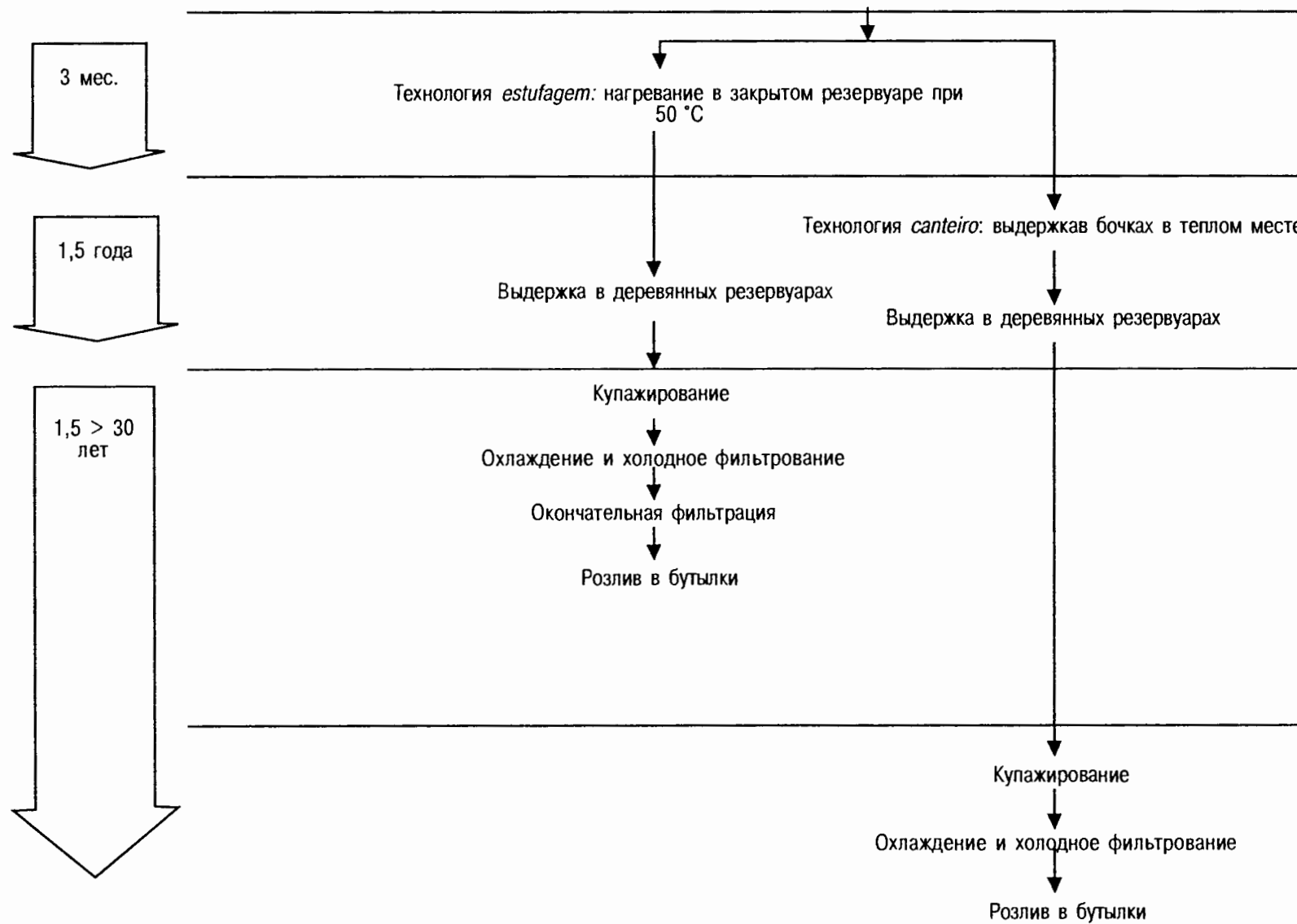


Рис. 8.1, в. Упрощенная технологическая схема производства мадеры

чем очень важны концентрации в нем тяжелых металлов или уретана (см. подраздел «Этилкарбамат»).

Херес

Определение

Название «херес» относится к нескольким типам ликерных вин, изначально производившихся в области Херес де ла Фронтера провинции Кадис на юге Испании [129]. Сырье и способы производства хереса находятся под строгим контролем комитета, назначаемого испанским правительством, — *Consejo Regulador* [4]. В настоящее время производство хереса регулируется директивой ЕС № 4252/88 относительно изготовления и маркетинга ликерных вин, производимых в ЕС [73]. Минимальное содержание алкоголя в хересе составляет 15% об. для сухого и полусухого хереса и 15,5% об. — для хереса «крем» [5].

Виноград для хереса

Виноград для хереса выращивают в области, напоминающей по очертаниям ромб, в центре которой расположен г. Херес де ла Фронтера; около 105 000 га этой местности засажено виноградом. Согласованный лимит по количеству лоз на 1 га и по выходу суслу составляет 4100 лоз или 80 гл суслу соответственно [4], что эквивалентно примерно 11 500 кг ягод на 1 га и достаточно для удовлетворения прогнозируемого спроса.

Климат и почва

Качество хереса зависит от огромного числа факторов и является производным от общих климатических условий в данной местности и мезоклимата виноградников, на который влияют уклон местности, ориентация лозы относительно сторон света и дренажа [70]. Лучшие виноградники расположены на невысоких холмах с известковой почвой, называемой в данной местности *albariza*, и находятся к западу от г. Херес.

Такая почва представляет собой глинозем со щелочным рН (7,5–8,5) и высоким содержанием активной извести (около 70% карбоната кальция), а остальное — песок, глина, суглинки и перегной [70], и поэтому здесь необходимо высаживать рассаду, устойчивую к высокому содержанию извести [69]. Для этого типа почвы очень важна ее способность накапливать воду в дождливое время года и удерживать ее сухим летом [80]. При высокой влажности она становится пастообразной и препятствует работе в виноградниках, а когда высыхает, то превращается в мелкую пыль, отражающую тепло, тем самым сохраняя подземную влагу.

Климатические условия области производства хереса очень стабильны [71]. Облачных дней немного (65 дней в году), среднемесячная температура колеблется от 10,5 °С зимой до 25 °С летом, а максимальная температура в тени в июле и августе составляет 35–38 °С. Ежедневное испарение влаги — около 3 мм. Относительная влажность, обычно составляющая 55–70%, при юго-восточном ветре «леванте» снижается до 30%, а температура резко повышается (этот ветер здесь очень не любят, так как из-за него падает урожайность винограда). Тем не менее преобладающие прохладные юго-западные бри-

зы с моря («пониенте») могут повысить относительную влажность до 85%. Количество осадков умеренное (около 620 мм в год), но не постоянное. Период с мая по октябрь — сухой, но нередки дожди в конце сентября, в период сбора урожая. Хотя они и создают неудобства для сбора винограда, качеству будущего вина не вредят.

Виноградники и сорта винограда

Ряды виноградных лоз в настоящее время располагают на расстоянии 2,3 м, а сами лозы в каждом ряду — в 1,15 м друг от друга, так что на 1 га находится около 3775 виноградных лоз [67]. Такое размещение позволяет применять механизированную обработку винограда, но до сих пор в промышленном масштабе средства механизации еще не применяются.

Виноградная лоза прививается на американскую рассаду, стойкую к корневой тле *Phylloxera*. Выбор рассады определяется составом почвы, так как не все сорта винограда способны расти на почве, богатой карбонатом кальция [80]. В настоящее время выведена рассада, стойкая к вирусным заболеваниям [68], но когда высаживались многие существующие виноградники, ее еще не было. Прививочный материал берется от здоровых ветвей лозы сорта *Palomino*.

Если прежде для производства хереса выращивали не менее шести сортов белого винограда [69], то сегодня разрешено применять лишь четыре сорта: *Palomino de Jerez*, *Palomino Fino*, *Moscatel* и *Pedro Ximenez* [4]. Сорт *Moscatel* ведущими производителями хереса практически не применяется. Этот сорт, занимающий менее 2% (280 га) площадей, в основном высажен на песчаных почвах вокруг Чипионы к югу от Санлукара. Сорт *Pedro Ximenez* используют лишь для подслащивания вина, и он не обязательно должен выращиваться в данной области [38]. Сорт *Palomino de Jerez* в настоящее время не выращивают [69, 90], и практически все виноградники здесь засажены высокоурожайным сортом *Palomino Fino*.

Почти вся лоза в настоящее время поддерживается проволокой, но подвешена низко — первая проволока проходит в 50 см над землей, а вторая — на расстоянии 1 м от земли. Лозу обычно подрезают до двух коротких отростков высотой в 30–40 см над землей. На основной плодоносной ветке (*vara*) оставляют 8 почек, а на других — 1–2 [69, 119], но при такой системе невозможно использовать механизированный сбор ягод. Хотя эксперименты по более высокой подрезке дали явно положительные результаты [107], повреждение ягод при механизированном их сборе пагубно сказывается на качестве вина [65], особенно на образовании, росте и метаболизме дрожжевой пленки при созревании.

Поступление воды к лозе обеспечивается системой *aserpia* — после сбора урожая на склонах виноградников устраивают квадратные бассейны, задерживающие потоки дождевой воды и препятствующие эрозии почвы [78]. На испанских виноградниках обычно нет системы ирригации, а в случае винограда для производства хереса ирригация запрещена. Каждые четыре года в землю вносят компост (около 45 т/га) или органические удобрения, а минеральные удобрения вносят ежегодно [80] (на 1 гектар — около 0–40 частей азота, 60–80 частей фосфата и 40–80 частей гашеной извести, причем избытка азота следует избегать) [115].

Важнейшими вредителями и болезнями винограда в области производства хереса являются виноградная моль (*Plychrosis botrana* или *Lobesia botrana*), ложномучнистая роса (*Uncinula necator*) и пятнистый клещ (*Tetranychus utricae*), иногда

случаются заражения хлорозом [78]. Интенсивное использование удобрений и орошение существенным образом сказываются на себестоимости винограда.

Продуктивность виноградников в возрасте 4–20 лет составляет 12,5–16,5 т ягод с гектара (на более старой лозе урожайность снижается). Таким образом виноградники используются в течение примерно 30 лет, после чего на их месте для восстановления почв высаживают на несколько лет другие культуры [80].

Созревание винограда и его сбор

Применение на небольших площадях, на одной и той же почве одного сорта винограда (*Palomino Fino*) приводит к одновременному его созреванию, и чтобы получить оптимальное качество ягод для производства вина, собрать их необходимо очень быстро (в течение трех недель), а для этого требуются соответствующие количество сборщиков и оборудование. В области Херес сбор винограда начинается обычно 8-го сентября, хотя точная дата его начала определяется по степени зрелости ягод. При оптимальной зрелости (с максимальной сочностью и содержанием сахара) черенки легко отделяются от мякоти, а ветки гроздей темнеют [78].

Естественное содержание спирта в сусле для хереса должно быть не менее 10,5% об. [38]. Прежняя практика подсушивания винограда *Palomino* на солнце больше не применяется из-за высоких трудозатрат [3]. Удовлетворительным считается сок с потенциальным содержанием спирта не менее 11,5% об. и с общей титруемой кислотностью (в пересчете на винную кислоту) не менее 2,75 г/л.

Титруемая кислотность не может служить надежным показателем кислотности сусла из *Palomino*, так как зачастую высокое значение рН вызывается большим содержанием калия и фенольных соединений. Длительные исследования созревания винограда показали, что хорошую характеристику качества перерабатываемого продукта (содержание спирта, кислотность и другие качественные показатели) дает показатель «градусы Брикса × (рН)²» [35]. Об оптимальной зрелости свидетельствуют его значения в пределах 270–295. Продолжение этих исследований в разных лабораториях с применением различных методов в сочетании с факторным анализом позволило выявить три основных фактора, влияющих на степень зрелость винограда, и более точно смоделировать процесс его созревания и оптимальную зрелость [112], которая обычно наступает между 10 и 20 сентября; перезревание ягод винограда обычно отмечается с начала октября, а во второй его половине грозди начинают подгнивать.

Грозди винограда собирают вручную в пластиковые коробки или корзины, вмещающие 15–20 кг ягод. На большие винные заводы виноград привозят из виноградника на самосвале, кузов которого (глубиной в 50–60 см) покрыт водонепроницаемым брезентом или полиэфирной пленкой. Сбор урожая в таких условиях, транспортировка и прессование ягод в течение четырех часов после сбора сводят к минимуму как повреждение тканей ягод, так и выделение полифенолоксидазы, практически не ухудшая качество будущего вина.

Винификация

Первая стадия производства хереса — это получение белого сухого вина обычными способами винификации, и здесь мы рассмотрим лишь особенности изготовления хереса.

Прессование

Методы измельчения и прессования ягод существенно зависят от используемого оборудования, хотя основные принципы этих процессов одни и те же. Гроздья винограда загружают в бункер и транспортируются шнековым транспортером в валковый измельчитель. Гребни не удаляют, так как считается, что они способствуют дренажу. После измельчения ягод сусло перекачивают в прессы — периодического (горизонтальные поршневые или пневматические) или непрерывного действия (последние получили распространение в области производства хереса в 1960–1970-е гг.) [107]. Пресс непрерывного действия обычно включает статический преддренажер (8% от общего объема сока), за которым располагаются наклонный дренажер (44% сока) и два шнековых прессы, работающих под давлением соответственно 1,0 и 2,5 бара (37% сока). Окончательное прессование осуществляется двумя шнековыми прессами непрерывного действия параллельно (11% сока). При использовании такой системы бригада из трех человек может перерабатывать 20 т ягод в час с выходом сока более 800 л/т ягод. Хотя и при периодической, и при непрерывной технологии получается сок хорошего качества, последняя намного более выгодна экономически. Тем не менее, так как качество вина обусловлено степенью механической переработки винограда [65], были разработаны другие системы непрерывного действия. Было показано, что у современных ленточных прессов [104] при переработке винограда сорта *Palomino* гораздо больше преимуществ с точки зрения трудозатрат, занимаемой площади, энергопотребления, выхода сока наивысшего качества (61%) и содержания в нем сухих веществ. Фракции сока можно по отдельности собирать в разные лотки из нержавеющей стали, а выжимки можно загружать в шнековые прессы непрерывного действия для получения фракций, пригодных для дистиллирования. С помощью таких прессов можно перерабатывать более 25 т ягод в час [104].

В соке должно содержаться менее 1% масс./об. сухих веществ. Его зачастую охлаждают до 12–15 °С и дают отстояться в течение 8–18 ч, что позволяет уменьшить нагрузку на осветляющие центрифуги и барабанные вакуумные фильтры. Применяемые технологии сепарирования сока влияют на степень потемнения готового вина, происходящего при экстракции фенольных предшественников оксидативного потемнения [132], и сок обычно разделяют на фракции по уровню общего содержания фенольных соединений. Сок свободного истечения с общим содержанием фенольных соединений менее 200 мг/л (в пересчете на галловую кислоту) хранится отдельно от фракций позднее отпрессованного сока с общим содержанием фенолов в 300, 475 и более 500 мг/л. Считается, что фракции, поступающие со шнековых прессов непрерывного действия и содержащие фенольные соединения до 850 мг/л, непригодны для производства качественного хереса.

Соки с низкой кислотностью обычно корректируют винной кислотой, понижая тем самым значение рН до 3,45 [136]. Все реже в настоящее время применяют гипсование сусла для снижения его рН благодаря выпадению в осадок тартрата кальция [23, 80]; обычно гипс добавляют в количестве 1,25–2,22 г/л [30], но даже при такой корректировке позже отпрессованные фракции могут начать брожение при значении рН 3,85 и выше.

Иногда в сок для достижения содержания молекулярного SO₂ в 0,5–0,9 мг/л добавляют диоксид серы, хотя его применение имеет тенденцию к снижению [134]. Считается, что лучше добавлять перед началом брожения спирт (3–4% об.), что позволяет

избавиться от нежелательных дрожжей и бактерий и является альтернативой высоким уровням содержания SO₂ [72, 91].

Брожение и крепление

Прежде все брожение проходило в дубовых бочках (емкостью 500–600 л), использовавшихся для выдержки и транспортировки вина. Так как емкость таких бочек была относительно небольшой, в температурном контроле необходимости не было [80]. До сих пор иногда брожение ведут в бочках — для производства купажированных вин с характерным ароматом, для обработки новых бочек до их поставки для созревания и для удовлетворения потребности производителей шотландского виски в бочках после выдержки в них хереса [78, 107]. Брожение же большей части вина осуществляется в чанах по месту сбора винограда.

Для брожения чаще всего используют цилиндрические танки из нержавеющей стали емкостью 500–1000 гл (иногда до 4000 гл). Регулирование температуры, очень важное при таком большом количестве сброживаемого сока [142], осуществляется наружной водяной завесой, охлаждающей рубашкой или с помощью теплообменника, причем, по мнению большинства виноделов, наиболее оптимальна температура 25 °С [134].

На многих предприятиях готовят собственную дрожжевую разводку из первого небольшого урожая ягод, собираемого за 5–6 дней до основного сбора винограда. В танки брожения добавляют 4–5% об. этой закваски [134, 136]. Промышленные закваски в производстве хереса обычно не применяют.

В ноябре сухие вина с содержанием спирта 11–12% об. предварительно сортируют по их качеству. На этой стадии под действием молочнокислых бактерий происходит превращение *L*-яблочной кислоты в *L*-молочную, то есть яблочно-молочное брожение (см., например, [96, 98]). Опытный винодел может достаточно точно предсказать, в каких именно винах будет происходить существенное развитие дрожжевой пленки (*flor*) и какие из них станут, соответственно, *finos* или *amontillados*. Более резкие вина идут на производство *olorosos* или *rayas*.

После этой первой сортировки вино процеживается, после чего подвергается креплению до 15,5% об. Для ускорения этого процесса на некоторых предприятиях применяют центрифуги грубой очистки. Бродильный осадок составляет в среднем 4–8% об. от сброженного сока; вино, восстановленное из осадка с помощью барабанного вакуумного фильтра или пресс-фильтра, можно подвергать креплению до 18,5%, после чего его маркируют как *raya*.

Перед добавлением спирта его смешивают с таким же количеством вина и оставляют на три дня. При креплении вина такой смесью оно меньше мутнеет [77].

«Стили» хереса

Некупажированные виды хереса можно разделить на две основные группы: *finos* и *olorosos*. По мере созревания вина границы между этими группами меняются, а критерии дегустаторов при этом первом делении на разных предприятиях разные, что существенным образом обуславливает тот или иной «фирменный» стиль.

Вина группы *finos*, изготовленные, как правило, из сока свободного истечения с общим содержанием фенольных соединений менее 200 мг/л, сухие и бледного цвета. У них не должно быть признаков бактериальной контаминации, и они должны быть достаточно насыщенными во избежание потери букета, свойственной созреванию под

дрожжевой пленкой (*flor*) [29]. Кислотность летучих соединений в пересчете на уксусную кислоту должна составлять около 0,2–0,5 г/л.

Вина группы *oloroso* обладают чистым, менее резким ароматом и сильным букетом — полным, более «виноградным»; они более темные. Получают их в основном из вин с более высоким общим содержанием фенольных соединений (до 475 мг/л). У них реже спонтанно образуется дрожжевая пленка, и для предотвращения ее образования производят вторичное крепление вина до 18,5% об. Кислотность летучих соединений у вин этой группы обычно выше, чем у *finos*, — 0,7–0,9 г/л [72].

Эти две основных группы хереса делятся на несколько подгрупп [78]. Вина *raya* относятся к группе *oloroso*, но их качество несколько ниже. Готовят их в основном из полученных прессованием фракций, богатых таннином, и с общим содержанием фенольных соединений свыше 550 мг/л. Качество этих вин улучшается под действием высоких температур, в связи с чем их зачастую хранят на солнце (при таком экономичном способе нагревания довольно велики потери вина за счет испарения) [117]. Вина подгруппы *raya* обычно смешивают в небольшом количестве с винами группы *oloroso*, получая таким образом более темные *olorosos*. При первичной сортировке производят их крепление до 18,5% об. Когда-то вина, подверженные действию уксуснокислых бактерий, смешивали и получали *rayas*, но при современных технологиях винификации эти бактериальные проблемы успешно решаются [107].

Выдержка и созревание

Традиционный способ проведения созревания хереса (система «аньяда», *añada*), когда вина из винограда разных урожаев держали отдельно до их полной готовности [75], в настоящее время представляет собой первую стадию выдержки. Молодое вино до купажирования оставляют созреть около года. После второй сортировки вин проводят их динамичное неоднократное купажирование (по системе «солера», *solera*, см. ниже), обеспечивающее постоянство качества и «характера» вина.

Погреба

Созревание хереса проводят в высоких (до 12 м), хорошо проветриваемых сооружениях (на 1 л вина должно приходиться 18,5 л воздуха), которые в некоторых местностях называют «бодегас» (*bodegas*). В них удается избежать резкого перепада температур без устройств кондиционирования воздуха. Такие «бодегас» обычно ориентируют с запада на восток, чтобы их продували прохладные западные ветра — это особенно желательно для нижних ярусов (до 2 м от пола). Пол делают достаточно мягким для предотвращения повреждений перекачиваемых бочек и достаточно пористым для поддержания постоянной температуры и влажности (более 60%). Влажность поддерживается с помощью регулярного увлажнения.

Дубовые бочки объемом 500–600 л штабелируют длинными рядами ярусами по пять бочек. Вина группы *finos* размещают на более прохладных нижних ярусах, а *olorosos* — на верхних.

Система «солера»

Детальное описание характеристик и работы этой системы приводится в разных работах (см., например, [30, 78, 80, 107]). В бочки с более «старым» вином подливают более «молодое» вино той же группы так, что вино непрерывно купажируется и

приобретает постоянные свойства. Частота таких доливов и максимальное количество отливаемого за один раз из бочек вина на разных предприятиях разные, как и количество «доливо» (*criaderas*). Для вин *finos* требуется больше *criaderas*, так как они наиболее восприимчивы к изменению стиля и требуют больше внимания вплоть до последней стадии, которая и называется собственно «солера». Эти стадии необязательно должны идти последовательно одна за другой — их можно проводить даже в разных бodega, если места недостаточно. Для удобства полную систему доливов мы будем называть «системой солера», а ее последнюю стадию — просто «солера».

Требуемый для отгрузки объем партии вина берется со стадии «солера», и в нем в равных долях представлены свойства вин из разных бочек. Равный объем вина берется из бочек после первого долива, и после купаживания в соответствующей емкости его используют для возмещения стадии «солера». Вино после первого долива возмещается вином со второго, которое, в свою очередь, возмещается вином после третьего, и т. д., так что вино после последней стадии возмещается вином «аньяда» соответствующего стиля. Это вино отбирается из бочек «аньяда» по индивидуальным признакам после соответствующих анализов и дегустации. Для облегчения доливов иногда применяют особую систему трубопроводов, но все-таки эти работы требуют больших затрат труда, которые существенно сказываются на себестоимости продукции.

Сама природа «системы солера» затрудняет определение возраста вина на той или иной стадии (минимальный возраст хереса — три года [5]), хотя средний возраст можно вычислить математически (см. [118, 142]). Было подсчитано, что после 12-летней выдержки потери от испарения возобладают над качеством [32]. В «системе солера» с пятью и более стадиями, в каждой из которых участвуют несколько сотен бочек, задействовано в целом более тысячи бочек, что серьезно затрагивает оборотные средства предприятия.

При производстве всех видов хереса «система солера» обязательна. Внимательное управление этой системой позволяет корректировать «стили» вина в процессе выдержки так, что получаемый в результате объемного купаживания на отдельных солерах готовый продукт приобретает стабильные, постоянные свойства.

Созревание под дрожжевой пленкой

В надлежащих условиях вина, предназначенные для получения вин группы *fino*, образуют на поверхности едва видимую, морщинистую дрожжевую пленку — *velo de flor*. Флотация дрожжей может быть связана с синтезом белков с гидрофобной клеточной стенкой [103]. Эта дрожжевая пленка регулирует доступ воздуха к вину и предотвращает рост вызывающих порчу вина бактерий, так что вина группы *fino* созревают преимущественно в анаэробных условиях. Окислительное потемнение вина в этих условиях пренебрежимо мало, и, в частности, темные вина можно осветлять путем их созревания под этим «флором» [60]. Действие такой дрожжевой пленки подвержено сезонным колебаниям и достигает максимума в период с февраля по июнь, а минимума — с октября по ноябрь, после чего ее цикл запускается заново [45, 72, 99].

Для производства вин группы *fino* очень важен выбор соответствующего вина группы «аньяда». Влияние состава базового вина аньяда на активность дрожжей, образующих «флор», изучалось в разных работах (см., например, [30, 60, 72, 80, 107, 134]). Состав вина «аньяда», полученный в результате сведения воедино разных данных, приведен в табл. 8.2. Для образования дрожжевой пленки важно содержание

пантотената, а на ее сохранение влияют некоторые аминокислоты (меньше задействованные в образовании пленки), так же, как и *L*-лактат в концентрации до 3 г/л. [134].

Таблица 8.2

Состав базового вина «аньяда» для созревания под дрожжевой пленкой*

Содержание спирта, % об.	14,8–15,3
Глицерин, г/л	6,7–7,2
Сбраживаемые сахара, г/л	< 1,5
Глюконовая кислота, г/л	< 0,6
Уксусная кислота, г/л	< 0,65
Яблочная кислота, г/л	< 0,15
Молочная кислота, г/л	< 1,15
Общее содержание фенольных соединений, мг/л	< 250
Общее содержание двуокиси серы, мг/л	< 75
Значение pH	3,00–3,25

* Пояснения см. в тексте.

Единого мнения о происхождения дрожжевой пленки до сих пор не существует. Образуется ли она под действием дрожжей, отвечающих за спиртовое брожение и приспособившихся к условиям созревания вина [3, 80], или благодаря другим штаммам или видам дрожжей, присутствующим в вине в небольших количествах к концу его брожения [72, 134]? Спорны и вопросы таксономии этих дрожжей. Дрожжи, образующие пленку на поверхности вина, физиологически явно отличны от дрожжей, доминирующих в ходе спиртового брожения. В результате многочисленных экспериментов были выделены и идентифицированы штаммы разных видов дрожжей, включая *Saccaromyces beticus* и *cheresiensis* (оба этих штамма ныне относят к *S. cerevisiae*), *S. montuliensis* (ныне относящиеся к *Torulasporea delbrueckii*) и *S. rouxii* (в настоящее время относимые к *Zygosaccharomyces rouxii*) [21, 95]. Эти и многие другие эксперименты показали, что *S. beticus* является доминирующим штаммом в молодом вине, и его содержание уменьшается по ходу созревания в «системе солера», когда начинает преобладать *S. montuliensis*. Частота выявления *S. cheresiensis* нерегулярна, а *Z. rouxii* выявляется спорадически [60, 92, 93, 121, 134]. Новейшие исследования клеточных и митохондриальных ДНК дрожжей, образующих «флор», показали, что большинство их популяций образовано штаммами, близкородственными *S. cerevisiae*, причем в отдельных бочках преобладает какой-либо один штамм [89].

Развитие дрожжевой пленки зависит от температуры, поскольку дрожжевые клетки размножаются только при температуре 13–25 °С с максимальной пролиферацией при 22–25 °С. Оптимальными температурами для развития «флор» считаются 17–20 °С [45, 134]. В области производства хереса толщина пленки летом уменьшается, несмотря на все попытки регулировать в «бодегас» температуру и влажность [99]. Этот эффект по крайней мере частично может вызываться образованием при высоких температурах респираторно-дефицитных мутантов [88]. Идеальной считается толщина пленки от 3 до 6 мм, при которой содержание кислорода во «флор» обуславливает необходимую концентрацию в вине альдегидов [45, 60, 134].

Бочки наполняют вином на 80%, обеспечивая повышенное соотношение площади поверхности вина к его объему (на уровне 17–18,5 см/л [45, 72, 78]). Необходимо обеспечить свободный доступ кислорода и как можно меньше тревожить пленку, особенно при переливах вина. Рекомендуются каждые 90 дней производить долив 25% вина в каждую бочку [118, 134], но это не просто из-за сезонного характера торговли хересом. Если переливать большие объемы вина с меньшей регулярностью, толщина пленки из-за недостатка кислорода будет уменьшаться. Было показано, что содержание растворенного в вине кислорода и кислорода в незаполненном вином пространстве бочки в течение нескольких дней после переливов вина быстро снижается. При переливах вина насыщение вина кислородом должно составлять 3,5–5,5 мг/л [45, 60, 99, 117]. Как и эффект оксигенации, переливы вина с дрожжевой пленкой по «системе солера» важны для восполнения нутриентов, витаминов и факторов роста, необходимых для поддержания пленки [29].

Воздействие дрожжевой пленки на будущий херес огромно, поскольку именно она определяет характер хересов *fino* и *manzanilla* (сухой разновидности *fino*, производимой в специфических микроклиматических условиях Сан-Лукар де Баррамеда) [107]. К основным биохимическим изменениям вина, изготавливаемого в «системе солера», относятся медленное, но вполне измеримое понижение летучей кислотности, постепенное уменьшение содержания глицеринов, утилизация дрожжами спирта как источника углерода [30, 72, 134] и существенное повышение содержания ацетальдегида (обычно до 260–360 мг/л). Можно даже получить херес с содержанием альдегида до 750 мг/л, но пить его неприятно из-за выраженного альдегидного привкуса. Считается, что ацетальдегид продуцируется ферментами исключительно из этилового спирта [72] и является прекурсором таких соединений, как ацетоин и диэтилацеталь, а также соединений, продуцируемых полифенолами и связанных с ацетальдегидом [29, 60]. В дрожжевом осадке на дне бочек происходят процессы спорообразования и автолиза, также влияющие на вкусо-ароматические характеристики хереса. Помимо утилизации этилового спирта дегидрогеназой дрожжей происходят также потери спирта вследствие испарения (0,2–0,3% об. в год), что с экономической точки зрения немало [72, 78, 134].

В связи с тем что среда в дрожжевой пленке сугубо кислая, вино под пленкой находится в восстановительной среде. Окислительно-восстановительный потенциал (редокс-потенциал) меняется от 300–320 мВ на дне бочки до 340–360 мВ у поверхности вина. У вин с небольшим ростом дрожжевой пленки редокс-потенциал превышает 420 мВ.

Для предотвращения нарушения дрожжевой пленки при перемещении вина были разработаны особые технологии. Вино выливают из бочек через жесткие пластиковые или нержавеющей трубки небольшого диаметра, располагаемые намного ниже пленки и отрегулированные по требуемому уровню вина. 6–8 таких сифонов соединяют с помощью калача и выводят в центробежный насос, который с постоянным расходом откачивает вино в резервуар промежуточного хранения, где вино можно гомогенизировать и насытить кислородом.

Другой насос и аналогичная система калачей с набором распылительных головок используются для перемещения вина в следующую зону. Распылители, изготовленные аналогично упомянутым выше сифонам, перфорированы снизу так, что молодое вино осторожно поступает под пленку намного выше дрожжевого донного осадка. Во избежание переполнения каждая трубка, ведущая к распылительной головке, может быть автоматически перекрыта с помощью питаемых от аккумуляторов датчиков уровня.

Созревание вина без дрожжевой пленки

Вино типа *fino* в «системе солера» при нерегулярном доливе или избыточном созревании начинает терять свою дрожжевую пленку вплоть до ее полного исчезновения. При созревании постепенно начинают доминировать реакции этерификации и окисления альдегидов, в результате чего получается плотное вино с полным букетом, известное под названием *amontillado-fino* [29]. Если продлить его созревание, то получится вино, известное как *amontillado*.

Обычно проводят вторичное крепление вина до 17,0–17,5% об. — как для защиты вина от уксуснокислых бактерий, так и прекращения дальнейшего образования дрожжевой пленки. Это позволяет получить настоящее *amontillado* — вино, подвергаемое выдержке во второй системе «солера». В ней окраска вина начинает меняться от светло-желтой («соломенной») у вина *amontillado-fino* до янтарной и темно-золотистой наряду с образованием сложного орехового вкуса и аромата [90]. Готовое *amontillado* можно употреблять и в чистом виде, и использовать для приготовления сложных коктейлей.

Преобразование *fino* в *amontillado* занимает 8 лет. Выдержанный херес *amontillado* проходит две или три стадии системы «фино солера», причем количество этапов (*criaderas*) может составлять от 18 до 21, после чего следуют 5–8 этапов *amontillado criaderas* и стадия *amontillado solera*. Таким образом, настоящий херес *amontillado* неизбежно получается очень дорогим из-за больших затрат времени и труда на его производство.

Херес типа *oloroso* производят из вин *añada*, непригодных для производства *fino*, включая виноматериалы, получаемые из последних фракций прессования. После их крепления до 18,5% об. (для предотвращения образования дрожжевой пленки) вина оставляют созревать в условиях кислой среды, зачастую в более теплых уголках бodega. Несмотря на то что *oloroso* является сухим вином, присутствие глицерина, образовавшегося в результате спиртового брожения (7–8 г/л), создает ощущение сладости (в отличие от сухого хереса *amontillado*). Окраска *oloroso* изначально лишь немного темнее, чем у *fino*, но по мере созревания она быстро темнеет, становясь похожей на цвет темного янтаря или махагона.

При применении для созревания *amontillado* или *oloroso* «системы солера» бочки наполняют вином на 95% и неплотно закупоривают; потери вина вследствие испарения составляют при этом около 5% в год [78]. Испарение может происходить через древесину [117] с преобладанием испарения молекул воды, что приводит к повышению крепости вина. Потери воды вследствие испарения, экстракция соединений из древесины и окислительные реакции могут привести к повышению концентрации в вине нелетучих соединений [51], а также сивушных масел. При созревании вина без дрожжевой пленки в течение 43 лет общее содержание сивушных масел возрастает на 74% [116]. В процессе окисления и этерификации увеличиваются также кислотность летучих соединений и содержание этилацетата.

Для получения вина *oloroso* с особо тонким букетом оно должно созревать, как *amontillado*, — 7–8 лет в деревянных бочках [72]. Так как созревание продолжается не менее трех лет, раз в полгода следует производить перелив вина в три стадии *criaderas* по «системе солера», перемещая всякий раз почти половину каждой бочки. Периодичность и объемы переливаемого вина, а также параметры «системы солера» зависят от типа и способа размещения бочек в винном погребе.

Подслащивание и подкрашивание вин

Крепление подслащенных и окрашенных вин производят в начале брожения (при содержании спирта менее 2% об.) так, чтобы сохранить виноградный сахар. Некоторые данные о составе и свойствах таких вин приведены в табл. 8.3.

Таблица 8.3

Некоторые данные о составе и свойствах подслащенных и окрашенных хересов. По [48]

Тип хереса	Добавлен- ный алко- голь, % об.	Удельная масса, 20°/20 °С	Кислот- ность летучих соедине- ний, г/л уксусной кислоты	рН	Общее содержа- ние фе- нольных соединений, мг/л	Содержание ГМФ, мг/л
<i>Mistella (Dulce corriente)</i>	17,0–18,0	1,063	Нет данных	3,70–3,80	525–625	5–10
<i>Dulce pasa</i>	18,0	1,122	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Нет данных
<i>Pedro Ximenez</i>	17,5–19,5	Нет данных	>0,60	3,90–4,55	1000–1200	50–75
<i>Moscatel pasa</i>	17,0	1,118	<0,75	3,05–4,25	650–800	20–30
<i>Dulce branco</i>	17,0	1,33	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Нет данных
Ректифицированное концентрированное виноградное сусло	Нет данных	1,240	Нет данных	3,00–4,50	240 ^a	10*
Окрашенное вино	15,0–17,0	1,090	>1,25	3,60–3,80	>5500	3500

* мг/кг.

Вино *Mistella* или *Dulce corriente* производят из винограда сорта *Palomino*, причем используется только сок прямого отжима или первого прессования. Несброженный сок смешивают со спиртом до крепости 15% об., затем осветляют, и после снятия с осадка проводят второе крепление до 17,0–18,0% об. После этого вино созревает, но без применения «системы солера», что нехарактерно для хереса. Относительно низкое содержание сахара в этом вине не позволяет использовать его в качестве подслащивающего компонента.

Вино *Dulce pasa* производят из винограда сорта *Palomino fino*, выращенного в регионе производства хереса, грозди которого подсушивают на солнце около двух недель, пока удельная масса сока не превысит 1,130. Затем производится крепление этого сока до 17,5 % об. с последующим созреванием вина с применением «системы солера», в ходе которого цвет (изначально бледно-золотистый) становится более насыщенным и развивается аромат изюма. *Dulce pasa* в последнее время все чаще применяется как альтернатива (более дешевая) классическому сладкому хересу *Pedro Ximenez* [107].

Pedro Ximenez (PX) изготавливают исключительно из высушенного на солнце винограда сорта *Pedro Ximenez*. Херес *PX* традиционно производился из винограда, выращенного в жаркой области Монтилья Морилес провинции Кордова (согласно Директиве ЕС № 4252/88 от 1988 г.). Обладающий природной сладостью виноград (уд. масса 1,105–1,110) собирают примерно с 10 сентября, а затем до отжима сока сушат на солнце 10–20 дней на соломенных матах (по технологии *soleo*). Грозди периодически переворачивают для равномерного заизюмливания, а на ночь закрывают от

влаги. Характерные для этого сорта аромат и цвет развиваются при удельной массе выше 1,190–1,210, но может достигаться и значение 1,235 [47].

Выход сока невелик (250–300 л/т), и винификация проходит медленно, с трудом поддаваясь автоматизации. Для прессования используются небольшие горизонтальные прессы периодического действия, после которых, как правило, применяют гидравлическое прессование. Отжатый сок получается очень сладким и темным, с выраженным ароматом изюма. Его крепление проводят чистым спиртом до 8–10% об. и удельной массы 1,170–1,175. Через 2–3 мес. вино снимают с осадка, проводят крепление до 17,5–18,0% об. и осветляют. Большая часть этого вина проходит оксидативное созревание по «системе солера», причем и созревшее, и несозревшее вино характеризуется насыщенным изюмным вкусом и ароматом, важным для купажирования сливочных хересов. Аналитические различия в ходе созревания очень невелики, в связи с чем при отборе виноматериалов для купажирования очень важна роль дегустатора. В готовом вине содержится 1,7 г/л *L*-яблочной кислоты (в винограде *PX* яблочной кислоты больше, чем в винограде *Palomino fino*) [30]. 5-гидроксиметилфурфурал (ГМФ) продуцируется из фруктозы, и его высокое содержание в вине свидетельствует о том, что купажирование производилось с истощенным виноградным суслом или карамельным колером, или по технологии «мадеризации» [143]. В винограде *PX* содержание ГМФ (см. табл. 8.3) зависит от нагревания фруктозы винограда в кислой среде виноградного сока. Вязкость такого вина снижает степень поглощения его деревянными стенками бочки, что сказывается на меньшем разбухании древесины и, следовательно, может вести к утечкам.

Moscatel paso производят с применением тех же технологий, что и *Pedro Ximenez*, но с менее продолжительной сушкой винограда на солнце (используется виноград *Moscatel de Alejandia*; прежде — *Moscatel morisco*). Это вино обладает характерным для данного сорта винограда ароматом и может использоваться для подготовки специальных купажей.

Dulce bianco представляет собой смесь винного спирта, молодого *fino* и ректифицированного концентрированного виноградного сусла. Этот виноматериал часто используют для купажирования, так как его собственные аромат и цвет выражены не столь явно. Особенно полезно применять его в производстве светлых сливочных хересов, а также для регулирования сладости вин типа *fino*, так как присущие им вкус и аромат не меняются.

Добавление спирта в вино способствует предохранению его от порчи в ходе хранения под действием ксеротолерантных (осмофильных) дрожжей. При производстве хереса часто применяют ректифицированное концентрированное виноградное сусло (РКВС) (см. Директиву ЕС № 4252/88 от 1988 г.). РКВС практически не имеет запаха и бесцветно, а низкое содержание ГМФ (см. табл. 8.3) является свидетельством применения правильной технологии [50, 128].

Окраска готового купажа может быть откорректирована цветом виноматериалов, которые приносят в купаж свой букет и аромат. «Окрашенное» вино обычно получают путем сбраживания свежего сусла с добавлением примерно двух частей концентрированного сусла (*sancocho*). Обычно используют сусло, полученное при последнем прессовании винограда *Palomino*, других сортов винограда или винограда с обедненных почв. Концентрированное сусло *sancocho* получают прямым нагревом сусла, что дает темную, карамелизованную жидкость удельной массой около 1,240 (при дальнейшем концентрировании до

удельной массы 1,265–1,295 получается сусло под названием *arope*). Полученное концентрированное сусло постепенно добавляют к активно сброживаемому суслу в количестве, обеспечивающем замедленное брожение, до достижения содержания спирта 8% об. Через 3–4 мес. такое вино снимают с осадка и проводят его крепление до 15,0–17,0% об. Таким образом получают вино класса «премиум», известное как *color macetilla* [107] — ароматное, темное, со сложным букетом и терпким сухим послевкусием, достигаемым выдержкой в «системе солера».

Если сусло *arope* смешать с полностью сброженным суслом, то такую смесь называют *color remendado* (или *color corriente*) и используют для корректировки цвета как виноматериал более низкого качества.

Промышленно выпускаемые типы хереса

Около 60% всех продаж хереса составляет херес типа *vino generoso de licor* с крепостью не менее 15,0% об. (общее содержание алкоголя — не менее 17,5%). Херес *fino* обычно продается неподслащенным при крепости 15,5%–17,0% об. после созревания в течение 3–8 лет. Вина *oloroso* и *amontillado*, созревание которых проходит без дрожжевой пленки (*flor*), обычно имеют крепость 17,0–17,5% об., а в случае «выдержанного» *amontillado* — 19,5% об. Более тонкие выдержанные вина можно потреблять неподслащенными, но большинство типов хереса подслащивают.

Херес бывает сухим, полусухим, сливочным или светлосливочным, что зависит от количества и вида добавляемого подсластителя, которыми служат вино *oloroso* (преимущественно), небольшое количество *fino* для уменьшения насыщенности цвета и аромата и немного *amontillado*. Иногда для придания округленности и аромата добавляют в небольших количествах виноматериалы из винограда *Pedro Ximenez* и окрашенные вина. Таким образом, купажированием виноматериалов из различных «солер» получают весь спектр сухих (содержание редуцирующих сахаров менее 4,5%), полусухих (содержание редуцирующих сахаров 4,5–11,5%) и сливочных (содержание редуцирующих сахаров 11,5–14,0%) типа хереса. «Стиль» готового хереса определяется главным образом качеством готового купажа и во многом зависит от дегустаторской опытности винодела.

Завершающая обработка

Произведя окончательное купажирование того или иного типа хереса, предприятие сталкивается с необходимостью его осветления и стабилизации. Они необходимы для того, чтобы в бутилированном напитке не было почти не видимого глазу осадка из бигартрата калия, полифенольных и белковых соединений, а также коллоидной мути. Особенного внимания требуют более сладкие и темные типы хереса из-за негативного воздействия на растворимость бигартрата калия полисахаридов, белков и других макромолекул, присутствующих в виноматериалах, использованных для подслащивания и окрашивания хереса, а также из-за нестабильности самих макромолекул. Эти соединения могут приводить к проблемам, связанным со снижением пропускной способности фильтров и их засорением, особенно при мембранном фильтровании.

Сам процесс купажирования может вызывать определенные трудности в дальнейшей обработке, поскольку из смеси двух и более компонентов в состоянии определенного равновесия после созревания может получиться несбалансированный

продукт. Особенно это касается равновесия ассоциированных и диссоциированных форм тартратов и их комплексов с другими присутствующими в вине соединениями. Особо высокое содержание битартрата калия и полифенолов характерно для виноматериалов из винограда РХ. В связи с этим широко распространена практика купажирования виноматериалов за несколько месяцев до отгрузки продукта потребителю, что позволяет частям купажа «привыкнуть» друг к другу и обеспечить их равновесие. При этом нестабильные компоненты выпадают в осадок или переходят в форму, которая выпадет в осадок при охлаждении еще до операции розлива в бутылки [109].

Большинство купажей перед их отгрузкой для физического осветления и осаждения полифенольных соединений подвергают осветлению (традиционно его проводили яичным белком, но в настоящее время чаще применяют казеин, желатин или рыбий клей). Затем осуществляют фильтрование, перед которым иногда используют центрифугирование для ускорения разделения сухих веществ. Для удаления из вина нестабильных белково-полисахаридных комплексов может также проводиться осветление бентонитом. Проведение таких предваряющих охлаждение процедур желательно для удаления ингибиторов кристаллизации битартрата калия (иначе в процессе обработки холодом не будет должной степени кристаллизации).

Вино охлаждают с помощью пластинчатых теплообменников и ультра-охладителей (ультра-кулеров), после чего помещают в морозильники с температурой от -8 до -9 °С на 10–14 дней (иногда добавляя затравочные кристаллы битартрата калия). Битартрат калия можно измельчить и повторно использовать, хотя уже с меньшей эффективностью [74]. После выдержки в морозильнике для удаления осадка проводят обычное фильтрование с использованием кизельгуровых фильтров. Как и в других винодельческих регионах, рассматривается вопрос об использовании стабилизации вина по непрерывной технологии [73]. Окончательное фильтрование перед розливом проводится с помощью мембранных фильтров. Для поддержания микробиологической стабильности менее крепкого хереса требуются патронные фильтры с размером пор в 1,2 мкм, но при этом следует обращать внимание на возможность удаления ингибиторов кристаллизации. В ходе такой обработки особого внимания требует херес типа *fino* (во избежание возможно последующего потемнения), в связи с чем его розлив и укупорку проводят в среде инертного газа.

Портвейн

Нормативные акты

Производство и продажа «порто» (портвейна) контролируется двумя органами: государственным — *Instituto do Vinho do Porto, IVP* и общественным — межотраслевой комиссией *Comissão Interprofissional da Região Demarcada do Douro, CIRDD*, в которую входят представители фермеров, производителей, предприятий, осуществляющих розлив, и дистрибьюторов с резиденцией в данной винодельческой области. *IVP* отвечает за контроль качества виноматериалов, удостоверяя, что их органолептические и физико-химические свойства удовлетворяют предъявляемым требованиям, за научно-исследовательские работы в области производства виноматериалов для портвейна, за торговые квоты, следя за тем, чтобы продаваемые вина имели соответствующую выдержку, за

присвоение «наименования по происхождению» и за защиту товаропроизводителей данного региона, следя за аутентичностью «порто». CIRDD помимо других функций отвечает за классификацию виноградников (см. ниже), за ежегодный учет производства виноматериалов и за распределение прав на них среди виноградарей.

Географическая область производства

«Порто» (портвейн) производят из красного и светлого винограда, выращиваемого на севере Португалии, в долине реки Доуру (*Douro*) и близлежащих районах. Эта область возделывания и винификации винограда для порто раньше всех (в 1761 г.) была определена как особый демаркированный регион [58]. В настоящее время она занимает площадь в 250 тыс. га в долине реки Доуру (по 35 км к югу и северу от русла) — от Баркейроса в 65 км восточнее города Порту до испанской границы недалеко от Фрешо де Эспада-а-Чинта (около 170 км от побережья). Чтобы вино соответствовало сертификату о происхождении (*Certificate of Origin*), выдаваемому IVP, его созревание должно проводиться в указанной области или в г. Вила Нова ди Гая в устье р. Доуру, расположенном на другом от г. Порту берегу, в хранилище площадью около 15 км². Область возделывания делится на три района: 1) Бешо Коргу (*Baixo Corgo*) к западу от р. Коргу, впадающей в р. Доуру недалеко от г. Регуа, 2) Чима Коргу (*Cima Corgo*) к востоку от р. Коргу, протянувшегося на 45 км вверх по течению р. Доуру, и 3) Доуру Суперитор (*Douro Superior*), наиболее крупный район, окружающий Чима Коргу с трех сторон, а на восток вытянутый к границе с Испанией. Если Бешо Коргу и Чима Коргу плотно засажены виноградниками, то огромные территории Доуру Суперитор еще относительно свободны.

В этой демаркированной области много глубоких долин и крутых холмов, особенно в западной и центральной ее частях, а восточнее расположены высокогорные плато. Наиболее благоприятны для возделывания винограда для производства «порто» каменистые сланцевые почвы, преобладающие в холмистых долинах р. Доуру и ее притоков. На высотах свыше 450 м и в некоторых речных долинах почвы гранитные, и в этих областях из-за почвы или высоты над уровнем моря произрастает виноград, непригодный для производства настоящего портвейна. Ежегодное количество осадков колеблется от 1000 мм в западной части данной области до 400 мм в восточной, а среднесуточные температуры меняются от умеренных на западе до жарких в восточных долинах [124].

Таким образом, климатические условия здесь разные — от «атлантических» в низинах р. Доуру до «средиземноморских» в части Доуру Суперитор [58], и этот климатический фактор наряду с традициями виноградарства играет огромную роль в качестве вина.

Виноградарство

Виноград, предназначенный для производства настоящего портвейна, выращивается на виноградниках, классифицируемых по довольно сложной системе, позволяющей подтверждать аутентичность производимого вина и отгружать его в зависимости от качества. В данной системе оговариваются такие параметры, как сорт винограда, технология виноградарства, конкретный склон, тип почвы, месторасположение виноградника, высота над уровнем моря, продуктивность виноградника и т. п., и на основе их оценки винограднику присваивается категория, обозначаемая буквами от А до F. Виноградникам высших категорий (например, А или В) предоставляется право использовать большую

часть урожая для производства порто, чем виноградникам низших категорий (например, *E* или *F*), причем от присвоенной категории зависит и отпускная цена на данный виноград (подробнее о системе классификации см. [58]). Виноградники более высоких категорий обычно бывают расположены на более низких участках Чима Корду и Доуру Супериор. Несмотря на меньшую урожайность, именно этот виноград больше всего подходит для производства портвейна наивысшего качества. Виноградники района Бечо Коргу более урожайны, и из их винограда производят более легкие типы вина. Ежегодно, как правило, официально подтверждается пригодность для производства портвейна 55 млн гл виноградного сула, хотя производится его почти вдвое больше.

Виноградную лозу располагают горизонтальными рядами либо на сооруженных вручную каменных террасах, либо на сооруженных с помощью бульдозера земляных террасах, либо (по возможности) непосредственно на склонах на специальных шпалерах. Относительно недавно стали располагать лозу на склонах вертикальными рядами (подробнее см. [2, 52]). Особое значение для качества вина имеют тип и смесь сортов винограда [18] — чаще всего выращивают улучшенный сорт винограда для производства портвейна *Vitis vinifera*, привитого на сорта *Richter 99*, *Richter 110*, *140 Ruggeri*, *1103 Paulsen* и *Rupestris du Lot* [82]. Наиболее подходящие для производства портвейна сорта винограда дают богатые таннинами вина насыщенного цвета с ярко выраженным фруктовым ароматом.

На старых виноградниках лозы разных сортов обычно располагают на одной шпалере. За последние 15 лет в связи с новыми данными о качественных особенностях традиционных сортов винограда наблюдается тенденция к более тщательному подбору сортов и к отдельной высадке привитых разновидностей отдельными участками. До некоторой степени в такой практике отражена традиция виноградарства области Доуру, где с конца XIX в. еще до уничтожения большинства виноградников филлоксерой отдельные посадки тех или иных сортов винограда занимали обширные площади. На момент написания этой главы нормативные акты относительно утвержденных сортов винограда для производства порто находятся в состоянии пересмотра, но мы все-таки приводим в табл. 8.4 действующий их перечень. Наряду с ними в существующих виноградниках возделывают еще 36 сортов красного винограда и 24 сорта светлого. В последнее десятилетие осуществляется поддерживаемый государством проект селекции и клонирования пяти лучших сортов красного винограда [101].

Таблица 8.4

Рекомендуемые сорта винограда для производства портвейна. По [119]

Сорта красного винограда	Сорта светлого винограда
<i>Bastardo</i>	<i>Cãdega</i>
<i>Mourisco Tinto</i>	<i>Esgana Cão</i>
<i>Tinta Amarela</i>	<i>Folgosão</i>
<i>Tinta Barroca</i>	<i>Gouveio (Verdelho)</i>
<i>Tinta Francisca</i>	<i>Malvasia Fina</i>
<i>Tinta Roriz</i>	<i>Rabigato</i>
<i>Tinto Cão</i>	<i>Viosinho</i>
<i>Touriga Franca</i>	
<i>Touriga Nacional</i>	

В старых виноградниках применяют обычно одинарную или двойную систему подрезки *гуйо* (*Guyot*), а в более молодых — двухсторонние шпалеры (см., например, [62]). В любом случае количество почек на ветви не должно превышать 12. Считается, что двухсторонние шпалеры позволяют обеспечить приемлемый баланс между качеством ягод и возможностью применять механизированные операции, включая обработку пестицидами и культивирование почвы [76]. На момент подготовки данной главы ирригация виноградников не допускалась.

Сбор винограда обычно начинают в конце августа — начале сентября в зависимости от местоположения виноградника и от погодных условий. За несколько недель до начала сбора большинство виноделов периодически оценивают степень зрелости ягод по содержанию растворимых сухих веществ (СВ), значению рН и титруемой кислотности (некоторое представление об оптимальной степени зрелости может дать и дегустация сока [114]). Содержание растворимых СВ (преимущественно сахаров) в виноградном сусле для производства портвейна по нормативным актам должно быть выше 11% об. (в пересчете на выход спирта) [44], в районах Чима Коргу и Доуро Супериор содержание растворимых СВ составляет зачастую 12–14% об. и даже выше. Заизюмливание винограда обычно считают негативно влияющим на качество вина. По мнению виноделов, помимо указанных характеристик на качество вина влияет также оптимальное формирование прекурсоров вкусо-ароматических соединений, полифенолов (включая пигменты) и других соединений. Состав кислот в ягодах винограда при высоком содержании СВ зачастую ниже, чем в винограде для производства легких вин: общая титруемая кислотность (в основном, по винной и яблочной кислотам) может достигать 6 г/л (в пересчете на винно-каменную кислоту), а значение рН сока — 4,0 и даже выше [1, 114].

Сбор винограда

Сбор винограда производится исключительно вручную — лишь на некоторых виноградниках области Доуро Супериор условия местности позволяют его механизировать. Гроздья винограда собирают в корзины или ящики, которые для перевозки на винзавод помещают в металлические контейнеры вместимостью в 1 м³. От использования открытых деревянных контейнеров уже отказались по экономическим и гигиеническим соображениям. Перед взвешиванием и прессованием ягод на винзаводе из каждого контейнера берутся пробы ягод для определения удельной массы сока (обычно с помощью рефрактометра). Этот параметр играет немаловажную роль для виноградарей в определении наценки на урожай.

Винификация

Виноград перегружают из транспортных контейнеров в большие бункера, откуда они шнековым транспортером подаются в механическое давяльное устройство. Обычно используются стандартные вальковые или ударные (центробежные) давяльные устройства, позволяющие одновременно удалять часть черенков. Если прежде черенки давили вместе с виноградом (поскольку не было соответствующего оборудования для их удаления), то в настоящее время считается, что присутствие гребней в бродильном танке придает вину нежелательные резкость и горечь. После поступления раздавленного винограда в бродильный танк туда вносят двуокись серы (или в виде раствора мета-

бисульфита калия, или в виде раствора SO_2) в объеме 50–150 мг SO_2 на 1 кг винограда. Многие виноделы на этой стадии доводят рН виноградного сусла до 3,6, добавляя в него винно-каменную кислоту.

Так как около 90% поставок портвейна составляют красные его виды [6], сначала мы рассмотрим винификацию красных сортов винограда. В бродильный танк можно вносить специальный винный штамм активных сухих дрожжей, хотя многие виноделы для выделения желаемых штаммов из нативной микрофлоры ягод и с оборудования по-прежнему предпочитают добавлять SO_2 . Несмотря на то что большинство современных винзаводов в регионе производства «порто» имеют охлаждаемые бродильные цеха, температура брожения зачастую составляет 26–28 °С (вероятно, из соображений условий роста микроорганизмов) [56]. Необходимость проводить крепление в ходе брожения обуславливает относительно непродолжительный контакт сусла с кожицей — время нахождения в бродильном танке около 48 ч, за которое требуется провести интенсивную мацерацию ягод в целях экстрагирования пигментов (антоцианинов) и других фенольных и вкусо-ароматических соединений, локализованных в кожице винограда и в близлежащих клетках мякоти, а также для предупреждения образования пенной шапки из кожицы и сухих веществ с выделением CO_2 и побочного уксусного запаха.

Традиционно брожение проводили в неглубоких (до 1 м) гранитных ваннах-лагарах (*lagares*), вмещавших от 5 до 7 т сусла, а давление винограда проводилось босыми ногами. Эта практика до сих пор распространена на некоторых винзаводах и в небольших фермерских хозяйствах, хотя иногда используют и несложные системы перекачки. В последние годы идет активный поиск возможности сокращения трудозатрат и усиления контроля. Широко распространены в настоящее время системы охлаждения (как в виде внутренних змеевиков или пластин, так и в виде внешних теплообменников), а на некоторых винзаводах используют роботизированные или поршневые системы механического давления винограда. В других устройствах для разминания ягод возможны перемещение сбразживаемого сусла и его рециркуляция с помощью перистальтических насосов. Для улучшения санитарно-гигиенических условий были разработаны каменные ванны-лагары, покрытые эпоксидной смолой, и танки из нержавеющей стали [105]. Как бы то ни было, в настоящее время большинство вин изготавливают в стальных бродильных емкостях разной конфигурации. Широко распространены также алжирские автовинификаторы [57, 138], в которых выделение CO_2 в процессе брожения используется для перекачки и распыления сока на пенную шапку. Недостатком этого метода является то, что для доферментативной мацерации и насыщения сока кислородом требуется отдельное оборудование, а также то, что при использовании старых цементных ванн трудно обеспечить необходимое охлаждение. Имеются также модификации таких автовинификаторов с использованием особых распылителей, называемых *remontadore*, которые монтируются сверху бродильной емкости. Сок подкачивается вверх и распыляется над пенной шапкой, причем эта операция программируется. Неоднократные сравнения результатов при использовании одного и того же сорта винограда свидетельствуют, что применение автовинификаторов позволяет обеспечить лучшее экстрагирование фенольных и вкусо-ароматических соединений.

Некоторые производители вина используют процесс термовинификации, при котором сусло перед прессованием ягод и внесением соответствующего штамма дрожжей нагревается до температуры 70–75 °С примерно за 15 мин, то есть экстрагирование

происходит до начала брожения, которое может производиться в любой емкости с соответствующей системой охлаждения. Этот метод, однако, не получил широкого распространения среди виноделов, хотя он и позволяет получить темное ароматное вино [102]. Некоторые винзаводы установили барабанные закрытые ферментеры, другие используют пневматические плунжерные устройства, но наиболее распространенными на современных винзаводах являются механические системы вывода сока снизу бродильной емкости с последующей перекачкой его к расположенным сверху распылительным головкам. Охлаждение при брожении осуществляется либо холодной водой, циркулирующей во внешней водяной рубашке, либо с помощью водяной завесы на внешней стороне бродильной емкости, либо путем циркуляции сока во внешних теплообменниках. В определенные годы иногда приходится прибегать к нагреву сусла, хотя не все винзаводы имеют соответствующее оборудование. В ходе брожения наряду с влиянием температуры на рост дрожжей, на метаболизм и продуцирование вкусо-ароматических соединений и на условия брожения [56] она влияет также на скорость и тип экстрагирования фенольных соединений из сухих веществ ягод винограда. У сусла, сброженного при температуре выше 28 °С, степень экстракции антоцианинов выше, и из него получается более темное и пользующееся большей популярностью молодое вино, чем из сусла, сброженного при 22 °С, хотя в ходе последующего созревания эти различия стираются [11]. Одним из средств усиления экстракции красящих и вкусо-ароматических соединений являются пектолитические ферменты, позволяющие существенно улучшить сохраняемые при созревании характеристики вина [14], но использование этих ферментных препаратов еще не получило широкого распространения.

Выше мы уже отмечали, что, хотя многие виноделы для винификации своего урожая продолжают придерживаться практики давления ягод в ваннах-лагарах [105, 135], существует очень мало публикаций со сравнением конкретных методов винификации, причем доступные результаты такого сравнения весьма противоречивы. Например, в работе [25] сравнивался традиционный способ винификации в ваннах-лагарах со способом перекачки сусла; было показано, что в первом случае достигается лучшая экстракция фенольных соединений и получаемое вино лучше подходит для созревания «порто» класса «премиум». Тем не менее в аналогичном исследовании [15] существенных различий в брожении между лагарами и бродильными танками выявлено не было, и хотя сначала вино, сброженное в лагарах, было темнее, после двух лет созревания в бочке существенных различий по цвету, вкусу и аромату между ним и вином, сброженным в бродильном танке, выявлено не было [15]. Конструкция танка и режим мацерации могут существенно повлиять на характеристики вина, и, естественно, некоторые виноделы придерживаются тех способов винификации, которые кажутся им наиболее предпочтительными.

При любой системе винификации в некоторый момент (в зависимости от предполагаемого «стиля» вина и содержания в сусле растворимых сухих веществ) производится крепление сбразиваемого сока винным спиртом. Ход брожения обычно контролируется путем измерения удельной массы сока, и при достижении содержания спирта в 4–5% об. от сбразиваемого сусла отделяют выжимки и смешивают его со спиртом (в деревянной, цементной или стальной емкости). Выжимки прессуют с использованием шнекового пресса непрерывного действия, или горизонтального плунжерного, или пневматического пресса. Прессы непрерывного действия, хотя по-прежнему широко

используются в виноделии, дают более горький и терпкий сок. Чем больше сока, полученного таким прессованием, смешивается со свободно истекающей из танка жидкостью, тем больше фенольных соединений будет сброжено до сухости в отдельной емкости для получения виноматериалов для дистилляции. Смешивание сока с винным спиртом обычно производят путем перекачки нужного количества спирта в сборный резервуар параллельно с соком и выжимками с последующим активным перемешиванием компонентов (зачастую сопровождаемым аэрированием) путем рециркуляции вина с помощью внешнего насоса. На некоторых винзаводах для крепления виноматериалов спиртом применяют дозирующие насосы или механические месильные устройства. В объеме виноматериалов винный спирт составляет около 20%, и после проведения анализов их крепость доводят при необходимости до 18–20% об., а значение рН — до 3,6 путем последующего добавления спирта и винно-каменной кислоты (поскольку первое крепление обычно вызывает существенное повышение значения рН по сравнению с рН виноградного сусла).

Белые разновидности «порто» готовят аналогично, хотя в настоящее время наблюдается тенденция к производству более легких «стилей» вин, особенно сухих светлых типов. Мацерацию в контакте с кожицей, сопровождающуюся экстракцией фенольных соединений, придающих вину более резкие ноты и приводящих к возможности его потемнения [132], сокращают до того момента, когда будет зрительно заметно начало брожения. Сок затем сцеживают и сбраживают до нужного для крепления состояния. Температура брожения белых виноматериалов обычно меньше, чем при сбраживании красных, причем в зависимости от типа пресса и желаемого стиля получаемого напитка выжимки можно смешивать с соком. Такую технологию называют *meia curtimenta*. В некоторых случаях очень светлое вино получают при непродолжительном контакте с кожицей (или при полном его отсутствии) — выжимки отделяют от сока-самотека путем отстоя в течение 24 ч (иногда для уменьшения вязкости сока добавляют пектолитические ферменты), после чего сок сбраживают путем внесения дрожжей при относительно низкой (18–20 °С) температуре, что способствует образованию и сохранению фруктового и других ароматов. Последние исследования в такой еще малоизученной области, как производство белого портвейна, свидетельствуют, что воспрепятствовать потемнению вина и усилить фруктовый аромат от монотерпеновых спиртов можно путем рационального использования контакта сока с кожицей и кислородонасыщения [86].

Часть «порто» производят из винограда *Moscatel* — такое вино имеет насыщенный аромат благодаря интенсивной мацерации виноградного сусла (с возможным частичным креплением до прессования, способствующего экстракции ароматических летучих соединений). Технология мацерирования кожицы спиртом широко применяется на юге Португалии в производстве *Moscatel de Setubal* [133].

Основные стили портвейна

На стиль вина из данного урожая влияют происхождение и качество виноградного сусла, требования дистрибьюторов и предпочитаемый стиль данного производителя. В большинстве типов портвейна (как красного, так и белого) содержится 80–120 г/л остаточного сахара; их крепление производится после утилизации примерно половины исходных сахаров виноградного сусла. Если дистрибьюторам необходимы сладкие виноматериалы для дальнейшего купажирования, крепление сусла производится после

появления первых видимых признаков брожения — так получают *geropigas* с содержанием сахара около 150 г/л. Красные *geropigas* из-за менее продолжительного контакта с кожицей являются более легкими и имеют более слабую окраску, чем вина обычной сладости. Некоторые типы суслу красных вин более сильно сбрасывают перед креплением — так получают «сухие» (20–50 г/л остаточного сахара) виноматериалы для последующего купажирования. Белые *geropigas* производят или для купа-жирования, или для производства очень сладкого, популярного в Португалии вина, или для производства очень сухого золотистого портвейна с содержанием сахара менее 50 г/л для приготовления аперитивов. Красные виноматериалы производят в основном для изготовления трех основных стилей портвейнов: красного (рубинового), золотистого и портвейна класса «Премииум». Красные (рубинового оттенка) портвейны имеют выдержку 3–5 лет, они созревают в деревянных емкостях, но сохраняют при этом фруктовый аромат, содержат танины и соответствующие пигментирующие вещества. Золотистые портвейны созревают в деревянной емкости дольше (до 30 лет и более), в результате чего они приобретают янтарный оттенок и сложный аромат с дубовой нотой. Портвейны класса «Премииум» производят из отборных сортов винограда только из урожая определенного года, причем созревание их в деревянных емкостях длится 2–3 года, после чего дальнейшее созревание ведется в бутылках (не менее 10 лет), в результате чего формируются характерные вкус и аромат с сохранением полноты вкуса и «фруктового» характера. Технологические особенности производства портвейнов указанных основных стилей мы рассмотрим далее. Поскольку со светлыми (золотистыми) видами портвейна в погребах работают так же, как и с красными (для производства золотистых видов портвейна, упомянутых выше, применяют технологии, сходные с производством белых столовых вин), отдельно мы их рассматривать не будем.

Выдержка и созревание

Молодой красный портвейн обычно имеет насыщенную пурпурную окраску и терпкий, резкий вкус из-за наличия экстрагированных из ягод винограда танинов и других соединений. Как и у прочих красных вин, цвет портвейна в основном обусловлен антоцианинами (растворимыми в воде красящими веществами из ягод винограда, а для вин, представленных в табл. 8.4, — из виноградной кожицы). Преобладающим в количественном отношении антоцианином винограда для производства портвейна являются мальвидин в виде мальвидин-3-глюкозида, мальвидин-3-*p*-кумарилглюкозида и мальвидин-3-ацетилглюкозида, причем их конкретное соотношение зависит от сорта винограда [16, 17]. Молодое вино после приготовления обычно 2–3 мес. стараются не тревожить, давая осесть дрожжевым клеткам, сухим веществам ягод и тартратам. В это время цвет вина приобретает максимальную насыщенность, его формирование завершается. Считается, что этот эффект обусловлен образованием полимеров антоцианинов с другими фенольными соединениями через альдегидные (в основном, ацетальдегидные) «мостики». Скорее всего, из-за более высокого (50–100 мг/л) содержания свободных альдегидов в молодом портвейне (по сравнению с красными столовыми винами) этот тип реакции преобладает над непосредственным конденсированием антоцианинов с фенольными соединениями [18]. Альдегиды продуцируются как спиртом для крепления, так и дрожжами в ходе брожения. Приостановка брожения в его самой активной фазе может до максимума

увеличить содержание ацетальдегидов, которые в противном случае позднее будут восстановлены до этилового спирта [83], а аэрация при купажировании вина (см. раздел «Винификация») способствует высвобождению свободного альдегида путем окисления связанного SO_2 и этилового спирта.

При типичном для готового вина значении рН окраска олигомеров, связанных через альдегиды, более насыщенная, чем у мономеров, от которых они образовались. Эти олигомеры менее подвержены к выщелачиванию SO_2 , и, скорее всего, пик интенсивности окраски вина наступает при достижении равновесия между образованием новых олигомеров и менее окрашенных полимеров. При достижении молекулами последних определенного размера они становятся нерастворимыми и выпадают в осадок.

Эти реакции проявляются после завершения формирования цвета как прогрессирующее осветление — сначала до рубинового оттенка, который затем сменяется постепенным потемнением. Продукты конденсации ацетальдегида с антоцианином имеют синеватый оттенок, но относительно недавно был обнаружен новый вид четко структурированных красящих пигментов красно-кирпичного цвета, которые также образуются при созревании портвейна. Эти пигменты с помощью Витизина А могут быть разделены на мальвидин-3-глюкозидные и пируватные [20, 127]. Вполне возможно, что именно эти красящие вещества частично участвуют в приобретении вином более красной окраски.

После многолетнего хранения в деревянных бочках вино приобретает характерный янтарный оттенок, и эти изменения цвета сопровождаются смягчением терпкости и резкости, приобретением вином более сложного «орехоподобного» и аналогичных ему вкуса и аромата благодаря экстрагированию вкусо-ароматических соединений из древесины [12]. Недавние исследования продемонстрировали увеличение содержания в выдержанных золотистых портвейнах экстрагируемых из древесины фенольных соединений, придающих напитку выдержанный вкус и аромат [85].

Большинство производителей по-прежнему для созревания вина и его окончательного розлива используют хранилища в Вила Нова ди Гая, куда виноматериалы обычно транспортируют в течение первого года после их изготовления. Вина с более длительным сроком созревания при хранении в области Доуро (особенно в старых, недостаточно герметизированных помещениях) под влиянием более высоких температур могут приобрести побочный «хлебный» аромат. И в хранилищах Доуро, и в хранилищах Гая вино созревает в старых дубовых емкостях вместимостью от 600 до 200 000 л. 600-литровые бочки («пипеш») штабелируются обычно в 4 яруса. Режимы снятия с осадка могут быть разными, но обычно эта процедура производится в первый год один раз в 3 мес., а через 3 года хранения — один раз в год. Даже для уже выдержанных вин из-за постоянного осаждения сухих веществ требуется проводить регулярное декантирование с последующей очисткой резервуаров. Опорожнение бочек производится последовательно, начиная с верхних ярусов, причем осадок из каждой бочки затем удаляется с последующей дезинфекцией бочек. После этого бочки вновь штабелируются ярусами и последовательно, ярус за ярусом, наполняются вином. В некоторых хранилищах эта трудоемкая операция в настоящее время механизирована так, что опорожнение, мойка и последующее наполнение бочек осуществляются без их перемещения. Правильный выбор размера бочек (и тем самым объема свободного пространства в ней) и контроль аэрирования при снятии с осадка позволяют виноделу влиять на скорость и, возможно, тип описанных выше реакций полимеризации. Влияющие на созревание

красных портвейнов и портвейнов класса «Премиум» компоненты лучше проявляют себя в крупных емкостях, тогда как виноматериалы для золотистых портвейнов созревают обычно в бочках.

К сожалению, публикаций о многообразных реакциях, влияющих на вкус и аромат вина в ходе созревания, не так много, хотя в зрелом вине выявлено уже более ста различных летучих соединений [131, 143]. Содержание в вине ацетатов и сложных эфиров уксусной кислоты со временем увеличивается (у старых вин уровень летучей кислотности, не связанной с деятельностью микроорганизмов, существенно возрастает), причем индикаторами возраста вина могут быть содержание этиллактата, диэтилмалата, триэтиллактата, а также моно- и диэтилсукцината [42, 123, 125, 131]. Содержание сукцината в зрелых винах может увеличиться из-за его экстрагирования из древесины бочек с возможным влиянием на аромат вина [143]. Несмотря на то что о возрасте вина может свидетельствовать концентрация 5-гидроксиметилфурфурала, образующегося при расщеплении фруктозы в кислых условиях [143], вклад этого соединения в формирование вкуса и аромата незначителен. На формирование побочного карамельного аромата влияют другие производные фурана [141], и использование технологии нейронных сетей позволяет использовать фураны и фенольные соединения для определения среднего возраста купажей для золотистых типов портвейнов (при этом влияние этих соединений на аромат остается невыясненным) [84]. И наоборот, было показано, что в выдержанном портвейне в большой концентрации присутствует сотолон (3-гидрокси-4,5-диметил-2(5H)-фуранон), влияющий на формирование характерных пряных и «ореховых» ароматов в выдержанных золотистых типах портвейна, хотя механизм его образования еще нуждается в исследовании [54]. При изучении каротиноидных органолептических профилей винограда, виноградного сула и пяти портвейнов из области Доуро было обнаружено, что выявленные в вине каротиноиды могут в ходе созревания превращаться в норизопреноиды и влиять на вкусо-ароматические свойства вина [81].

О созревании портвейнов класса «Премиум» и других вин, созревание которых производится в бутылках, публикаций очень мало. Предполагают, что менее окисляющие условия в бутылке сказываются на пониженном содержании свободных альдегидов, в связи с чем большее значение приобретает путь неальдегидной полимеризации. Эффект полимеризации и осаждения заметен по образующемуся осадку. Даже после многих лет хранения в бутылке портвейн класса «Премиум» остается рубиново-красным и сохраняет свой фруктовый вкус и аромат, что существенно отличает его от аналогичных портвейнов, созревавших то же время в деревянных бочках. Особый случай производства портвейна класса «Премиум» и влияние начальной непродолжительной его выдержки в деревянной бочке (технология, редко применяемая неевропейскими виноделами) мы рассмотрим ниже.

Купажирование

Важнейшим фактором, определяющим качество и стиль портвейна, является купажирование [24, 80, 123]. За исключением портвейнов класса «Премиум» и портвейна *Colheita (q. v.)* производитель стремится производить вина постоянных «стиля» и выдержки. При производстве молодых портвейнов («рубиновых») с огромным влиянием на их свойства сорта винограда и, следовательно, виноградника и условий сбора, виноделы сталкиваются с определенной проблемой, поскольку различия в виномате-

риалах (и необходимость частого снятия с осадка) делают невозможным применение «системы солера».

Большинство виноделов в этом случае применяют последовательность «лотов» (*lote*), партий, представляющих собой купажи необработанных виноматериалов, готовые к их добавлению в окончательную партию, которая впоследствии подвергается осветлению и стабилизации. Такая партия, обычно купажируемая за несколько месяцев до предполагаемого использования (что позволяет сбалансировать вкус и аромат и обеспечить необходимое химическое равновесие), должен обладать выдержкой и «стилем», соответствующими бренду того портвейна, для приготовления которого он предназначен. Для обеспечения постоянства свойств всегда используют часть предыдущей партии («лота»), а степень сладости регулируют с помощью *geropigas* и сухих виноматериалов. Иногда в купаже используют то и другое — считается, что это (на первый взгляд, нелогичное) решение обеспечивает богатство букета. Основу «лота» образуют компоненты, которые сами являются купажами виноматериалов разных лет, причем также с некоторой долей виноматериалов от предыдущего купажа. Эти компоненты, однако, могут существенно отличаться по «стилю» от итогового вина, так что в распоряжении купажиста могут быть одновременно молодой темный виноматериал для придания партии фруктового аромата и полноты, более светлый и старый виноматериал для придания букету сложности и некоторого древесного привкуса и, возможно, третий, совершенно другой виноматериал, которые он использует при необходимости в разной пропорции с *geropigas* и сухим виноматериалом или некупажируемым вином.

Точное время первичного купажирования молодых вин для пополнения купажей разные виноделы выбирают по-разному, но большинство начинает купаживать партии вина в течение 6 мес. после их изготовления. Позднее в течение года начинают формировать купажи разных, но дополняющих друг друга виноматериалов, имея в виду будущей «стиль» (бренд) готового портвейна. Все это составляет основу для формирования купажей с использованием сходных партий виноматериалов разных лет, причем в случае выдержанных золотистых портвейнов эти купажи могут храниться несколько лет. Опытный винодел регулярно дегустирует все хранящиеся у него купажи и при необходимости их «освежает» молодым вином. Все это, особенно если речь идет о созревании в бочках, требует трудозатрат, сравнимых с операциями, описанными в предыдущем разделе.

Несмотря на то что при органолептической оценке могут применяться различные приборы (например, для поддержания стабильности цвета, см. [13, 41]), знаний о важнейших вкусо-ароматических компонентах портвейна все еще недостаточно. По нашему мнению, химический анализ вина в целях купажирования в ближайшем будущем по-прежнему будет иметь лишь второстепенное значение.

Стили массовых типов портвейнов

В настоящее время массовые стили портвейнов определяются португальскими нормативными актами (см. [44]), и на момент написания данной главы некоторые их положения находятся в стадии пересмотра. Контроль всех типов портвейна осуществляется *IVP*, что подразумевает доскональную их проверку, анализ и оценку органолептических свойств. Особенно жестки требования к винам «особой категории» [5], включая ведение учета отдельных партий, используемых при купажировании (подробнее о них см. [58]).

Стили портвейнов, созревающих в деревянных емкостях

Красные типы портвейна, созревающие в деревянных емкостях, делятся на «рубиновые» и более светлые, и это довольно широкое разделение зависит в основном от продолжительности выдержки. «Рубиновые» портвейны описывают или просто как таковые, или (в случае отнесения их по качеству к винам класса «Премиум») как «марочные» («Премиум», *vintage*), а также в соответствии с тем или иным брендом. Указание года на бутылках с портвейном высшего качества может делаться только в случае производства всей партии из урожая данного года и если розлив производился в интервале 4–6 лет после сбора.

Такие вина зачастую бывают стабилизированными; их созревание в бутылке не предполагается, хотя некоторые предприятия и производят их с учетом последующего завершения созревания в бутылке. Что касается золотистых стилей портвейна, то они также могут быть или недифференцированными, или делиться на группы по возрасту с выдержкой 10, 20, 30 или более 40 лет. Указание возраста вина соответствует среднему сроку созревания компонентов купажа на момент розлива, что должно быть подтверждено *IVP*. Портвейны типа *Colheita* относят к золотистым портвейнам, причем изготовленным из урожая конкретного года и розлитым в бутылки после семилетнего созревания в деревянных емкостях. Таким образом, выдержанные портвейны класса «Премиум», золотистые портвейны с указанием возраста (не менее 10 лет) и портвейны типа *Colheita* относят к напиткам «особой категории» (*Special Category*).

Золотистые портвейны в продаже обычно классифицируют аналогично принципам, описанным в подразделе «Основные стили портвейна», хотя если их удельная масса меньше 1,008, то они могут отгружаться с пониженным содержанием спирта (до 16,5% об.) и называться в этом случае «легкий сухой белый портвейн».

Стили портвейнов, созревающих в бутылке

Как мы уже отмечали в подразделе «Основные стили портвейна», портвейн класса «Премиум» представляет из себя вино или купажированную смесь виноматериалов урожая какого-либо одного года, розлитые в бутылки через 2–3 года после сбора урожая и удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к напиткам «особой категории». Обычно такой портвейн продают просто под маркой конкретного винограда, хотя в последнее время прослеживается тенденция производить вина «под брендом» определенного собственника (*quinta*). Декларирование виноматериалов для портвейна класса «премиум» — заметное общественное явление, и проходит оно с января по сентябрь второго года после сбора урожая, после чего отдельные партии утверждаются *IVP*. Хотя выбор того или иного особо выдающегося года для производства таких виноматериалов является делом конкретного предприятия (он может зависеть от особенностей конкретного региона в соответствующей области «наименования по происхождению»), обычно между основными производителями портвейна достигается своего рода консенсус относительно того, кто именно будет декларировать виноматериалы того или иного года в течение 3–4 лет.

Портвейн с осадком в бутылке обычно представляет собой смесь виноматериалов разных годов, розлив в бутылки которой производится после более длительного, чем у портвейна класса «Премиум», созревания в деревянных емкостях с учетом последующего дозревания в бутылке. Как понятно из названия данного стиля портвейна, аналогично портвейну класса «Премиум» в бутылках образуется довольно сильный осадок.

Такие портвейны приобретают некоторые характеристики, свойственные портвейну класса «Премиум» (за исключением способности к длительному созреванию в бутылке).

Обработка портвейна после созревания

Обработка портвейна после его созревания производится обычно согласно принятой энологической практике. Осветление осуществляют, как правило, с помощью белоксодержащих веществ — желатина, яичного белка или казеина. Для удаления нестабильных белковых фракций из светлых портвейнов может применяться бентонит. На некоторых винозаводах для уменьшения выпадения осадка при созревании молодых виноматериалов используют центрифугирование. Большинство «рубиновых» и относительно молодых золотистых портвейнов для удаления нестабильных тартратов, красящих и коллоидных веществ подвергают стабилизации холодом. Чаще всего применяют две технологии: 1) пропускание вина через теплообменник и ультра-кулер для понижения его температуры до примерно -8°C с последующей стабилизацией в хорошо изолированных или охлаждаемых танках, и 2) применение системы охлаждения непрерывного действия, в которых вино охлаждается и непрерывно пропускается через кристаллизатор, где суспендируются кристаллы битартата калия (они служат своего рода затравочными кристаллами для дальнейшей кристаллизации) [130]. И в том и в другом случае вино после стабилизации фильтруют через диатомитовые фильтры, а затем через пластинчатые и при необходимости патронные мембранные или погружные фильтры. Известны эксперименты по применению тангенциально-поточного фильтрования [75] до или после стабилизации, но в промышленном масштабе оно еще не применяется. Для предотвращения последующего осаждения макромолекул рекомендуется применять после стабилизации холодом ускоренную пастеризацию [9], и некоторые виноделы до сих пор ее применяют при обработке молодых вин, несмотря на возможное увеличение содержания этилкарбамата [22] (см. также подраздел «Этилкарбамат»). Недавние эксперименты по электродиализу для стабилизации портвейна по сравнению с традиционными методами дали лучшие результаты относительно вкуса и аромата, энергозатрат и расходов на фильтрование.

Перед розливом вина в бутылки или перед отгрузкой виноматериалов в цистернах их можно подвергнуть мембранному фильтрованию с размерами пор фильтра 1,2–3,0 мкм. Для всех видов портвейнов, кроме напитков класса «Премиум» и портвейна с осадком, используют натуральные пробки (для указанных типов портвейна применяют особые пробки, позволяющие вину созревать в бутылке). Портвейн, созревание которого происходит в бутылке, не подвергают стабилизации холодом и редко фильтруют, так как образование обильного осадка и необходимость декантирования считаются неотъемлемой частью технологии его производства.

Мадера

Нормативные требования и регион происхождения

Мадера — это специальное вино, изготавливаемое на островах в Атлантическом океане, входящих в автономную административную область Мадейра. Несмотря на то что в область «наименования по происхождению» входят все острова архипелага [43], на самом деле мадеру производят лишь из винограда, выращенного на главном острове (Мадейра), а из винограда, выращиваемого на другом острове, входящем в эту автономную область (Порто Санто), производят местное столовое вино. Основные виноградники на Мадейре расположены на южном побережье восточнее и большей частью западнее столицы острова Фуншал, а также на северном побережье. Территория виноградников на севере в последние 15 лет значительно расширилась, что объясняется в основном ростом строительства на южном побережье и расширением банановых плантаций. Виноградники расположены на обрывистых склонах вулканического происхождения и поднимаются до 700 м над уровнем моря, в связи с чем виноград произрастает в разных климатических условиях. Климат влажный, часто бывают туманы, в связи с чем в условиях недостатка солнечного света очень важно правильное расположение лозы. Ежегодное количество осадков составляет около 750 мм, большая часть которых выпадает в период с октября по апрель. Дневные температуры в районах на уровне моря колеблются от 16 °С зимой до 27 °С летом.

За качество мадеры отвечает Институт Мадеры (*Instituto do Vinho da Madeira, IVM*) — аналогично Институту Портвейна (*Instituto do Vinho do Porto, IVP*). Виноградари обязаны следовать рекомендациям местных органов по регулированию сельского хозяйства.

Виноградарство

Виноградники на о-ве Мадейра обычно невелики по площади (самый большой виноградник на момент написания этой книги имел площадь 3,5 га, хотя в настоящее время осваиваются и более крупные территории) и плотно засажены (7–8 тыс. лоз на гектар), требуя больших трудозатрат. Лозы выращивают обычно на специальных низких шпалерах, зачастую на небольших, окруженных стенами горизонтальных террасах. Механизация в старых виноградниках практически не применяется. Подрезка основана на применении системы «гийо», причем зачастую вторичные побеги появляются между шпалерами. Вода с более высоких участков по системе открытых каналов, называемых «левадами», поступает на нижерасположенные участки, хотя ирригация винограда допускается лишь в крайне неблагоприятных погодных условиях и по особому распоряжению органов власти.

Сорта винограда, рекомендуемые для производства мадеры, приведены в табл. 8.5, причем сорта белого винограда для производства мадеры считаются «классическими» — именно они в прошлом дали название многим известным «стилям» мадеры, а красный сорт *Tinta Negra Mole* в настоящее время является самым урожайным. В начале XX века до 80% ягод винограда, произрастающего на острове Мадейра, получали от непривитых гибридов *Vitis vinifera* и американских лоз, и, хотя изготовленное из них вино включали в перечень брендов мадеры [36], в настоящее время нормативными актами ЕС его использование запрещено. В последние годы предпринимались попытки увеличить долю сорта *Vitis vinifera*, особенно классического белого. Местные сельско-

хозяйственные службы ведут активную работу по обеспечению виноградарей предварительно привитыми лозами «благородных» сортов, и в ближайшем будущем на Мадейре, скорее всего, будет наблюдаться увеличение производства винограда традиционных сортов.

Таблица 8.5

Рекомендуемые сорта винограда для производства мадеры. По [43]

Красные сорта	Белые сорта
<i>Bastardo</i>	<i>Sercial</i>
<i>Tinto da Madeira</i>	<i>Boal</i>
<i>Malvasia Roxa</i>	<i>Malvasia Cândida</i>
<i>Verdelho Tinto</i>	<i>Terrantez</i>
<i>Tinta Negra Mole</i>	<i>Verdelho Branco</i>

Сбор винограда

Начало сбора урожая ежегодно определяется *IVM*, но обычно оно приходится на конец августа. В ягодах винограда, предназначенного для производства мадеры, должно содержаться не менее 9% об. спирта. Гроздья собирали раньше в конические корзины, которые ныне заменены пластмассовыми ящиками и деревянной или металлической транспортной тарой. Сегодня уже не увидишь красочных сцен транспортировки виноградного суслу к месту его ферментации в козлиных шкурах [36].

Винификация

Традиционные методы изготовления мадеры (см. [36] и [80]) в настоящее время практически не применяются, и большинство виноделов использует стандартные технологии винификации. Давление ягод белого винограда ведут с добавлением двуокиси серы, после чего происходит либо отделение сока от кожицы и мякоти до начала брожения (при этом сбраживание отпрессованного сока может вестись отдельно или в смеси с соком-самотеком), либо ягоды подвергают мацерации еще до прессования (аналогично процессу *meia curtimenta* — см. в разделе «Портвейн» подраздел «Винификация»). На смену винтовым прессам непрерывного действия приходят прессы периодического действия, представляющие собой пневматические или гидравлические устройства. Внесение отобранных штаммов дрожжей применяется очень редко. Красные сорта винограда мацерируют обычно в ходе брожения, для чего используют или автовинификаторы (как и при производстве портвейна), или обычную перекачку по системам (*remontagem*). При низком содержании сахара перед брожением проводится шапталлизация (подсахаривание) концентрированным виноградным сусликом. Регулирование кислотности среды обычно не требуется, так как ягоды винограда на момент сбора характеризуются низким значением pH (менее 3,5) и высокой титруемой кислотностью.

Желательно проводить охлаждение используемых бродильных чанов (достаточным считается охлаждение до температуры 26 °C), и брожение продолжается до достижения соответствующей удельной массы. Хотя до недавнего времени большинство вин сбраживали до сухости, а крепление проводили в течение нескольких месяцев после окончания брожения, подслащивая их еще позже, в настоящее время прослеживается тенденция к применению технологии, аналогичной производству портвейнов,

с креплением в ходе брожения до 17,5% об. и оставлением в вине соответствующего количества остаточного сахара (частично из винограда, используемого для приготовления мадеры, а частично вносимого в ходе шаптализации). Тем самым исключается возможность яблочно-молочного брожения, типичного для мадеры, и сопутствующего ему повышения летучей кислотности. Выбор момента крепления зависит от желаемой сладости вина — крепление *surdo* осуществляется перед началом брожения (оно аналогично испанскому *mistella* и португальскому *geropiga*).

Выдержка и созревание

Большинство вин типа мадеры в ходе созревания для его ускорения подвергается тому или иному виду тепловой обработки. Их нагревают в специальных резервуарах, называемых *estufas*, представляющих собой закрытые деревянные, цементные или (чаще всего) танки из нержавеющей стали. Нагрев производится циркуляцией горячей воды — или через змеевик из нержавеющей стали, расположенный внутри танка, или, как у современных стальных *estufas*, с помощью внешней водяной рубашки (в последнем случае ведутся эксперименты по механическому перемешиванию теплоносителя для достижения более равномерного нагрева). Нагреваемые танки должны быть опечатаны *IVM*, и согласно нормативным актам процесс нагрева должен продолжаться не менее 3 мес. при максимальной температуре около 50 °С. На практике большинство виноделов работают с температурами 45–50 °С. Такой обработке помимо виноматериалов, степень сладости которых соответствует сладости готового вина, могут быть подвергнуты и вина *surdo*. При этом кардинально меняются вкусо-ароматические характеристики, и вино при созревании в результате изменений полифенолов приобретает коричневатый оттенок, карамелизованные ароматические ноты и мягкость вкуса. Как ни странно, в литературе о химических изменениях в составе вина данных не очень много — так, помимо других изменений происходит рост содержания карбамата ([53]; см. также подраздел «Этилкарбамат»), а также существенный рост концентрации гидроксиметилфурфурала (ГМФ).

Другие типы мадеры, особенно изготавливаемые исключительно из «благородных» сортов белого винограда, подвергают более слабой тепловой обработке, но в течение более длительного времени по системе *canteiro*. В простейшем случае она заключается в выдержке вина в бочках в теплой части хранилища — например, под крышей или на верхнем ярусе. При желании бочки можно штабелировать в помещении *estufas* (предпочтительно на верхнем ярусе, где, несмотря на изоляцию нагреваемых резервуаров, температура окружающей среды значительно выше, чем в остальной части хранилища). Такая тепловая обработка считается более предпочтительной для формирования ароматов белых видов вин, свойственных данному сорту винограда, чем система *estufas*. Обогрев хранилищ с помощью паропроводов для ускорения процесса созревания вина в бочках [80] в настоящее время уже не применяется.

Выдержку мадеры осуществляют в основном в деревянных бочках или иных емкостях, не считая созревания в *estufas*. Мадера класса «Премиум», изготавливаемая только из «благородных» сортов винограда, может производиться лишь из винограда одного урожая и должна быть выдержана не менее 20 лет в деревянных бочках и 2 лет — в бутылке. Бутылки хранят в вертикальном положении, причем периодически вино переливают из бутылки в бутылку, производя дегоржирование и аэрирование. В ходе

этого очень трудоемкого процесса получается дорогой конечный продукт, созревание которого осуществлялось по уникальной системе выдержки.

Купажирование

Купажирование основных для данного предприятия виноматериалов проводится обычно по упрощенной схеме, применяемой производителями портвейна: их купажируют в некоторый момент после прохождения системы *estufas*, формируя запас, из которого впоследствии пополняются партии, служащие для купажирования готового вина. На стадии приготовления отдельных партий сладость регулируется с помощью *surdo* и, в меньшей степени, концентрированным виноградным суслом. Как и в системе производства портвейна, некоторая часть «лота» оставляется в качестве основы для нового купажа, и тем самым обеспечивается постоянство качества разных партий готового вина.

Вина, изготавливаемые по «системе солера», купажируют по технологии, близкой к применяемой в производстве хереса. Виноматериалы надлежащего качества хранят в бочках, причем год сбора урожая винограда определяет датировку данной «солеры». В течение первых пяти лет выдержки в бочках допускается их доливание вином хорошего качества только для компенсации потерь вследствие испарения. Затем предприятие может начинать розлив в бутылки (около 10% от общих запасов в год), доливая бочки более молодым вином того же высокого качества. Процесс долива не должен превышать 10 операций, после чего весь остаток вина должен быть розлит по бутылкам. Средний возраст окончательного купажа неизбежно повышает стоимость вин, изготовленных по системе «солера».

Промышленно выпускаемые стили мадеры

Предпринимаются огромные усилия, чтобы улучшить селекцию сортов классического белого винограда для производства мадеры, но это вино изготавливают по-прежнему преимущественно из винограда *Tinta Negra Mole*, и поэтому уточняющие наименования типа *Sercial*, *Verdelho*, *Boal* и *Malvasia* (или *Malmsey*) применяют только тогда, когда речь идет о вине, изготовленном лишь из данной сортовой разновидности винограда. В настоящее время дистрибьюторы для описания основных стилей готового вина часто используют такие понятия, как «специальное сухое» (*special dry*), «полусухое» (*medium dry*), *medium rich* и *full rich* («полу-» и «полноароматное» соответственно). Определенные типы вина и используемая терминология установлены нормативными актами [120]. Определения «сухое», «полусухое», «полусладкое» и «сладкое» относятся к винам с удельной массой соответственно менее 1,011, 1,011–1,019, 1,019–1,026 и более 1,026. Некоторые стили мадеры поступают в продажу с указанием минимального возраста купажа, например: «экстра-выдержка», (*extra reserve*), «длительная выдержка» (*old reserve*), «выдержанный» (*reserve*) и «супериор» (*superior*) — 15, 10, 5 лет и 3 года соответственно. Наименование *Rain Water* (дословно «дождевая вода») соответствует вину золотистой окраски средней насыщенности, высокого качества, сухому или полусухому, с минимальным сроком выдержки 3 года. Подробнее о стилях мадеры см. [36].

Обработка

Технология производства мадеры соответствует принятой энологической практике. После прохождения системы *estufas* вино осветляют активированным углем, удаляя неприятные запахи, возникающие при тепловой обработке вина. Столовые стили мадеры осветляют казеином (если необходимо получить более светлую окраску), бентонитом (если требуется удалить нестабильные белковые фракции) и желатином (для физического осветления). Несмотря на выпадение осадка в ходе созревания, большинство вин не подвергают стабилизации холодом, и они перед розливом в бутылки проходят стандартную процедуру обработки холодом (при температуре $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение примерно недели), а затем фильтруются через кизельгуровые фильтры (пластинчатые или патронные). Обычно для укупорки используются натуральные пробки (за исключением вышеупомянутых типов мадеры класса «Премиум»).

Вопросы качества

Этилкарбамат

В последнее время источники и содержание в вине канцерогенного этилкарбамата (уретана) стали активно изучаться [49]. Исследования направлены главным образом на выявление его прекурсоров и сведение к минимуму вероятности их появления [83]. Считается, что основным механизмом образования уретана является этанолиз мочевины, образующейся в ходе брожения в результате метаболизма аргинина [108, 110, 111]. Беспокойство в связи с присутствием уретана в крепленых винах вызывается двумя аспектами: во-первых, крепление большинства видов портвейна и мадеры происходит примерно в середине брожения, то есть в период, когда содержание мочевины в сусле является максимальным [22, 41], и, во вторых, нагрев по технологии *estufagem* повышает скорость образования этилкарбамата из мочевины. Таким образом, максимально возможный уровень образования этилкарбамата или его соединений обусловлен технологически. Тем не менее исследования содержания этилкарбамата в портвейне [22] и мадере [53] показали, что его содержание в готовом вине не превышает установленных пределов, но при этом в мадере, сброженной до сухости, содержание этилкарбамата может быть выше. Эти данные были недавно подтверждены в работе по исследованию брожения портвейна [139]. Несмотря на достигнутые результаты, виноделам, занимающимся производством крепленых вин, возможно, придется в будущем рассмотреть возможность применения новых технологий — например, применять штаммы дрожжей, выделяющих мало мочевины, и быть особенно внимательными к содержанию уретана в используемом для крепления спирте.

Микробиологическая порча

Многие проблемы, в прошлом связанные с бактериями, уже устранены путем улучшения санитарно-гигиенического состояния предприятий и более профессиональным подходом к производству. Тем не менее, хотя в большинстве крепленых вин достаточно высоко содержание спирта и они характеризуются низким значением pH, некоторые виды бактерий по-прежнему способны испортить и херес, и портвейн, и мадеру [79]. При производстве хереса (особенно в ходе его созревания под дрожжевой пленкой

проблемой может стать окисление вина под действием гетероферментативных молочнокислых бактерий [59], которое обычно сдерживают путем добавления определенного количества двуокиси серы, применением мембранного фильтрования и добавлением спирта (при добавлении спирта следует быть очень внимательными, чтобы не повлиять на активность дрожжевой пленки). В винах с остаточным сахаром (например, в портвейне) контаминация устойчивыми к воздействию этилового спирта бактериями рода *Lactobacillus* может привести к образованию значительного количества уксусной кислоты вследствие разложения гексозы. Участвующие в этом микроорганизмы — в основном разновидности бактерий *Lact. hilgardii* [39, 59], хотя в испорченных крепленых винах были выявлены и другие виды *Lactobacillus*. Признак контаминации вина — это повышение степени летучей кислотности; недавние исследования показали, что *L*-яблочная кислота превращается в *L*-молочную до того, как становятся заметными другие признаки контаминации, и поэтому наблюдение за появлением *L*-молочной кислоты может стать эффективным индикатором бактериальных изменений [42]. Также было замечено, что о контаминации может свидетельствовать метаболизм определенных аминокислот под действием *L. hilgardii*, а также образование этилкарбамата и его прекурсоров [10, 87].

Способы решения бактериологических проблем включают в себя строгое соблюдение санитарно-гигиенических требований (начиная с виноградника) и отслеживание крепости вина и значения рН. Для удаления микроорганизмов применяется пастеризация; мембранное фильтрование к сладким красным винам применить довольно сложно. Кроме того, дезинфицирование деревянных бочек, в которых хранилось испорченное вино, может вызвать определенные трудности, связанные не только с удалением характерного запаха испорченного вина.

Литература

1. Almeida, J.R.N. (1989). Influence d'une année sèche, normale et humide sur la maturation de 9 cépages du vin de Porto, in Actualités Oenologiques 89, Comptes Rendus du 4e Symposium International d'Oenologie (eds. P. Ribereau-Gayon and A. Lonvaud), Dunod, Paris, pp. 46–51.
2. Almeida, J.R.N., Aguiar, K.B., Magalhães, N. (1982). Mecanização das vinhas de encosta. Contribuição para o estudo da vinha ao alto, Associação para o Desenvolvimento da Viticultura Duriense, Régua.
3. Amerine, M.A., Berg, H.W., Kunkee, R.E., Ough, C.S., Singleton, V.L., Webb, A.D., Cruess, W.V. (1980). The Technology of Wine Making, 4th edn, Avi Publishing Company, Westport.
4. Anon. (1977). Regulamento de las Denominaciones de Origen «Jerez-Xeres-Sherry» y «Manzanilla-Sanlúcar de Barrameda» y de su Consejo Regulador, Consejo Regulador de Denominacion de Origen, Jerez.
5. Anon. (1983) Regulations Governing the Description of Special Types of Port Wine (Vinho do Porto), Institute do Vinho do Porto, Porto.
6. Anon. (1993). Port Wine in 1992, Institute do Vinho do Porto, Porto.
7. Anon. (1994). Estadísticas, Año 1993, Consejo Regulador de Denominacion de Origen, Jerez.
8. Anon. (1999). Modification del Regulamento de las Denominaciones de Origen 'Jerez-Xeres-Sherry' y Manzanilla-Sanlúcar de Barrameda y de su Consejo Reguladora, Consejería de Agricultura y Pesca, Sevilla.

ОТ ВИНОГРАДНОЙ ЛОЗЫ ДО КОНЬЯКА

Р. Кантагрел, Б. Гэйли (*R. Cantagrel, B. Galy*)

Введение

Высокое качество коньячных спиртов признано во всем мире благодаря решительности, проявленной виноградарями и виноделами в борьбе за качество. Профессиональным виноградарям и виноделам из провинции Коньяк во Франции необходимо было:

- по мере роста площадей виноградников определить наиболее пригодные территории;
- вывести сорта винограда, лучше всего поддающиеся дистилляции, — так появился сорт *Ugni blanc*;
- научиться противостоять болезням винограда;
- применять традиционные технологии сбора и обработки винограда, интегрируя в них неизбежные нововведения;
- совершенствовать конструкцию дистилляционных аппаратов в ходе продуктивного сотрудничества с местными фирмами-изготовителями, что проявилось нагляднее всего в их объеме, форме крышки и «лебединой шеи», а также в длине змеевика конденсатора;
- усовершенствовать технологию дистилляции путем внедрения двойной перегонки, что позволило производить более мягкий и чистый продукт с большим содержанием алкоголя;
- постоянно учитывать запросы все более требовательных потребителей;
- отбирать и продвигать наилучшие коньячные спирты;
- проводить бондарные исследования для подбора лучших дубовых бочек для выдержки;
- бороться с фальсификацией путем четкого соблюдения местных характеристик напитка;
- увеличивать объемы аналитических и органолептических анализов.

Геология и «крю» (районы возделывания)

Географическая зона, в которой производят коньяк, административно разделена Декретами от 1 мая 1909 г. и 15 мая 1936 г. и включает почти полностью департаменты Шаранта Маритим (Приморская Шаранта, *Charente Maritime*), Шаранта и некоторые соседние департаменты — например, Де-Севре (*Deux-Sevres*) и Дордонь (*Dordogne*). Общая площадь виноградников здесь составляет 82 000 га. В этой географической зоне выделены отдельные районы («крю»), в которых производят определенные виды коньячных спиртов [1]:

- Гран Шампань (*Grand Champagne*);
- Пти Шампань (*Petit Champagne*);
- Бордери (*Borderies*);
- Фин Буа (*Fins Bois*);
- Бон Буа (*Bons Bois*);
- Буа Ординэр (*Bois Ordinaires*).

Сорта винограда

В соответствии с Декретом от 11 марта 1971 г. вина, предназначенные для дистилляции и производства коньячного спирта, должны быть получены из следующих сортов винограда:

- основные сорта — *Ugni blanc*, *Colombard*, *Folle Blanche*;
- дополнительные сорта, которые в купаже не должны превышать 10%, — *Semillon*, *Blanc ramé*, *Jurandon blanc*, *Montils*, *Select*.

Сорт *Ugni blanc* в этом районе составляет более 95% всех сортов белого винограда. Это очень плодоносный сорт позднего созревания. В провинции Коньяк из него получают хорошо дистиллируемые вина с очень высокой кислотностью и низким содержанием алкоголя. Виноматериалы получаются прозрачными, ароматными, немного сухими.

Высокоурожайным сортом является *Colombard*, но он подвержен поражению мучнистой росой и серой гнилью. Из этого сорта получается вино хорошего качества, ароматное, с запахом кремнезема, но спирт из этого винограда получается не очень прозрачным. Виноград сорта *Folle Blanche*, увы, сильно подвержен поражению черной и серой гнилью, хотя из него получается пригодный для длительной выдержки мягкий спирт с богатым и округленным вкусом, сложным букетом и стойким ароматом.

Отличным сортом является и *Montils*, который классифицируется как «рекомендуемый». Спирт из него получается прозрачным, с цветочным ароматом. Большая разница этих сортов винограда по содержанию в них высших спиртов (гексанола, *цис*-3-гексенола и α -терпинеола) показана в табл. 9.1, причем эти различия не зависят от года сбора урожая, места сбора и применяемых технологий дистилляции. В сорте *Folle Blanche* и сорте, полученном скрещиванием его с *Ugni blanc* (INRA 8476), содержится больше α -терпинеола, в сорте *Colombard* — больше гексанола, а в *Ugni blanc* — *цис*-3-гексенола.

Таблица 9.1

Среднее содержание трех наиболее явно выраженных соединений в спиртах, мг/л (при содержании алкоголя 70% об.)

Сорт винограда	Гексанол	Цис-3-гексенол	α -терпинеол
<i>Montils</i>	7,5	0,59	0,19
<i>Folle Blanche</i>	11,7	1,19	0,41
<i>Ugni blanc</i>	13,4	2,16	0,20
<i>Colombard</i>	39,1	1,46	0,17
<i>Folignan*</i>	4,1	0,08	0,65

* Сорт, полученный скрещиванием сортов *Folle blanche* и *Ugni blanc*. Его свойства уже изучены, но он еще не допущен для производства коньяка.

На вкус приготовленные из разных сортов винограда спирты имеют некоторые особенности (табл. 9.2):

- спирт из сорта *Montils* ценят за прозрачность и интенсивность аромата;
- спирт из *Folle Blanche* обладает менее утонченным ароматом, но в ходе выдержки формируется округленный вкус;
- спирт из сорта *Colombard* характеризуется высоким содержанием гексанола, и, следовательно, травянистым ароматом.

Характеристики сортов *Montils* и *Folle Blanche* из зоны, контролируемой по наименованию (им на смену пришел сорт *Ugni blanc*), приведены в табл. 9.2.

Таблица 9.2

Органолептические характеристики спиртов из разных сортов винограда

Сорт винограда для получения спирта	Органолептические характеристики спиртов
<i>Ugni blanc</i>	Цветочный, несколько пряный, слегка карамельный аромат
<i>Folle Blanche</i>	Округленный вкус, сильный аромат лайма и фиалки после выдержки
<i>Colombard</i>	Резковатый, тяжелый аромат, нуждается в осветлении
<i>Montils</i>	Цветочный, фруктовый аромат (тропических фруктов) и лакрицы (солодки)

Подготовка виноматериала

Качество коньячного спирта в значительной степени зависит от исходного виноматериала. Достижение необходимого его качества начинается с виноградной лозы и продолжается в течение всего года в целях получения здорового винограда в оптимальной стадии зрелости. В табл. 9.3 мы свели существенные климатические явления 1987–1997 годов, определившие урожайность винограда и некоторые органолептические свойства полученных из него вин и коньячных спиртов.

Таблица 9.3

Сводка климатических условий за 10 лет и основные характеристики урожаев

Год	Климатические условия	Содержание алкоголя, %	Выход, гл/га	Кислотность, в пересчете на H ₂ SO ₄ /л
1987	Мороз зимой до –19 °С, быстрое раскрытие почки, понижение температуры в период цветения, внезапное прекращение цветения (жаркий конец июня), жара в сентябре, значительные осадки в октябре (200–300 мм), быстрое увядание листьев, резкое падение содержания спирта, быстрое размножение <i>Botrytis</i>	7,5	123	8,69
1988	Дождливые зима и весна, быстрое, интенсивное развитие ложномучнистой росы, жарко и солнечно до ноября, хорошее созревание винограда	9,5	84	9,00

Окончание табл. 9.3

Год	Климатические условия	Содержание алкоголя, %	Выход, г/га	Кислотность, в пересчете на H ₂ SO ₄ /л
1989	Немного осадков, много солнечных дней в году	10,9	111	7,07
1990	Мягкая зима, весь год температура выше средней (за исключением изменчивости весной), немного осадков, много солнечных дней, летом некоторые признаки засухи	9,8	190	6,14
1991	Заморозки весной, холодная весна, благоприятные условия летом, замедленное созревание	9,64	48	8,56
1992	Сухие зима и весна, летом много гроз, часть лозы повреждена градом (иногда сильно), проблемы с болезнями (мозаичная ложномучнистая роса, подгнивание лозы), очень влажная осень, медленное созревание	8,01	163	9,05
1993	Очень сухая зима, плохо раскрывались почки, серьезное повреждение листьев хлорозом, изменчивая погода весной, удачное начало созревания, но из-за последовавшего влажного периода в дальнейшем виноград созрел плохо, быстрое распространение серой гнили	7,77	91	9,96
1994	Мягкая, очень влажная зима. Весенние заморозки повредили 5–10% лозы. Довольно влажная весна. Начало лета сухое, но в сентябре похолодало, пошли дожди и образовалось много серой гнили. Прекрасные погодные условия во время сбора урожая	8,61	125	8,71
1995	Мягкая, сырая зима, поздней весной заморозки повредили около 15% лозы. Жаркая погода в период цветения, летняя засуха, в сентябре похолодало, пошли дожди. Во время сбора урожая прекрасная погода с заметным влиянием на концентрацию сахара	9,74	114	6,82
1996	Прохладная весна, очень быстрое цветение при жаркой погоде, крайне изменчивая погода летом, превосходное созревание (много солнца и прохладно), мало гнили, кислотность ягод высокая	9,76	135	7,99
1997	Очень рано раскрылись почки, несколько заморозков повредили 15% лозы. Хорошо цветение, но плохая завязь, интенсивный и продолжительный рост, компенсировавший раннее раскрытие почек, прекрасное созревание без образования гнили, но при низкой кислотности	10,38	Нет данных	6,94

Производство виноматериалов для коньяка характеризуется некоторыми особенностями, отличающими его от производства столовых вин (рис. 9.1).

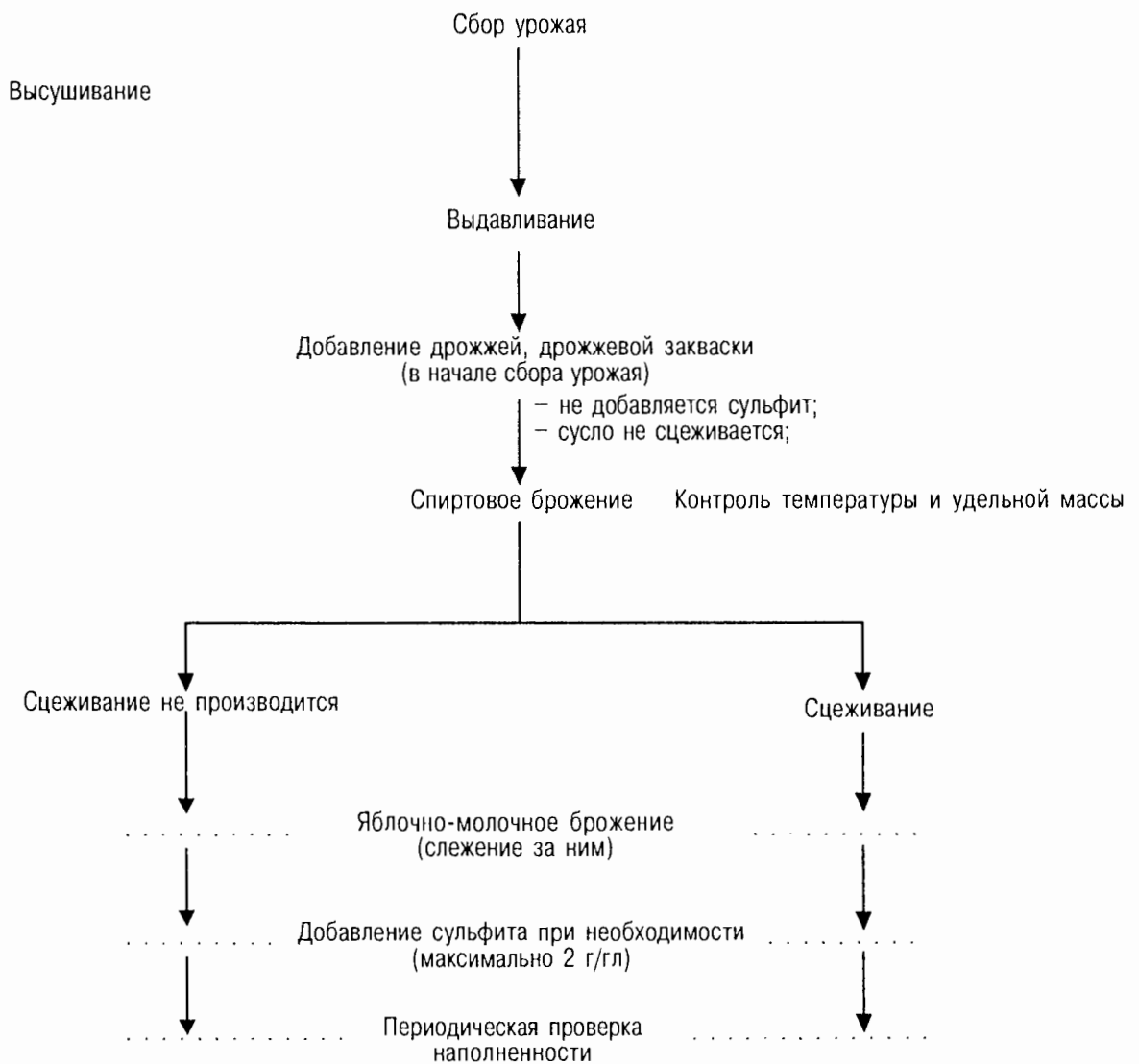


Рис. 9.1. Производство виноматериалов по «шарантской» технологии

Обработка ягод винограда в первые 5 минут

Основные изменения, происходящие в ягодах винограда в первые 5 мин переработки, схематически представлены на рис. 9.2 [7]. Интенсивность этих изменений зависит от условий переработки собранного винограда.

От сбора урожая до бродильного чана

Виноградоуборочный комбайн был разработан и впервые применен в начале 1970-х гг., и скоро в области производства коньяка он завоевал большую популярность. В настоящее время его применяют более чем на 90% виноградников. При сборе виноград подвергается нескольким механическим операциям, существенно влияющим на качество будущего коньячного спирта. Здесь следует учитывать три момента:

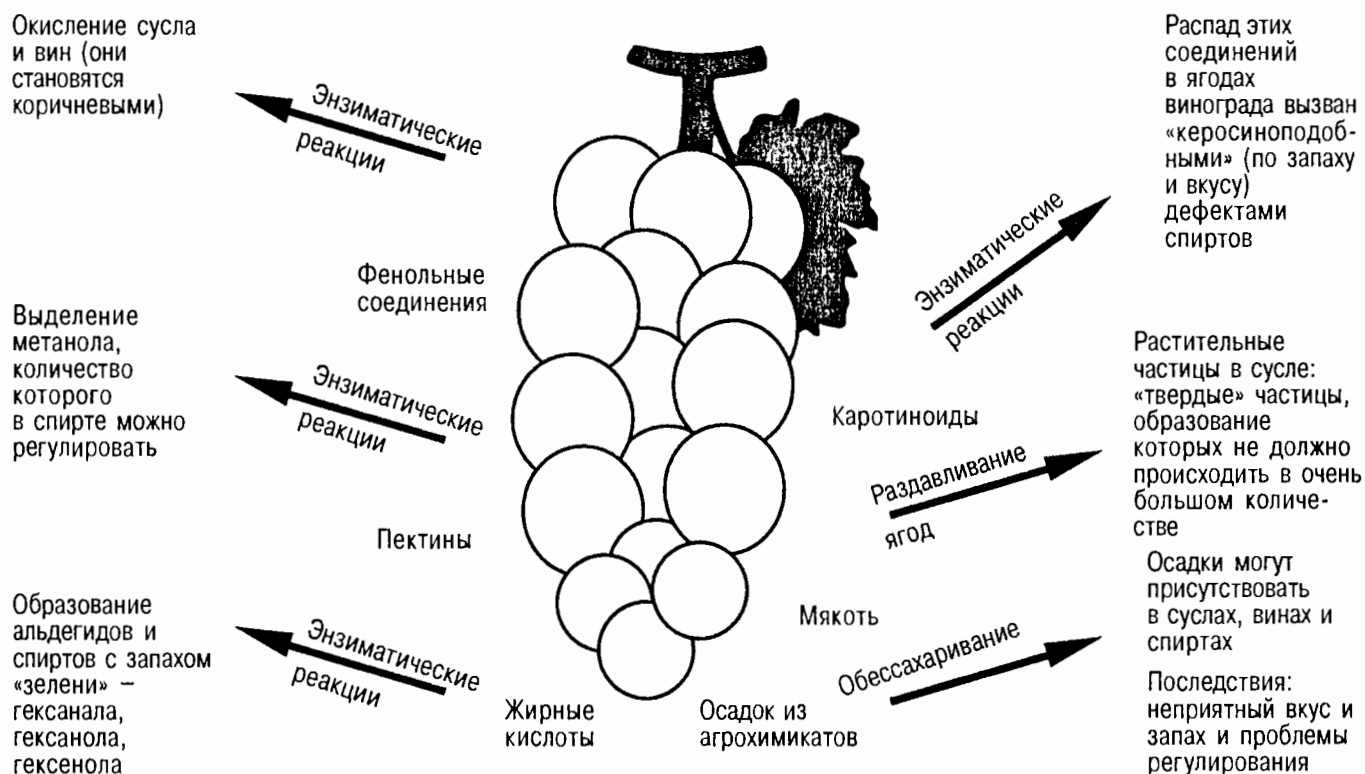


Рис. 9.2. Изменения, происходящие в течение первых 5 мин процесса обработки ягод

- виноград необходимо обрабатывать очень аккуратно — если его слишком сдавливать, то в ягодах могут проявиться дефекты, в частности, «травянистый» или «скипидарный» привкус (табл. 9.4);
- продуцирование сухих веществ и их высвобождение в сусло следует ограничивать — при «шарантской» технологии их избыточное содержание нежелательно из-за риска повышения содержания спирта в виноматериале;
- промежуток от сбора урожая до переработки ягод должен быть максимально коротким, чтобы свести к минимуму период хранения ягод до прессования (это может привести к мацерации, окислению и т. п.).

Таблица 9.4

Химические соединения, ответственные за дефекты коньяка

Соединения	Дефекты (привкусы)	Предельное содержание в молодом спирте*, мг/л
Гексанол	Травянистый	20
цис-3-гексанол	Травянистый	3,5
1,1,6-триметил-1,2-дигидро-нафталин	Скипидарный	1
Высшие спирты	Не являясь существенным дефектом, общее содержание высших спиртов в молодом спирте иногда превышает 3500 мг/л из-за тех или иных технологических проблем, источником которых может быть, например, избыточное содержание сухих веществ в сусле	

* Примерные показатели, основанные на данных *Station Viticole*.

Влияние различных способов переработки собранных ягод на состав и качество получаемого продукта приведено в табл. 9.5.

Таблица 9.5

**Неблагоприятное воздействие на качество винограда,
оказываемое на разных стадиях его обработки**

Изучавшиеся факторы	Объект воздействия*	Изменения*	Органолептические признаки (для спиртов)	
Измельчение				
Механизированные сбор и транспортировка урожая:	1,1,6-триметил-1,2-дигидронафталин (ТДН)	(M, W, S)	↑	«Скипидарные» ноты
раздавливание, перекачка	Осадок сусла	(M)	↑	Потеря прозрачности
Удаление черенков	Высшие спирты	(W, S)	↑	
	Черенки	(G)	↓***	
	Растительный мусор	(G)	↓***	
	Остатки листьев	(G)	↑	
	Черенки листьев	(G)	↑	
	pH	(M)	↑	
	1,1,6-триметил-1,2-дигидронафталин	(M, W, S)	↑	
	Гексанол	(M, W, S)	↑	«Травянистый» аромат
	цис-3-гексен-1-ол	(M, W, S)	↑	
	Осадок сусла	(M)	↑	
	Блоки лакказы (<i>Botrytis</i>)	(M)	↑	Плесневелый запах
Мацерация	Фенольные соединения (при оптической плотности 280 нм)	(M)	↑	
	Окисление (при оптической плотности 420 нм)	(W)	↑	Травянистый аромат
	Устойчивость к воздействию воздуха	(W)	↓	
	Распределение ядохимикатов	(M, W, S)	↑	Запахи ядохимикатов (сернистый, землистый, лекарственный)
Избыточное прессование	pH	(M)	↑	
	Кислотность	(M)	↓	
	Калий	(M)	↑	
	Фенольные соединения (при оптической плотности 280 нм)	(M)	↑	
	Окисление (при оптической плотности 420 нм)	(M)	↑	Травянистая нота
	1,1,6-триметил-1,2-дигидронафталин	(M, W, S)	↑	Скипидарная нота
Недостаточная очистка сусла от выжимок	Осадок сусла	(M)	↑	
	Высшие спирты	(W, S)	↑	Потеря прозрачности

* Анализировались: ягоды (G), сусло (M), вино (W), спирт (S).

** Направление изменений: (↑) — возрастание, (↓) — убывание.

*** Положительное влияние на качество.

Брожение

После экстрагирования сока из винограда его сбраживают в чанах, в которых образующееся вино будет находиться до перегонки. Основные ароматические соединения молодого спирта формируются в ходе брожения и последующего хранения.

В виноградном сусле присутствуют природные (нативные) дрожжи, которые в процессе получения вина размножаются, и к концу брожения их количество достигает 107–108 клеток/мл. В сусле насчитывается более 650 штаммов дрожжей, представляющих 31 вид 11 родов [9]. В работах [9, 12, 13] показано, что между разными видами дрожжей существует хрупкое равновесие, и их соотношение на виноградной лозе, в помещении для хранения и в бродильном чане разное (в последнем преобладают *Saccharomyces cerevisiae*).

Основные реакции, преобразующие присутствующие в винограде сахара (глюкозу и фруктозу) в спирт и двуокись углерода, сопровождаются вторичными реакциями, приводящими к образованию некоторых соединений (сложных эфиров, высших спиртов, глицерина, пировиноградной и янтарной кислот, бутандиола и т. д.). Учитывая, что у различных видов дрожжей способность к синтезу ароматобразующих соединений разная, зависящая от характеристик сусла (кислотности, pH, содержания сахара и т. д.) и условий брожения (температуры, наличия кислорода), мы можем лучше понять, почему виноматериалы отличаются своим составом. Состав дрожжевой микрофлоры зависит от почвенных условий виноградника и региона возделывания, существенно влияя на букет вина (рис. 9.3).

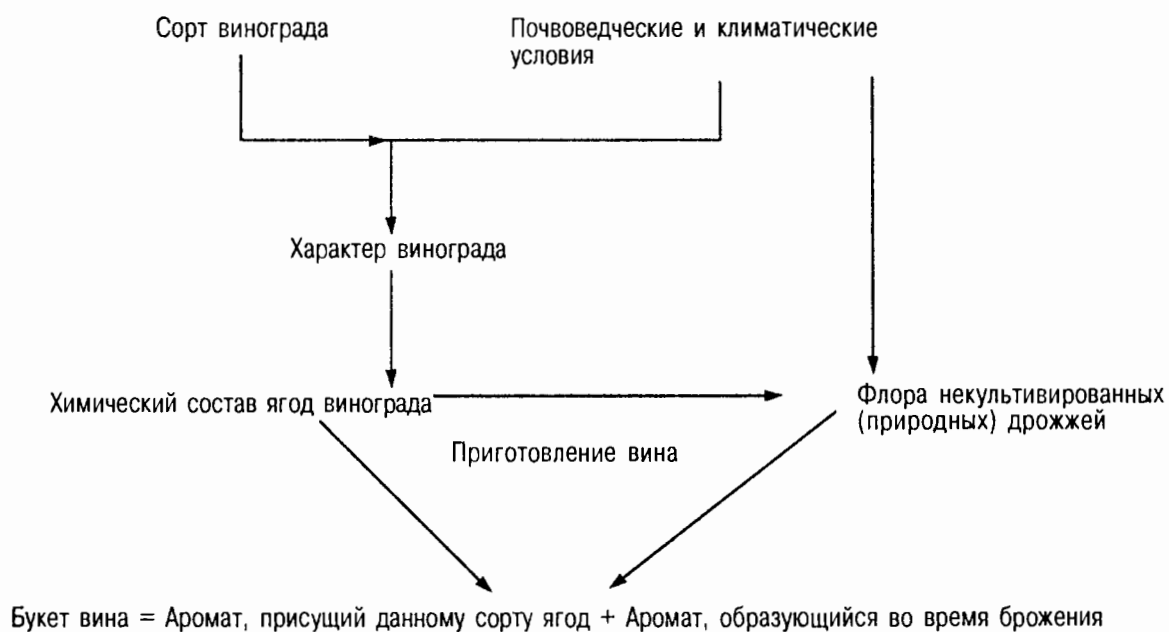


Рис. 9.3. Факторы, формирующие букет вина

Наши исследования показали, что интенсивное применение активных сухих дрожжей приводит к получению дистиллята худшего качества, чем при использовании нативных дрожжей в нормальных условиях брожения. Поэтому ведутся обширные исследования природной микрофлоры конкретных географических регионов и ее влияния на качество коньяка, а также вопросов контроля внесения дрожжей. Главная цель этих исследований — получение дрожжевой культуры на основе штаммов *Saccharomyces cerevisiae*, наилучшим образом подходящей к условиям «шарантской» технологии.

Основные факторы, влияющие на процесс производства виноматериалов, на состав вина и спирта, а также на их качество приведены в табл. 9.6 и 9.7 [6]. Они наглядно показывают всю сложность процесса получения вина и необходимость тщательного контроля каждого его этапа.

Таблица 9.6

Энологические следствия разных условий брожения

Изучавшиеся факторы	Параметры, подвергаемые воздействию *	Изменения**	Органолептические признаки (для спиртов)				
Перенасыщение кислородом	Окисление фенольных соединений (при оптической плотности 420 нм)	(M) (W)	↑ ↓	Улучшение качества			
	Изоамил- и фенилэтил-ацетаты	(S)	↑				
Сцеживание сусла	Осадок в сусле (при полном удалении)	(M)	↓	Утрата характера и типичности			
	Питательные вещества для дрожжей	(M)	↓				
	Дрожжи	(M)	↓				
	Высшие спирты	(W, S)	↓				
Внесение дрожжей Закваска (натуральные дрожжи) или активные сухие дрожжи	Латентный период	(M + W)	↓	Прозрачность, типичность			
					Промышленные активные сухие дрожжи		
Температура брожения	Высшие спирты	(W, S)	↓				
Низкие температуры (при 18 или 22 °С)	Сложные эфиры жирных кислот	(S)	↑	Выраженный цветочный и фруктовый аромат, утрата типичности только при 18 °С			
					Этаналь	(W, S)	↓
					Ацетали	(W, S)	↓
					Ацетаты высших спиртов	(S)	↑
При 22 °С				Приемлемый букет с цветочным, округленным, богатым, слегка карамельным вкусом			
При более высоких температурах	Те же	Противоположные изменения для тех же соединений		Утрата прозрачности с появлением травянистых, растительных нот			

* Анализировались: сусло (M), вино (W), спирт (S).

** Направление изменений: (↑) — возрастание, (↓) — убывание.

Таблица 9.7

Энологические следствия различных условий хранения

Изучавшиеся факторы	Параметры, подверженные воздействию *	Изменения **	Органолептические признаки (для спиртов)	
Хранение виноматериалов				
Снижение pH	Этиллактат	(W)	↑	Улучшение качества
	Этилсукцинат	(W)	↑	
	Этилацетат	(W, S)	↑	
	Окисление (при оптической плотности 420 нм)	(W)	↓	
	C ₁₃ Норизопреноиды	(W)	↑	
Двуокись серы (применяемая для виноматериалов из подпорченного винограда)	Окисление (при оптической плотности 420 нм)	(W)	↓	
	Молочнокислые бактерии	(W)	↓	
	Уксуснокислые бактерии	(W)	↓	
	Этаналь	(W, S)	↑	
	Ацеталь	(W, S)	↑	
• при содержании 2 г/гл вина				Повышение прозрачности и цветочного аромата, однако с риском появления «эфирного» характера
• при содержании 4 г/гл вина				Изменение качества
Воздействие температуры				
• охлаждение после яблочно-молочного брожения	Сложные эфиры жирных кислот	(S)	Проявление гидролиза	Более интенсивный цветочный аромат
Продолжительность хранения (0–5 мес.)	Этиллактат	(S)	↑	Содержание интенсивных ароматических соединений сначала возрастает, а затем снижается
	Этилсукцинат	(S)	↑	
	Ацеталь	(S)	↑	
	Норизопреноиды	(S)	↑	
	Этилацетат	(S)	↑	
	Этилформиат	(S)	↑	
	Изоамил- и фенилэтиловые сложные эфиры	(S)	↓	
	Этилкаприлат	(S)	↓	
	Молочная кислота	(W)	↑	
	Этиллактат	(W, S)	↑	
Яблочно-молочное брожение (ЯМБ)	Этаналь	(S)	↓	Чистота аромата снижается
	Ацеталь	(S)	↓	
Перед началом и в ходе ЯМБ				Цветочный и фруктовый характер
После завершения ЯМБ	Изоамил- и фенилэтилацетаты	(S)	↓	Менее фруктовый аромат, более округленный и винный вкус

* Анализировались: сусло (M), вино (W), спирт (S).

**Направление изменений: (↑) — возрастание, (↓) — убывание.

Дистилляция по шарантской технологии

Дистилляция по шарантской технологии для получения коньячного спирта четко регламентируется соответствующими нормативными актами.

Общая вместимость перегонного куба не должна превышать 30 гл, что соответствует 25 гл полезной нагрузки. Нагревание проводится открытым огнем (в настоящее время чаще всего применяют газовые горелки).

Для получения спирта крепостью не более 72% об. проводятся две последовательные дистилляции. При дистилляции виноматериалов получают *brouillis* крепостью около 27–30% об. (в зависимости от начальной крепости виноматериала). Затем этот *brouillis* подвергают дополнительной, второй дистилляции (*bonne chauffe*), в ходе которой образуются различные фракции: головной погон, основная фракция и хвостовой погон. Скорость дистиллирования каждого летучего соединения в данном виноматериале или *brouillis* определяется их физико-химическими свойствами (рис. 9.4) [2].

- В головных погонах присутствуют наиболее летучие соединения (1–2% от объема партии), обычно ухудшающие качество спирта.
- В основной фракции содержатся самые «благородные» ароматические соединения, причем в идеальной пропорции; именно они определяют аутентичность данного коньячного спирта, впоследствии подвергаемого выдержке.
- Хвостовые погоны дистиллируются после основной фракции; в них еще довольно много спиртов, но содержатся и менее летучие соединения, которые во избежание ухудшения прозрачности спирта подвергают дополнительной перегонке.

При соблюдении общих вышеописанных принципов в разных торговых домах могут встречаться некоторые вариации указанной технологии (например, применяется меньшая степень осветления, используется смешивание хвостовых погонов с виноматериалом или *brouillis* и т. п.). Подобные нюансы позволяют фирмам обеспечивать аутентичность своих коньячных спиртов в соответствии с ожиданиям своих потребителей.

Выдержка коньяка

Процесс созревания спиртов и его влияние на состав и качество коньяка до сих пор изучены недостаточно, но некоторые действующие при этом механизмы представлены на рис. 9.5. На этой финальной стадии производства коньяка важнейшая роль принадлежит двум специалистам — бочару и начальнику погреба (подвала) для выдержки. От бочара зависит тщательность подбора древесины для бочек. От места происхождения древесины зависит качество ее волокна: например, у волокна дуба из лесов Алье (*Allier*) или Тронсе (*Tronçais*) текстура гладкая, а у дуба из Лимузена (*Limousin*) — грубая. Поэтому из спирта, выдерживающегося в бочке из дуба с грубым волокном, может экстрагироваться на 30% больше фенольных соединений и таннинов, чем из спирта в бочке из дуба с гладким волокном.

Доски для бочарной клепки сушат на открытом воздухе (наилучшие результаты дает сушка в течение трех лет), после чего содержание влаги в ней составляет 13–14%. В изготовлении бочек важен каждый этап: правильный выбор размеров бочки, толщины клепки, интенсивности и продолжительность обжига и т. п. Большого внимания требует нагрев

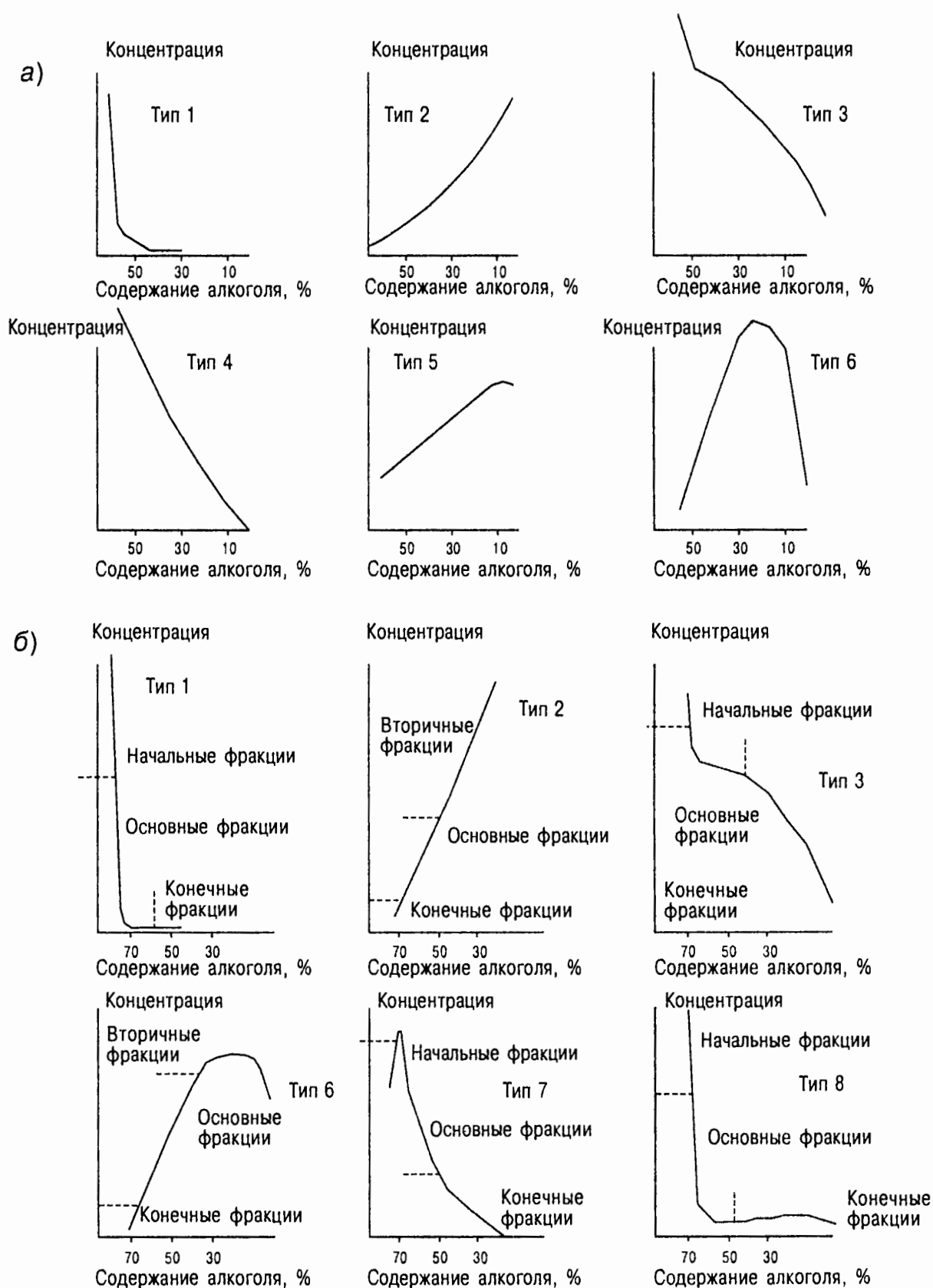


Рис. 9.4. Поведение химических соединений в ходе дистилляции:

а) — первая дистилляция (*brouillis*). Тип 1: этаналь, ацетали, сложные эфиры этила (C_2-C_{18}), изоамил-ацетат, изоамилкапрат. Тип 2: фурфурал. Тип 3: метанол. Тип 4: высшие спирты, фенилэтилацетат. Тип 5: 2-фенилэтанол. Тип 6: этиллактат и диэтилсукцинат

б) вторая дистилляция (*bonne chauffe*). Тип 1: этаналь, ацетали, сложные эфиры этила (C_2-C_{16}), гексилацетат, изобутилкапрат, изоамиловые сложные эфиры (C_2 и C_8-C_{14}). Тип 2: 2-фенилэтанол. Тип 3: метанол. Тип 6: фурфурал, фенилэтилацетат, этиллактат и диэтилсукцинат, жирные кислоты (C_8-C_{12}), летучие кислоты. Тип 7: высшие спирты, сложные эфиры этила (C_{18} , насыщенные и ненасыщенные).

Тип 8: сложные эфиры этила (C_8 и C_{10})

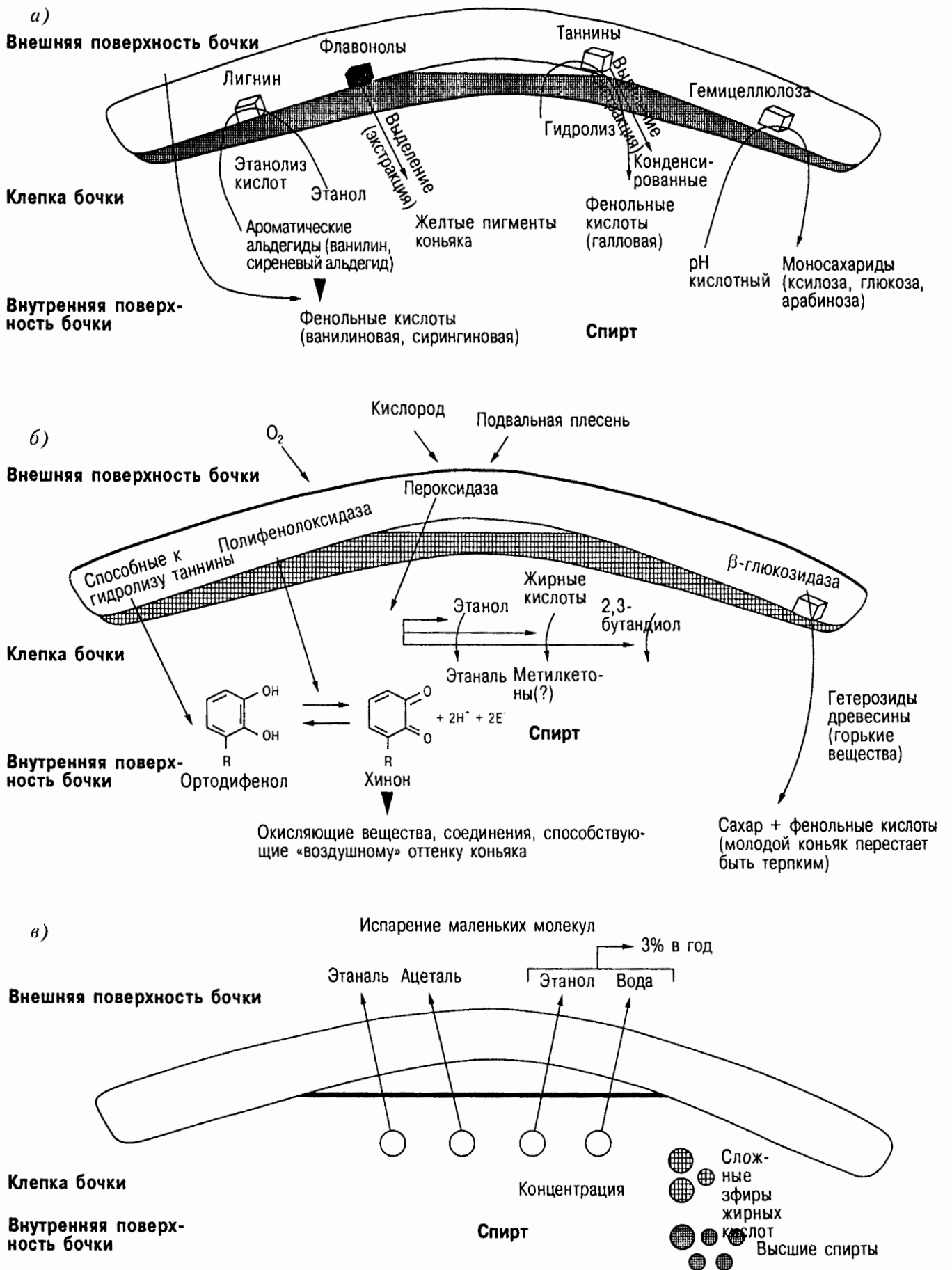


Рис. 9.5. Механизмы, действующие при выдержке коньячных спиртов:

а) экстракция; б) химические реакции: окисление, гидролиз; в) испарение, концентрирование

для получения правильного изгиба досок, а интенсивность обжига влияет на будущий аромат напитка. При сильном обжиге в спирт переходит больше таниннов и других экстрагируемых из древесины соединений (ароматических и фурановых альдегидов и др.) [3, 10, 11].

Молодой спирт помещают в новую бочку на 8–12 мес., а затем во избежание появления терпкости и выраженной горечи — в бочку из более старой древесины, называемую «ру» (*roux*).

Дубовая древесина состоит из целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина и танинов. В спирт эти соединения не только экстрагируются — некоторые из них в нем преобразуются, что влияет на формирование букета выдержанного коньяка. Процесс выдержки во многом определяется содержанием алкоголя в спирте (рис. 9.6). Способность спирта к экстракции соединений из древесины зависит от их типа: ароматические альдегиды типа ванилина лучше экстрагируются при крепости спирта в 60–70% об., а сахара и полиолы — при крепости 40–50% об.

Среди ароматических соединений можно четко выделить две большие группы:

- ароматические соединения, экстракция которых зависит только от времени, — их содержание определяется данным типом бочек (старая бочка или новая, тип дуба); к ним относятся, например, ванилин, галловая кислота, сиреневый альдегид;
- ароматические соединения, содержание которых обусловлено той или иной бочарной технологией (например, интенсивностью обжига при изготовлении бочки) и меняется со временем в зависимости от характерных особенностей данной бочки — в частности, фурфурал, хвойный и горчичный альдегид.

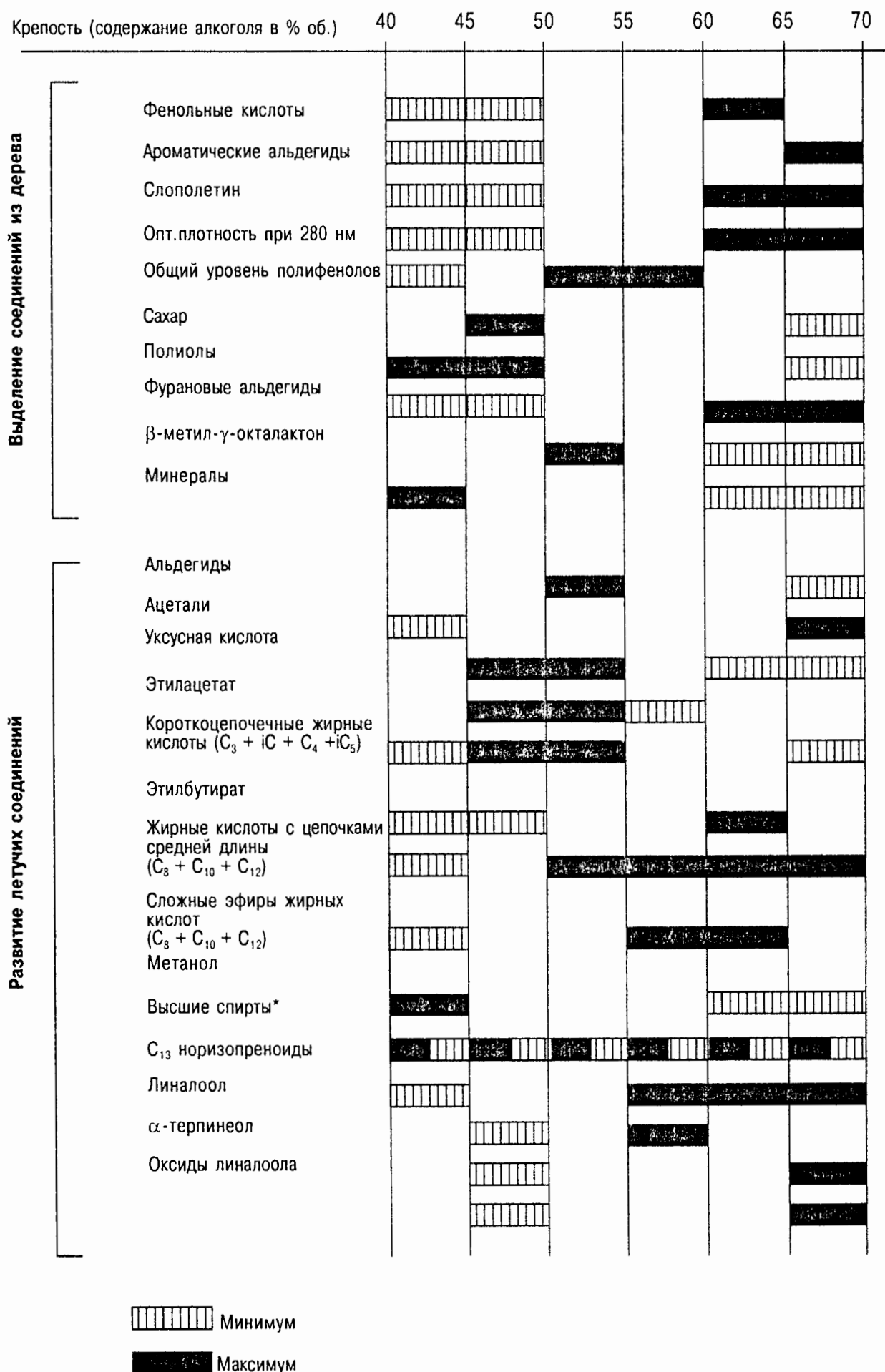
Качество коньяка обусловлено гармоничной сбалансированностью всех соединений. Согласно традиционным наблюдениям, оптимальный их баланс достигается при промежуточной крепости в 50–55% об. [3].

Клепка воздухопроницаема — через нее может проникать кислород, вызывающий окисление соединений, экстрагируемых из древесины и изначально присутствующих в коньячном спирте. На качество выдержанных коньяков влияют и ферменты, присутствующие в подвальной плесени. Кроме того, клепка для некоторых соединений играет роль мембраны, позволяя улетучиваться наименьшим молекулам, которые наиболее летучи. Постепенные потери влаги и спирта приводят к увеличению концентрации соединений с более крупными молекулами.

Начальник погреба для выдержки должен соотнести первоначальные свойства коньячного спирта с теми, которые спирт приобретет в ходе выдержки в бочке, а также с учетом факторов окружающей среды — температуры и относительной влажности. В сухом погребе происходит более интенсивное испарение воды, в связи с чем крепость спирта повышается. В более влажном погребе испарению более подвержен спирт, и коньяк получается более прозрачным, выдержанным и несколько более горьким.

Купажирование

По традиционной коньячной технологии купажирование и постепенное снижение крепости осуществляется в ходе выдержки, что позволяет предложить потребителю качественный напиток в состоянии стабильного химического равновесия [2, 8].



* Не в максимуме и не в минимуме.

Рис. 9.6. Результаты анализа спиртов различной крепости в ходе выдержки

Достижение химического равновесия при купажировании и снижении крепости

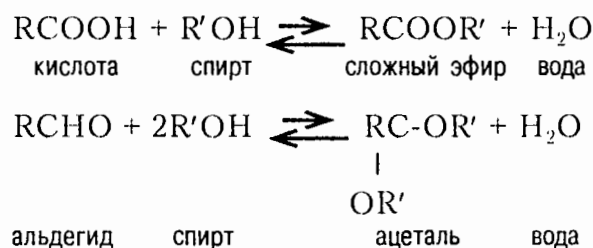
Полученный дистиллят независимо от того, купажирован он или нет, имеет крепость около 70% об. При его выдержке происходит постепенное уменьшение крепости, однако для выпуска в продажу содержание спирта в коньяке должно составлять 40% об. Это обуславливает необходимость снижения крепости в несколько этапов, так как за один раз этого добиться невозможно.

Чтобы понять формирование химического равновесия на этапах купажирования и снижения крепости, мы исследовали состав спиртов для купажа в производстве трехзвездочного коньяка, а также получающийся в результате купажа. В состав купажа входят семнадцать коньячных спиртов в соотношении от 0,1 до 48,2%. Средняя крепость коньячного спирта до ее снижения составила 64,3% об., а после снижения — 50,4% об. Значительная часть спиртов в этом купаже необходима для поддержания стабильного качества готового поступающего в продажу продукта. Результаты нашего исследования приведены в табл. 9.8, включая отклонения в содержании некоторых компонентов (альдегидов, ацеталей, сложных эфиров, спиртов) от теоретически ожидаемого. Из этой таблицы можно видеть, что происходят общее увеличение содержания основных спиртов и уменьшение содержания сложных эфиров. Так, содержание сложных эфиров, продуцированных из уксусной кислоты, существенно уменьшилось (более чем на 10%), в частности:

- этилацетат — на 13%;
- изоамилацетат — на 16,8%;
- гексилацетат — на 13%;
- фенилэтилацетат — на 12,6%.

Что касается других изменений, то содержание ацетальдегида превысило теоретические расчеты на 14,9%, а содержание ацеталей оказалось ниже (на 34,6 и 42,9%).

Важную роль в гидролизном балансе сложных эфиров и ацеталей играет закон взаимодействия масс (закон Гульдберга и Вааге, добавление большого количества воды):



Из-за наличия большого количества других соединений, купажирования разных спиртов и снижения крепости химический состав коньяка — это некоторое среднее от состава купажа.

Таблица 9.8

**Достижение химического равновесия при приготовлении купажа
для трехзвездочного коньяка (купажирование и снижение крепости)**

Соединение	Абсолютное содержание спирта (фактически), мг/л	Абсолютное содержание спирта (теоретически), мг/л	Отклонение (фактического от теоретического), %*
Ацетальдегид	88,1	76,7	+14,9
1,1-диэтоксиэтан	28,4	43,4	-
1,1-диэтокси-2-метилпропан	10,5	18,4	-42,9
Этилацетат	500	575	-13
Этилпропионат	3,39	3,54	-4,2
Этилбутират	4,88	5,72	-14,7
Этилкапроат	6,71	6,93	-3,2
Этилкаприлат	31,2	32,6	-4,3
Этилкапрат	47,2	51,6	-8,5
Этиллаурат	26,4	28,0	-5,7
Этиллактат	347	357	-2,8
Изоамилацетат	18,3	22,0	-16,8
Изоамилкаприлат	1,11	1,25	-11,2
Изоамилкапрат	2,74	2,81	-2,5
Фенилэтилацетат	4,29	4,91	-12,6
Гексилацетат	1,27	1,46	-13
Метанол	532	493	+7,9
Пропанол	403	392	+2,8
Изобутанол	895	832	+7,6
2-метил-1-бутанол	417	396	+5,3
3-метил-1-бутанол	2048	1977	+3,6

* Отклонение рассчитано с учетом уменьшения объема в ходе снижения крепости (на 0,92% при снижении крепости от 65 до 50%).

Купажирование

Мастерство специалиста, отвечающего за состояние подвала (погреба), заключается в правильном определении состава купажа из партий коньячных спиртов, после чего происходит купажирование нескольких партий. При смешивании жидкостей результат таков, что его уже не удастся разделить на первоначальные составляющие, и поэтому специалисты перед купажированием сначала экспериментируют с пробами, которые пробуют на вкус, проводят физико-химический анализ и сравнивают с эталоном. Промышленный выпуск начинают только после получения удовлетворительного результата пробного купажирования. Если же результаты пробного купажирования неудовлетворительны, каждый коньячный спирт проверяют заново и корректируют состав купажной смеси.

Купаж готовят отнюдь не наугад — в распоряжении специалистов имеется целая библиотека данных по качеству, «крю», возрасту и цене компонентов, необходимых для составления нужного купажа. Огромную роль здесь играет органолептический анализ, который является главным «инструментом» при принятии решений о качестве готового напитка, который будет розлит по бутылкам через несколько месяцев.

Обозначение сроков выдержки

Коньячные спирты классифицируют по классам (*compte*), соответствующим сроку выдержки. По состоянию на 31 марта 2000 г. эта классификация выглядела следующим образом:

Compte 00: урожай 1999, процесс дистилляции — с ноября 1999 по март 2000 г.

Compte 0: урожай 1998 г.

Compte 1: урожай 1997 г.

Compte 2: урожай 1996 г.

Compte 3: урожай 1995 г.

Compte 4: урожай 1994 г.

Compte 5: урожай 1993 г.

Compte 00 — это промежуточный класс, компенсирующий «зазор» между сроком выдержки и годом урожая. Класс ежегодно меняется 1 апреля. Урожай 1999 г. был собран в октябре, а дистилляция проводилась зимой 1999–2000 гг., не позднее 31 марта. 1 апреля *Compte* 00 исчезает — урожай 1999 г. становится *compte* 0, урожай 1998 г. — *compte* 1 и т. д. Классы не обязательно указывают на год сбора урожая, а используются для определения минимального срока выдержки. Если в купаже несколько видов коньячных спиртов разной выдержки, класс определяется по наиболее «молодому» из них независимо от его содержания в купаже.

Торговые обозначения

Состав купажа отражается и в коммерческом обозначении, приводимом на этикетках бутылок. Торговое обозначение отражает состав купажа, причем определяющим фактором является возраст самого молодого коньячного спирта. По нормативным документам для каждой категории коньяков предписан минимальный возраст самого молодого спирта, и только при соблюдении этого условия коньяк может поступать в продажу (2 года для трехзвездочного коньяка, 4 года — для *VSOP*, 6 лет — для «Наполеона» и *XO*).

И наконец, следует подчеркнуть, что эти гарантии качества распространяются только на истинные коньяки, а не на коньячные напитки, производимые в других регионах Франции или странах, также (причем неправомерно) называемые коньяками.

Заключение

Развитие методов анализа в 1980-е гг. позволило получить более точные данные о составе коньяка и лучше понять, какова роль тех или иных соединений в обеспечении качества этого напитка. В то же время эксперименты в сфере виноградарства и энологии позволили лучше понять каждый этап производства коньячных спиртов и внедрить инновационные технологии.

Особый характер коньяка обеспечивается гармонией между свойствами древесины, из которой изготовлена бочка, и собственными свойствами коньячного спирта. Для достижения этой гармонии необходимы годы выдержки, и именно это позволяет коньяку оставаться всемирно признанным благородным напитком.

АРМАНЬЯК И ВИНОГРАДНЫЕ СПИРТЫ

Алэн Бертран (*Alain Bertrand*)

Арманьяк

История вопроса

Согласно данным исследователей, арманьяк — старейший из известных винных спиртов; его постоянно производят с начала XV века [15, 19, 34, 36]. Название «арманьяк» восходит к *arminiacum*, означающему «из владений (или принадлежащий) Арминиусу». Имя Арминиус — латинизированный вариант имени Германа (*Hermann*), саксонского рыцаря и соратника Кловиса, короля франков, который в 406 г. перешел Рейн, чтобы вести войну на юго-западе Франции. Существуют также записи о графе Арманьяке, датированные примерно 1032 г.

Как и во многих других районах Франции, виноград в основном выращивали во времена правления римлян, пока римская экспансия не была временно прекращена в 92 г. по указу императора Домициана (после этого половина всех виноградников была выкорчевана, и виноград не выращивали до 267 г. — до указа императора Проба, разрешавшего выращивать виноград в Галлии). Виноград продолжали возделывать и во время нашествий варваров (в основном вокруг монастырей). Данные о сборе церковной десятины монахами из аббатства Сан-Мон свидетельствуют о том, что вино производили там еще в X веке.

В 1254 г. жители Байонны активно торговали с купцами из Северной Европы. Вина из Шалоссы и, возможно, из областей к западу от Арманьяка отгружали вниз по р. Адур. Вина из Верхнего Арманьяка провозились через г. Бордо, и в 1241 г. городские власти решили обложить их пошлиной.

Для районов, не имевших непосредственного выхода к морю, наиболее удобным решением оказалась перегонка на месте с последующей отгрузкой небольших партий без ухудшения качества вина. Именно поэтому графству Арманьяк принадлежит первенство в применении перегонки. В те времена большая часть Аквитании принадлежала Англии, и виноградарство процветало благодаря обширной торговле между Англией и Северной Европой, а также потоку паломников в Сантьяго де Компостела (на северо-востоке нынешней Испании).

В архивах Верхней Гаронны есть запись, датированная 1411 годом, о том, что некий М. Антуан производил в Тулузе винный спирт *aygue de Bito*; через 28 лет, в записи от 1439 г., упоминаются и другие винокуры — Жан Нувель с женой, которые производили спирт (*facientes aquam ardentum*). В одном из документов 1461 г. упоминается о сборе налогов, что свидетельствует о начале торговли арманьяком в Сан-Северо. В другом документе (1489 г.) упоминается о наличии в Соломиаке перегонного аппарата. К 1550 г. провинции Бордо и Байонна торговли арманьяком с Северной Европой.

Вплоть до XVIII века перегонка велась в перегонных кубах — несложных аппаратах, похожих на устройства, упоминавшиеся Савонаролой в 1440 г. в его трактате о перегонке (*Confidencia Aquae Vitae*; там описан первый медный перегонный куб со змеевиком, погруженным в холодную воду), и лишь к середине XVIII века методы перегонки начали совершенствоваться. В 1761 г. Менье (*Menier*) изобрел с помощью химика Шапталя новый способ перегонки, получивший известность как непрерывная перегонка (запатентован в 1801 г.).

Эта новая технология дистилляции быстро распространилась по всей области производства арманьяка и до сих пор используется с небольшими изменениями. Тем не менее тип перегонного куба, применяющийся в шарантской технологии, в 1972 г. должен был пройти формальную сертификацию.

Французская революция послужила толчком к увеличению производства спирта: в 1810 г. производилось 50 000 гл чистого спирта, а в 1873 г. — уже более 100 000 гл, что соответствовало площадям виноградников в 107 000 га. В те времена виноградники для арманьяка были одними из крупнейших во Франции. В 1879 г. они подверглись нападению филлоксеры, и через десять лет производство спирта сократилось на треть. Эти виноградники с тех пор так и не были полностью восстановлены, и в настоящее время количество производимого из их винограда спирта составляет от 15 до 20 тыс. гл в год.

Регионы выращивания, почвы, климат и сорта винограда

Область производства арманьяка занимает около 12 000 га и делится на три участка: Нижний Арманьяк, Тенарез и Верхний Арманьяк (рис. 10.1).



Рис. 10.1. Область производства арманьяка во Франции и три основные территории выращивания винограда для его производства

Наиболее плодородная область — Нижний Арманьяк, где расположено около 60% виноградников. Почвы здесь кислые, песчанистые. В Верхнем Арманьяке почвы в

основном глинистые, известковые, и выращивание винограда на них постоянно сокращается. Арманьяком можно называть только смесь винных спиртов из нескольких небольших областей.

Нижний Арманьяк — это равнинная область на краю лесов Ланда, и в ее слегка кислой, известковой глинистой почве часто содержатся оксиды железа, из-за чего эти темные земли называют «коричневые пески». Средняя годовая температура здесь составляет 13 °С (зимой 7,5 °С, а летом — 20 °С), годовые осадки — 892 мм, причем дожди бывают в течение всего года (в июле — 1 мм, а в мае — 86 мм).

В холмистом ландшафте области Тенарез представлены несколько разных видов почвы: песок, вышедшая на поверхность известковая глина и «бульбен» — смесь глины и мелкого песка (в долинах). Так как эта область расположена дальше, чем две другие, от океана и лесов Ланда, климат здесь более континентальный с резкими колебаниями и ливнями (среднегодовые осадки — 804 мм, а основное отличие от Нижнего Арманьяка — частые грозы в октябре). Температура — от 7,2 °С зимой до 26 °С летом. Различие с другими областями обусловлено преобладающими ветрами — эта область подвержена воздействию восточного ветра («ван д'отан»), вызывающего в конце лета засухи и грозы.

В Верхнем Арманьяке почвы более известковые. Сезонные различия климата выражены еще более ярко. В Оше солнце светит в среднем около 1934 ч в год; как ни странно, это на 5% меньше, чем в Бордо (возможно, из-за более длительного периода облачности).

Для производства арманьяка используют лишь особые сорта винограда — *Ugni blanc*, *Vaco 22 A*, *Folle Blanche* и *Colombard*. *Ugni blanc* — это быстро завоевывающий позиции итальянский сорт типа *Trebbiano*. Его преимущество в том, что он созревает в так называемую «третью очередь» (через 45 дней после винограда *Chasselas*) и тем самым меньше портится. Из него можно готовить пригодные для перегонки вина с низким содержанием спирта. *Corn Vaco 22 A*, занимающий второе место по пригодности для приготовления арманьяка, представляет собой гибрид *Noah* (*v. labrusca* × *v. riparia*) и *Folle Blanche*. Он созревает «во вторую очередь» (через 30 и более дней после *Chasselas*), стоек к болезням и благодаря песчанистым почвам Ланда не требует черенкования. Французской комиссией по контролю сортов винограда (*French Appellations d'Origine Controlees*) этот сорт признается исключением, а Государственный институт Франции по контролю сортности вин и спиртных напитков (*Institut National des Appellations d'Origine des Vins et Eaux-de-Vie, INAO*) планирует к 2010 г. исключить его из перечня сортов, допущенных для производства арманьяка. Вина из винограда *Vaco 22 A* характеризуются выраженным «прокисшим» («лисным») ароматом (из-за присутствия фуранеола и метилантранилата), но при перегонке он исчезает, и в спирте указанные вещества не обнаруживаются.

Лоза у этих сортов винограда средних размеров; ее подрезают по методу Гюйо (*Guyot*) в один или два этапа и подвязывают к опорам; на 1 га располагается 4–5 тыс. лоз.

Виноделие

Большинство виноградарей применяют для сбора винограда уборочные машины, а для экстрагирования сока — прессы непрерывного действия; эти методы, обычно слишком грубые для неспелого винограда, в данном случае вполне приемлемы, если только выжимки не слишком сильно процеживаются.

Температуру спиртового брожения проверяют довольно редко. Вина не подвергают особой энологической обработке (добавлять двуокись серы категорически запрещено Распоряжением от 6 августа 1936 г., с изменениями от 24 мая 1956 г.). Содержание винного спирта составляет 8–11,5% об. и выше; кислотность — средняя (4–6,5 г/л в пересчете на H_2SO_4). Яблочно-молочное брожение обычно начинается спонтанно, сразу же после спиртового брожения.

По данным Комитета по производству арманьяка (*Bureau Interprofessionnel de l'Armagnac, BNIA*), в 1990 г. из 567 000 гл вина было произведено 60 922 гл чистого спирта. Наилучшим считается урожай 1993 г. Среднегодовое производство спирта (96% об.) составляет около 40 000 гл.

По действующим нормативным актам продукт может называться арманьяком только после анализа в специальной аккредитованной лаборатории на предмет отсутствия двуокиси серы и соответствия качественным показателям.

Дистилляция и соответствующие нормативные акты

Дистилляция должна производиться в области выращивания данного вида винограда. Применяются два вида перегонных аппаратов. По данным BNIA, в настоящее время используются:

- 132 аппарата непрерывной перегонки, так называемые *Armagnacais*;
- 22 перегонных куба (в них производится менее 10% арманьяка).

Максимально допустимая крепость получаемого спирта составляет 72% об. (это касается и других французских винных спиртов (Декрет от 6 августа 1936 г.). Минимальная крепость «белых» спиртов (на выходе из перегонного аппарата) установлена в 52% об.

Согласно нормативным актам, вино должно быть подвергнуто дистилляции в период между окончанием сбора урожая и 31 марта следующего года (Декрет от 15 марта 1988 г., с изменениями).

Перегонный аппарат для арманьяка, действующий по принципу «непрерывной струи»

Перегонный аппарат (рис. 10.2) для производства арманьяка выполнен целиком из отожженной электротехнической меди; принцип его действия схож с перегонкой с водяным паром, благодаря чему арманьяк и приобретает свои специфические качества.

Основными составными частями такого перегонного аппарата являются бойлерный приемник, колонна и нагреватель вина с охладителем. Вместимость бойлерного приемника — от 5 до 35 гл, и его делят на две или три секции разделительные пластины (тарелки). Общая вместимость бойлерного приемника должна быть не меньше вместимости охладителя, включающего нагреватель вина и устройство охлаждения. Вино всегда нагревают на «открытом огне» (обычно на пропановых горелках, хотя для нагрева небольших перегонных кубов еще часто используют дерево).

В колонне размещено от 5 до 15 пластин-тарелок (в современных перегонных аппаратах — около 12), оснащенных барботажными устройствами различной конфигурации — колпачками в форме колокольчиков. Пластины, расположенные над трубопроводом подачи вина, называют «сухими» — в ходе повышения концентрации спирта они помогают отводить головные и хвостовые погонны.

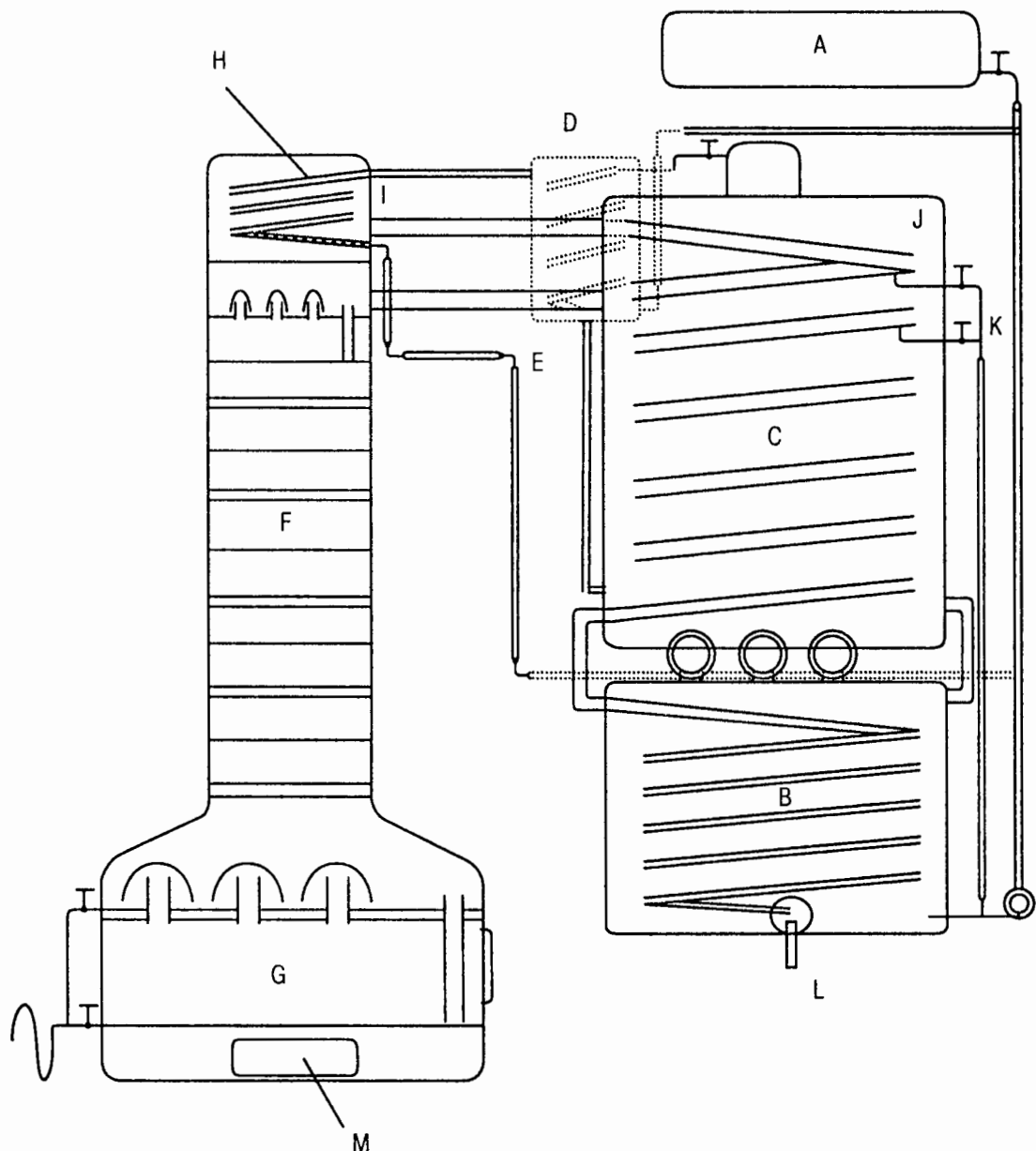


Рис. 10.2. Перегонный куб для арманьяка:

A — первая фракция вина; B — охладитель; C — бойлерный приемник; D — верхнее устройство конденсации; E — подача вина; F — колонна; G — бойлер; H — верхний змеевик; I — «лебединая шея»; J — змеевик; K — отвод и переработка погонов; L — спиртометр; M — горелка

Бойлерный приемник используется для предварительного нагрева вина — встроенный змеевик доводит его температуру до 70–85 °С, в результате чего выделяющиеся пары спирта конденсируются. Вместимость этого приемника бывает разной (5–15 гл).

Охладитель (обычно меньшей вместимости, 3–10 гл) размещается под бойлерным приемником. Змеевик проходит сначала через нагреватель, а потом через охладитель, что позволяет парам спирта полностью сконденсироваться и охладиться.

Иногда над бойлерным приемником в перегонном аппарате помещают систему конденсации легких фракций, но чаще между колонной и нагревателем вина на одном уровне с трубопроводом для паров спирта помещают конденсатор хвостовых погонов. Погоны можно также собирать в первых кольцах змеевика. Конденсированные фракции возвращаются в вино и повторно используются. Можно поместить змеевик сверху колонны так, чтобы подогретое вино циркулировало в конденсаторе головных или хво-

стовых погонов; это также помогает конденсировать «тяжелые», слаболетучие соединения и повышать содержание спирта.

Вино из загрузочного резервуара поступает в перегонный аппарат и в нижнюю часть охладителя под действием силы тяжести. Расход регулируется с помощью запорного клапана, оснащенного расходомером. Спирт выводится из перегонного аппарата через спиртометр, с помощью которого измеряются температура и содержание спирта. Вино недостаточной крепости непрерывно отводится через соединенный с бойлером сифон.

Технология перегонки арманьяка не только намного экономичнее двухступенчатой перегонки, но и в три раза быстрее. Ежедневная выработка не может превышать производительность системы охлаждения более чем в полтора раза.

После непрерывной двухнедельной работы перегонный аппарат отключают и промывают, так как осадочные отложения на пластинах не позволяют меди связывать летучие кислоты и серосодержащие соединения. Некачественная мойка аппарата приводит к образованию неприятного тухлого запаха.

Чтобы привести перегонный аппарат в действие, бойлерный приемник и колонну наполняют водой. После заполнения вином бойлерного приемника и охладителя зажигают огонь и, когда вода начинает дистиллироваться, открывают трубопровод подачи вина. После достижения нужной крепости (например, 60% об.) пары спирта улавливают.

При использовании метода перегонки арманьяка летучие соединения в зависимости от их полярности либо полностью дистиллируются (высшие спирты), либо в большей или меньшей степени ректифицируются (2-фенилэтанол, этиллактат, 2,3-бутандиол) [40]. Этиловые эфиры жирных кислот и жирные кислоты с высокой молекулярной массой при нагревании дрожжей высвобождаются, а это означает, что их содержание зависит от содержания в вине дрожжей (в арманьяке этиловых эфиров жирных кислот с 8, 10 и 12 атомами углерода содержится примерно в 4 раза меньше, чем в коньяке). Знатоки утверждают, что качество арманьяка зависит от особенностей почв, на которых выращивают для него виноград, и от ароматических свойств винограда, собираемого после достижения зрелости, а не только от содержания сложных эфиров в дрожжах, присутствующих на винограде (табл. 10.1).

Таблица 10.1

**Дистилляция летучих соединений
(средние данные по 50 винам и соответствующим винным спиртам)**

	Вино, мг/л	Спирт, мг/л	Восстановление, %
Этиловый спирт, % об.	11,1	59,7	
Высшие спирты	373	2043	102
Метанол	41,4	194	87
2-фенилэтанол	53	32	10
Ацетаты высших спиртов	2,61	12,7	90
Летучие этиловые эфиры кислот	1,46	14	177
Этилацетат	41	207	94
Диацетил	0,65	2,91	83
Летучие кислоты (C3–iC5)	4,12	10,79	38
Летучие кислоты (C6–C12)	11,2	34,2	56
Этиллактат	340	248	14
Уксусная кислота	400	118	5,5
2,3-бутандиол	549	14,9	0,5

Чтобы корректировать состав виноградного спирта, необходимо контролировать два фактора: расход вина и степень нагревания. Настройки перегонного аппарата играют очень важную роль в определении состава виноградного спирта: при уменьшении нагревания или увеличении расхода вина снижается температура в верхней части колонны и крепость виноградного спирта повышается. В этом случае концентрации высших спиртов и сложных эфиров точно соответствуют процентному содержанию спирта (другими словами, содержание этих соединений, выраженное в г/гл, остается неизменным, рис. 10.3). И наоборот, количество соединений, называемых «тяжелыми фракциями», которых в арманьяке обычно излишек, при повышении крепости экспоненциально уменьшается [4, 24]. При длительной выдержке большое количество тяжелых фракций становится преимуществом из-за «винных» характеристик их молекул; если же арманьяк подлежит быстрой продаже, желательно, чтобы дистиллят был крепче, с ограниченным содержанием таких соединений.

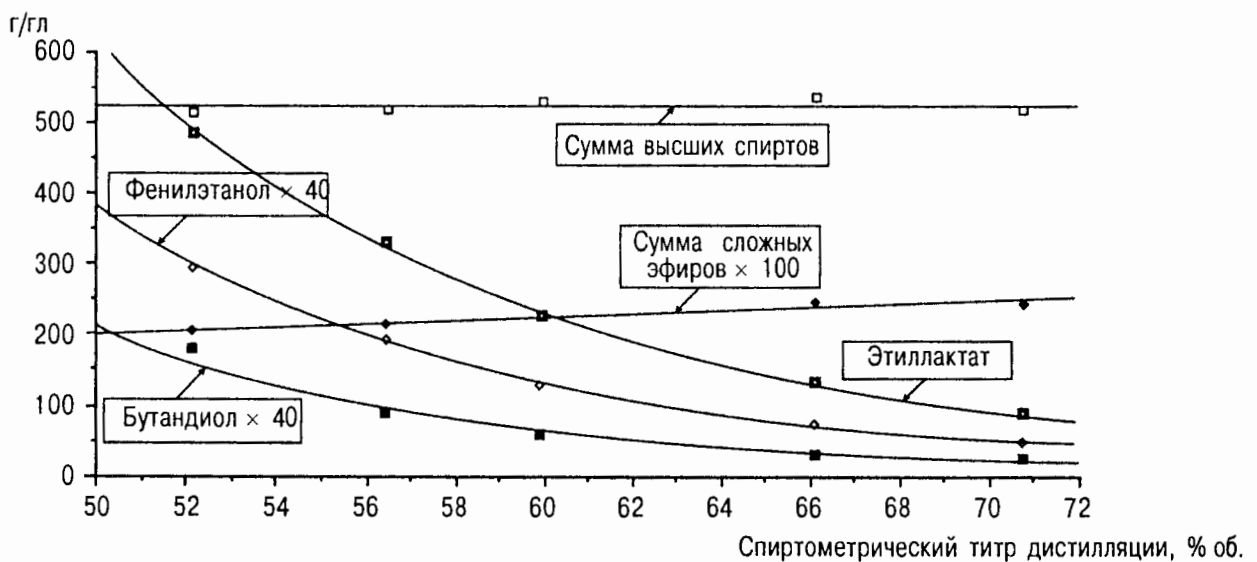


Рис. 10.3. Изменение состава летучих соединений в процессе непрерывной дистилляции в перегонном аппарате для производства арманьяка как функция от спиртометрического титра дистилляции

Двухступенчатые перегонные кубы

Такие перегонные кубы используют так же, как и при производстве коньяка; однако при изготовлении арманьяка осаждаемые вещества во взвешенном состоянии никогда перед дистилляцией повторно в вино не вводятся. Двухступенчатая дистилляция имеет свои преимущества, так как арманьяк созревает быстрее и, следовательно, может поступать в продажу раньше, хотя при такой технологии он частично теряет свои специфические свойства.

Методы анализа

При анализе виноградных спиртов обычно применяют два типа анализов: традиционные анализы и такие, с помощью которых можно получить больше сведений о продуктах и установить взаимосвязи между их химическими и органолептическими свойствами.

Традиционные методы анализа

Их применяют для определения действительного и чистого содержания спирта (титрование), сухого экстракта, общей кислотности и соотношения алкогольнесодержащих веществ — летучих кислот, альдегидов, сложных эфиров, фурфурала и высших спиртов; содержание метанола определяется отдельно.

Некоторые средние значения для двух французских виноградных спиртов (в сравнении с бренди) приведены в табл. 10.2. Показатель содержания алкогольнесодержащих компонентов у бренди заметно ниже, чем у других спиртов, так как его дистиллируют в колоннах, и наоборот, содержание метанола в бренди выше, чем в арманьяке и коньяке, так как его изготавливают в основном из красных вин.

Таблица 10.2

Традиционный анализ виноградных спиртов

	Арманьяк		Коньяк		Бренди	
	X	S	X	S	X	S
Спиртометрический титр при 20°						
Действительный, %	41,4	1,6	40,34	0,75	45,46	11,1
Брют, %	40,13	2,3	38,72	1,1	43,64	11,6
Сухой экстракт, г/л	4,5	3,5	6,7	3	8,43	1,58
Общая кислотность, в пересчете на уксусную кислоту, г/л	153,9	57,6	103,6	28,2	31,46	0,23
Кислотность летучих соединений, в пересчете на уксусную кислоту ^a	106,5	37,5	59,3	19,3	19,06	3,53
Общее содержание альдегидов в пересчете на этаналь ^a	23,3	6,4	19,3	8,25	25,33	7,32
Общее содержание сложных эфиров, в пересчете на этилацетат ^a	109,6	34,7	72,9	7,2	54,8	6,72
Этилацетат	76,3	24	45,3	5,9	38,5	4,2
Фурфурал	1,2	0,3	2,45	0,93	0,35	0,14
Общее содержание высших спиртов ^a	441,4	42,3	444,4	127,5	258,4	23,28
2-бутанол	0,5	0,85	0,7	1,6	3,39	1,64
1-пропанол	49,4	13,5	43	7,8	25,06	2,22
2-метил-1-пропанол	104,5	19	121,7	15,8	55,43	5,09
1-бутанол	0,2	0,5	0,1	0,3	1,34	0,67
2-метил + 3-метилбутанол	286,6	33,2	312,3	29,6	172,73	20,46
Общее содержание летучих веществ	682,1	83,6	632	42,2	357,5	31,36
Метанол	47	10,9	49,7	11,4	69,2	16,5

Примечания. Значения приведены в г/л чистого спирта (если не указано иное);

X — среднее значение по 15 исследуемым образцам;

S — стандартное отклонение.

^a По сумме летучих веществ.

Газовая хроматография

Газовая хроматография (ГХ) используется для исследования летучих соединений. Приведенная в качестве примера на рис. 10.4 хроматограмма показывает содержание некоторых летучих спиртов, сложных эфиров, кислот и ароматических соединений в эфирно-гексановом экстракте арманьяка класса *VSOP*. Другие виды анализов могут быть выполнены путем непосредственного впрыска виноградных спиртов в хроматограф. Высокое содержание в арманьяке бутандиола свидетельствует о присутствии в нем большого числа «тяжелых» фракций. По данным таких анализов можно получить набор средних значений (табл. 10.3).

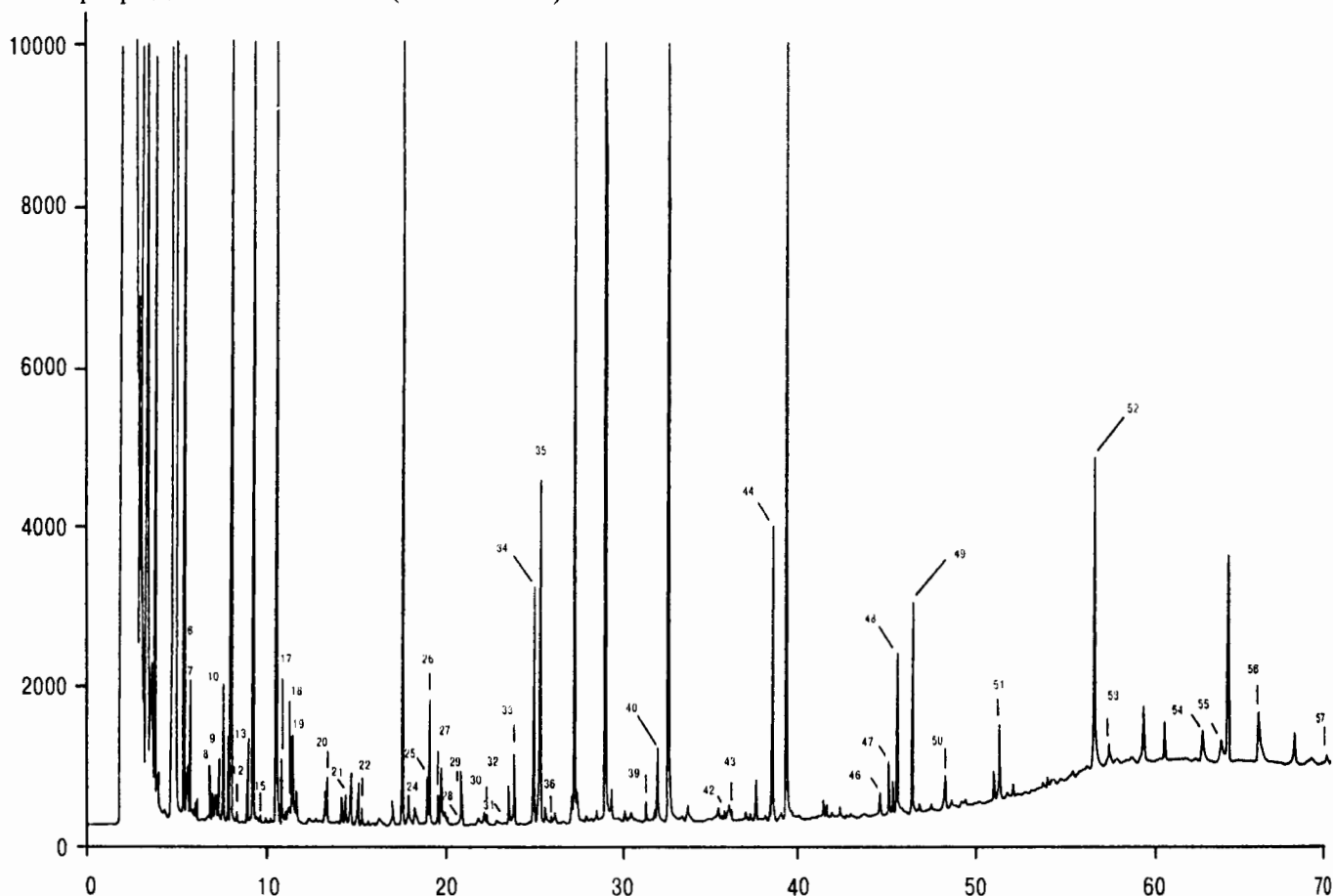


Рис. 10.4. Хроматограмма экстракта арманьяка класса *VSOP*, полученная с помощью гексана (в 10-кратной концентрации)

Хроматографическая колонна 50 м, 0,22 мм; впрыск бесщелевой; температура 50–200 °С.

Обозначения пиковых значений: 1 — этилбутират; 2 — 2-метил-1-пропанол; 3 — изоамилацетат; 4 — изоамиловые спирты; 5 — этилгексанат; 6 — гексилацетат; 7 — стирол; 8 — ацетоин; 9 — этилгептанат; 10 — этиллактат; 11 — 1-гексанол; 12 — *транс*-3-гексен-1-ол; 13 — *цис*-3-гексен-1-ол; 14 — 3-октанол; 15 — *транс*-2-гексен-1-ол; 16 — этилоктанат; 17 — *транс*-линалолоксид (фуран); 18 — *цис*-линалолоксид (фуран); 19 — уксусная кислота; 20 — бензальдегид; 21 — линалол; 22 — 2-метилпропионовая кислота; 23 — этилдеканат; 24 — масляная кислота; 25 — 3-метилмасляная кислота; 26 — диэтилсукцинат; 27 — α -терпинеол; 28 — 1,1,6-триметил-1-дигидронафтаден (ТДН); 29 — метионол; 30 — цитронелол; 31 — нерол; 32 — дамасценон; 33 — фенилэтилацетат; 34 — этилдодеканат; 35 — гексановая кислота; 36 — бензиловый спирт; 37 — фенилэтанол; 38 — гептановая кислота; 39 — 4-этилгваякол; 40 — этилмиристанат; 41 — октановая кислота; 42 — 4-аллилгваякол (эвгенол); 43 — 4-этилфенол; 44 — этилпальмитат; 45 — декановая кислота; 46 — этилстеарат; 47 — этилолеат; 48 — лауриновая кислота; 49 — этиллинолеат; 50 — этилленоленат; 51 — миристиновая кислота; 52 — пальмитиновая кислота; 53 — пальмитолеиновая кислота; 54 — стеариновая кислота; 55 — олеиновая кислота; 56 — линолевая кислота; 57 — линоленовая кислота.

Таблица 10.3

Содержание летучих соединений в молодом арманьяке

	Среднее содержание	Стандартное отклонение	Минимальное содержание	Максимальное содержание
<i>Спирты</i>				
Метанол	41	10,4	24,6	58,3
1-пропанол ^a	28	4,2	19,8	32,9
2-метил-1-пропанол ^a	98,2	18	76,2	120
2-метил-1-бутанол ^a	47,7	3,6	42,2	52,2
3-метил-1-бутанол ^a	216	24	185	254
1-бутанол ^a	0,81	0,28	0,34	120
2-бутанол ^a	Не обнаружено	—	—	—
Аллиловый спирт ^a	Не обнаружено	—	—	—
Общее содержание высших спиртов ^a	391	38,8	340	436
Гексанол	10,9	2,4	6,6	13,2
2-фенилэтанол	25,2	6	18,2	33,5
2,3-бутандиол D(-)	8,71	2,62	6,38	13,5
2,3-мезобутандиол	2,66	0,92	135	4,1
Общее содержание бутандиолов	11,4	3,45	7,73	17,6
<i>Карбонильные соединения</i>				
Этанал	12,9	7,7	5,11	27
Ацеталь	16,1	5,6	8,79	24,5
Ацетол	1,02	0,14	0,84	1,22
γ-бутиролактон	1,76	0,86	0,67	2,78
Ацетоин	0,54	0,17	0,39	0,89
Диацетил	2,72	0,99	2,27	3,9
2,3-пентандион	0,59	0,13	0,36	0,72
<i>Кислоты</i>				
Уксусная	148	30	117	187
Пропионовая	0,75	0,27	0,42	1,36
Изомасляная	1,72	0,47	1,2	2,68
Масляная	1,75	0,56	0,71	2,55
Изовалериановая	1,62	0,57	1,07	2,5
Общее содержание летучих кислот (C ₆ -iC ₅)	5,84	1,17	4,72	8,18
Гексановая	2,39	132	1,16	5,32
Октановая	10,35	3,28	5,76	14,4
Капроновая (декановая)	5,21	1,56	3,39	8,02
Додекановая	0,64	0,33	0,25	1,17
Общее содержание летучих жирных кислот	18,59	5,44	10,7	25,06
<i>Сложные эфиры</i>				
Этилацетат	189	81	97	335
Изоамилацетат	3,16	2,43	1,37	7,32

Окончание табл. 10.3

	Среднее содержание	Стандартное отклонение	Минимальное содержание	Максимальное содержание
Гексилацетат	0,11	0,07	0,02	0,19
2-фенилацетат	0,39	0,31	0,12	0,91
Общее содержание ацетатов высших спиртов	3,59	2,81	1,52	8,42
Этилбутират	0,65	0,15	0,45	0,91
Этилгексаноат	1,71	0,29	1,36	2,09
Этилоктаноат	3,41	0,64	2,69	4,54
Этилдеcanoат	4,08	2,64	1,47	8,04
Этилдodecanoат	2,66	2,2	0,54	6,52
Общее содержание этиловых эфиров летучих кислот (за исключением этилбутирата)	11,86	5,68	6,1	21,1
Диэтилсукцинат	5,31	3,45	1,68	11,1
Этиллактат	115	27	75	158

Примечание. Значения приведены в мг/л.

^a Значения приведены в г/г чистого спирта. По [11].

Жидкостная хроматография (HPLC)

Для измерения содержания основных фенольных соединений, выделяющихся из древесины и придающих напитку при созревании вкус и аромат ванили, применяют жидкостную хроматографию, которую проводят при разных длинах волн с помощью абсорбционной спектроскопии.

Органолептические методы анализа

Качественный анализ характеристик напитка может быть также проведен с помощью опытных дегустаторов, которые заполняют дегустационные карточки с несколькими вариантами ответов на вопросы, отмечая галочкой свои ощущения (предусмотрены также вопросы, касающиеся «гедонистических» ощущений). В связи с тем что в арманьяке присутствуют несколько сотен различных веществ, четко описать все его характеристики, ответив не более чем на 20 вопросов, бывает чрезвычайно сложно, но другого способа на данный момент не существует. Для органолептического анализа арманьяка можно использовать карточку, приведенную на рис. 10.5. Ответы обрабатывают на компьютере; лучше всего для этой цели подходит факторный анализ множественных соответствий [5, 7, 35].

Основные признаки традиционного арманьяка — это его сливовый аромат, сложный букет, несколько грубоватый и даже резкий вкус с длительным послевкусием.

Ионный анализ винных спиртов для арманьяка

Несмотря на проведение многочисленных исследований, неприятные привкусы по-прежнему появляются, и причина их до сих пор не выяснена. В ходе последних исследований анализировались содержание в арманьяке понов хлоридов, сукцинатов, сульфатов и оксалатов и их роль в формировании побочных привкусов. При выдержке вин содержание сульфатов постепенно растет из-за окисления двуокиси серы, применяе-

Дегустатор: Напиток:	ДЕГУСТАЦИОННАЯ КАРТА ДЛЯ АРМАНЬЯКА	Лист № Дата:
ВНЕШНИЙ ВИД Цвет — Интенсивность цвета Очень свет- Свет- Сред- Тем- Очень лый лый ный ный темный <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — Преобл. оттенок Жел-Корич-Цвет нова- Се- тый невый кешьютый рый <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — Визуальное восприятие Неудов- Пре- летвори- Пло- Сред- Хоро- вос- тельное хое нее шее ное <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	ЗАПАХ Интенсивность аромата в целом Аромат Сла- Сред- Силь- Очень отсутствует бый ный ный ный <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 6 Ощущаемый аромат Резкий, острый <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 7 Кислый <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 8 Цветочный <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 9 Фруктовый <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 10 Сливовый <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 11 Ванильный <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 12 Древесный <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 13 Тухлый <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 14 В том числе Травянистый <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 15 Маслянистый <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 16 Карамельный <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 17 Тухлый <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 18 Древесный <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 19 гнилостный <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> Плесневелый <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 20 Виноградный <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 21 Другие Обонятельная оценка Неудов- Плохо Сред- Хоро- Превос- летво- ри- тельно <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> тельно <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 22	ВКУС Сладость <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 23 Кислота <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 24 Плотность <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 25 Жжение <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 26 Сухость <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 27 Терпкость <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 28 Горечь <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 29 Баланс <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 30 Стойкость аромата <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 31 Оценка вкуса Неудовлетво- Плохая Сред- Хоро- Превос- рительная рительная ная шая ходная <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 32 Качество в целом Неудовлетво- Пло- Сред- Хоро- Превос- рительное хое нее шее ходное <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> — 33 Прочие замечания

Рис. 10.5. Дегустационная карта для арманьяка

мой в качестве консерванта. Тем не менее при производстве арманьяка и коньяка запрещено ее добавление в виноградный сок, так как этанал, обычно связанный с SO₂, придает виноградному спирту резкость вкуса. SO₂ можно добавлять в виноградный спирт для коньяка, но лишь после окончания брожения и в небольшом количестве (< 20 мг/л), чтобы предотвратить окисление (особенно при транспортировке вина) [21]. Сукцинат образуется в результате гидролиза присутствующего в спирте диэтилсукцината, а оксалат — в процессе окисления глиоксала в ходе выдержки [38].

Анализы по методу треугольника проводились при следующих концентрациях в водном растворе этилового спирта: янтарная кислота — 1, 3 и 5 мг/л; серная кислота — 50, 80 и 100 мг/л; щавелевая кислота — 20, 30 и 40 мг/л и при тех же концентрациях в спирте сульфатов и оксалатов (с учетом их доли в спиртах). При указанных концентрациях в водном растворе этилового спирта не были обнаружены хлориды и сукцинаты; сульфаты

вызывали в дальнейшем очень неприятное послевкусие жжения, а оксалаты ощущались как сухость. При их добавлении к контрольному образцу ни сульфаты, ни оксалаты четко не обнаруживались, так как они вызывали длительное послевкусие жжения, затруднявшее распознавание образцов.

Концентрации хлоридов и сукцинатов, выявленные с помощью жидкостной хроматографии, по сравнению с концентрациями сульфатов и оксалатов оказались довольно низкими (табл. 10.4). Концентрации сукцинатов и оксалатов (рис. 10.6) увеличивались по мере выдержки виноградного спирта. В концентрациях, выявленных в виноградном спирте, хлориды и сукцинаты не могут считаться причинами дефекта вкуса. С другой стороны, сульфаты и оксалаты оставляют очень неприятное послевкусие жжения, интенсивность которого довольно сложно оценить количественно (скорее всего, из-за кумулятивного эффекта вкусовых ощущений).

Таблица 10.4

Концентрация в арманьяке ионов хлоридов, сукцинатов, сульфатов и оксалатов, мг/л

	Хлориды	Сукцинаты	Сульфаты	Оксалаты
Минимальное содержание	0,76	0,33	0,31	2,90
Максимальное содержание	15,0	5,08	173	26,9
Среднее содержание*	3,59	1,26	21,5	10,8

* По 30 образцам.

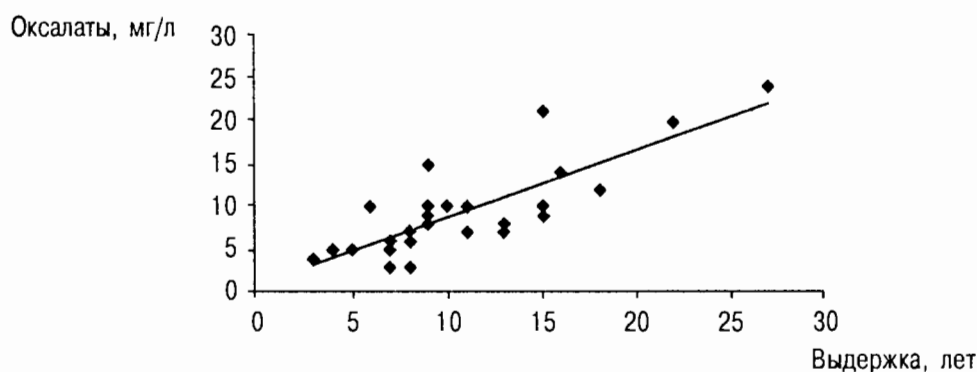


Рис. 10.6. Содержание оксалатов как функция выдержки виноградного спирта

Карбонильные соединения в винных спиртах

Для арманьяка, как представляется, специфичны длинноцепочечные альдегиды; содержание метилкетонов, глиоксала и метилглиоксала растет по мере созревания. Эти карбонильные соединения придают старым винным спиртам несколько «протухший» запах, и, хотя их присутствие в винах и винных спиртах было выявлено довольно давно [26], в большом количестве они могут вызывать побочный запах и ухудшать качество винного и дистиллированного спирта. Например, *транс*-гекс-2-енал в очень небольших концентрациях положительно сказывается на вкусе некоторых фруктовых соков, однако в больших концентрациях этот альдегид всегда отрицательно влияет на вкус сока, особенно апельсинового [29]. *Транс*-нон-2-енал в основном является причиной образования картонного привкуса, формирующегося в пиве в ходе дображивания [20], и пороговой для восприятия является его концентрация в 0,1 мкг/л [18, 28].

Содержание альдегидов и кетонов выявляется методом газовой хроматографии. Результаты исследования вина с использованием детектора захвата электронов (рис. 10.7) или масс-спектрометра (рис. 10.8) представлены в [37]. Пороги их восприятия в воде или в водном растворе этилового спирта приведены в табл. 10.5.

Таблица 10.5

Пороги восприятия некоторых альдегидов и метилкетонов

Соединения	Пороги чувствительности, мкг/л		Запахи
	В воде	В 40%-ном спирте	
Метилглиоксаль	3500	8000	Масляный
2-метилпропанал	3,5	4200	Растительный, масляный
3-метилбутанал	11	120	«Потных ног», гниения, сыра
Гексаналь	5	250	Зеленой листвы
Гептаналь	15	–	Травянистый*
Октаналь	0,7	17	Апельсиновый
Нонаналь	15	–	Тухлый, терпкий*, горький*
Деканаль	5	–	Апельсиновый
Транс-гекс-2-енал	40	478	Клоповый, зеленой листвы
Транс-гепт-2-енал	6	–	Клоповый
Транс-окт-2-енал	5	–	Лимонный
Транс-нон-2-енал	0,1	11	Клоповый, картонный, грибной
Гептан-2-он	100	1200	Тухлый, грецких орехов*, хмеля*
Октан-2-он	45	–	Пряный*
Нонан-2-он	1,2	–	Тухлый
Декан-2-он	40	–	Цветочный*
Ундекан-2-он	14	–	Растительный*

* По [1].

У насыщенных альдегидов с четным числом атомов углерода порог восприятия ниже, чем у альдегидов с нечетным числом атомов углерода. Среди альдегидов, которые считаются «виновниками» образования побочных привкусов, самый низкий порог восприятия (0,7 мкг/л) у октанала, который наряду с деканалем обладает характерным апельсиновым запахом, по мнению дегустаторов, приятным. Порог восприятия у ненасыщенных альдегидов с неприятным запахом снижается по мере увеличения длины их углеродной цепочки. В 40%-ном водном растворе этилового спирта порог восприятия насыщенных альдегидов соответствует их концентрации в 140 мкг/л, а ненасыщенных — 15 мкг/л. Что касается кетонов, то их порог восприятия в водном растворе выше, чем в спиртах (за исключением гептан-2-она и нонан-2-она). Пороги восприятия некоторых альдегидов в спиртах приведены в табл. 10.6. Порог различения у них выше, чем наиболее высокий порог различения в исследованных спиртах. Результаты органолептического обонятельного теста оказались очень близки к данным, полученным методом ретроназального восприятия запаха.

Во время выдержки в деревянных бочках в химическом составе виноградных спиртов происходят медленные, но важные изменения — в основном в результате экстракции из древесины различных соединений и прогрессирующего окисления под действием растворенного кислорода. Обнаружение в бренди альдегидов и кетонов привело, в свою очередь, к выявлению фурановых и фенольных альдегидов, выделившихся из древесины бочек, а также множества алифатических карбонильных и дикарбонильных соединений. Содержание последних постоянно увеличивается в ходе выдержки из-за окисления их различных прекурсоров (предшественников).

Таблица 10.6

Порог различения, установленный для некоторых альдегидов

	Начальная концентрация в спирте, мкг/л	Порог различения, мкг/л	
		Обонятельный тест	Вкусовой тест
Метилглиоксаль	1240	10 000	10 000
Глиоксаль	39	9000	12000
2-метилпропанал	3700	10000	8000
3-метилбутанал	1394	675	658
<i>Транс</i> -нон-2-енал	3,14	15,0	15,0
Насыщенная смесь альдегидов (от C ₄ до C ₁₀)	118	162	165
Ненасыщенная смесь альдегидов (от tC ₄ до tC ₉)	33,6	21,0	22,0

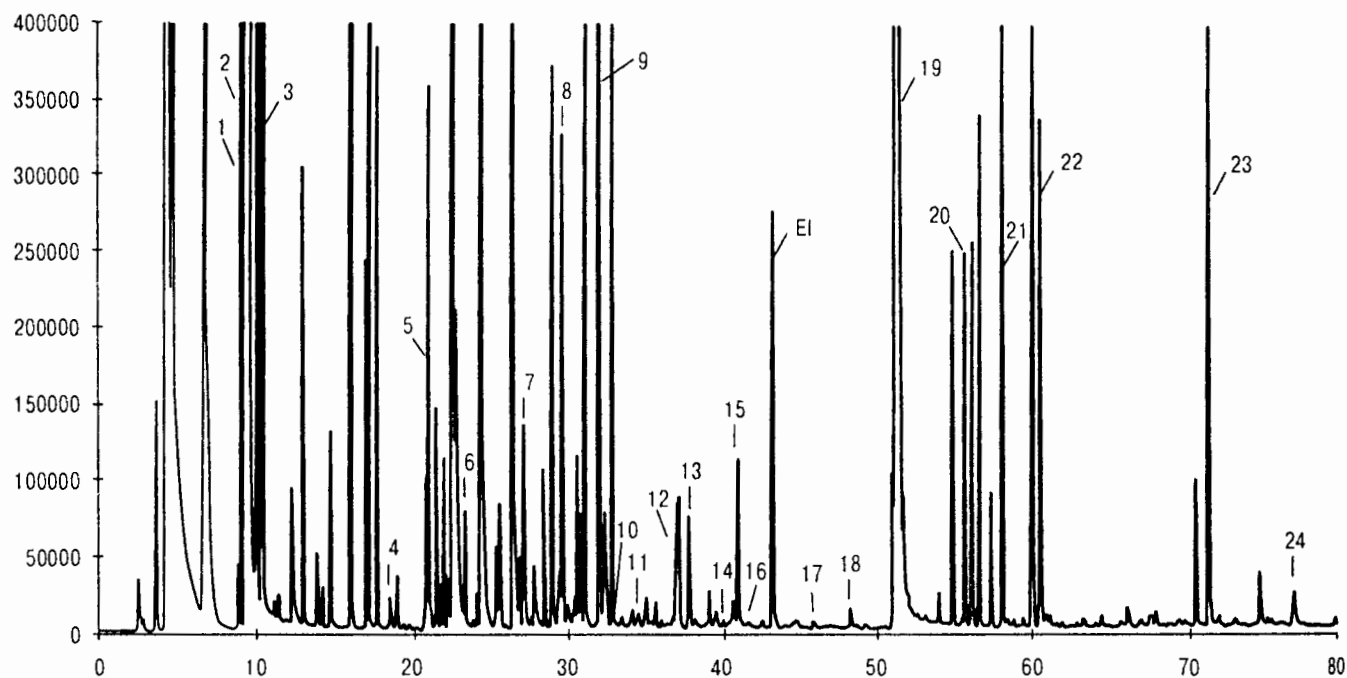


Рис. 10.7. Хроматограмма карбонильных соединений в виноградном спирте. Условия хроматографии: аполярная колонна (CPSIL 5CB 15 м × 0,32 мм × 0,12 мкм); температуры впрыска и ECD: 250 °С; температура в печи: 60 °С, запрограммированная на рост 3 °С/мин до 220 °С; конечный этап: 30 мин; бесщелевое время 30 с.

Обозначения: 1 — пропанал; 2 — *транс*-проп-2-енал; 3 — бутан-2-он; 4 — бутанал; 5 — 2-метилбутанал; 6 — пентанал; 7 — *транс*-пента-2-енал; 8 — гексанал; 9 — фурфурал; 10 — *транс*-гекс-2-енал; 11 — гептанал; 12 — 5-метилфурфурал; 13 — *транс*-гепт-2-енал; 14 — октанал; 15 — бензальдегид; 16 — нонан-2-он; EI — линдан (стандарт); 17 — нонаналь; 18 — *транс*-нон-2-еналь; 19 — 5-(гидроксиметил)фурфурал; 20 — глиоксаль; 21 — метилглиоксаль; 22 — ванилин; 23 — сиреневый альдегид; 24 — хвойный альдегид

Глиоксаль и метилглиоксаль могут образоваться из соответствующих спиртов (ацетона и пропан-1,2-диола) [16], однако глиоксаль может также образоваться в результате прямого окисления синальдегида, который в больших количествах присутствует в новых дубовых бочках (рис. 10.9). Известно, что алифатические альдегиды и кетоны образуются в результате окисления и перекисления ненасыщенных жирных кислот.

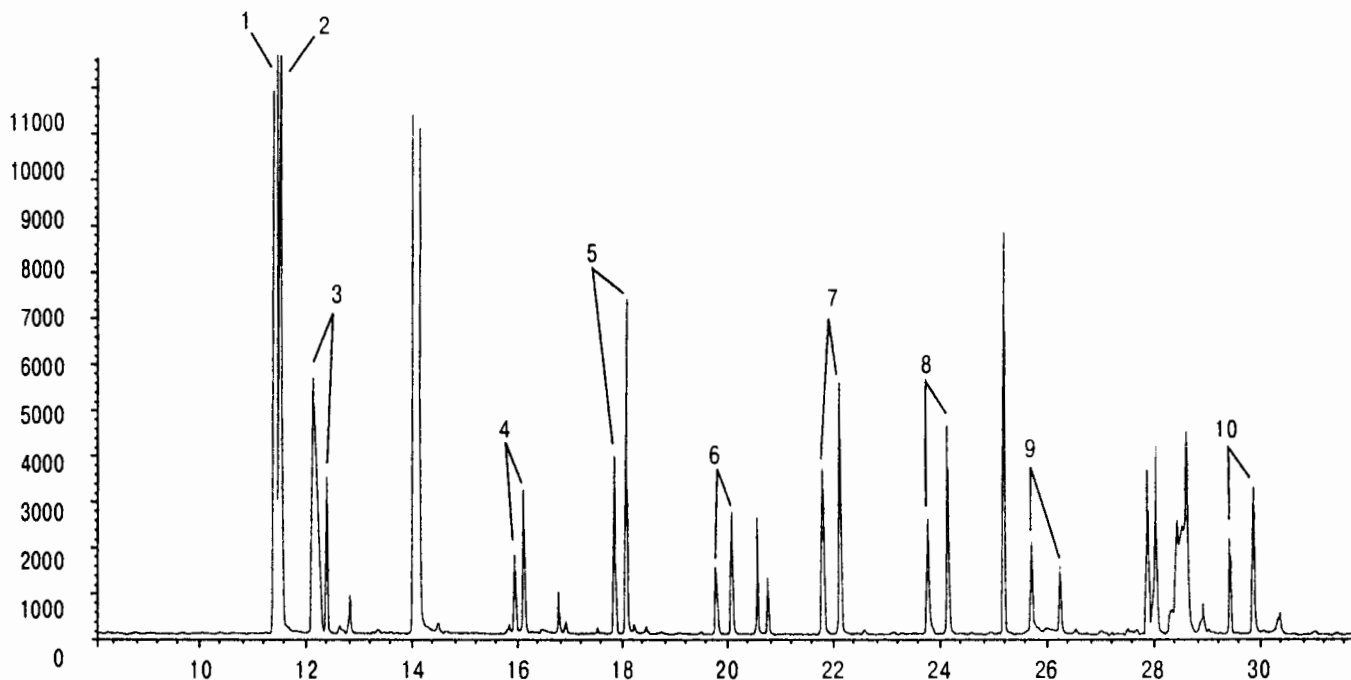


Рис. 10.8. Кетоны в винном спирте. Условия хроматографии аналогичны рис. 10.7.

Обозначения: 1 — ацетон; 2 — триметилуксусный альдегид (стандарт); 3 — пропаналь; 4 — гексан-2-он; 5 — гептан-2-он; 6 — октан-2-он; 7 — нонан-2-он; 8 — декан-2-он; 9 — ундекан-2-он; 10 — тридекан-2-он

Например, из олеиновой кислоты образуется октаналь, а из линолевой — *транс*-нон-2-енал. Сложность получаемых хроматограмм обычно тесно связана со сроком выдержки данного спирта (рис. 10.10).

Количественный анализ проводился на выборке из 54 спиртов для арманьяка (разного происхождения, выдержка от 2 до 25 лет). Технологические параметры выдержки (особенно применение новых деревянных бочек) и ее продолжительности, составлявшей от 0 до 5 лет, были очень разными в зависимости от производителей. Результаты анализа подтвердили, что содержание хорошо известных соединений, экстрагирующихся непосредственно из древесины (например, ванильных), существенно зависит от продолжительности созревания в новых бочках [32]. Вместе с тем с выдержкой исследованных образцов хорошо коррелировало и содержание других веществ (например, карбонильных соединений). Что касается алифатических альдегидов, то

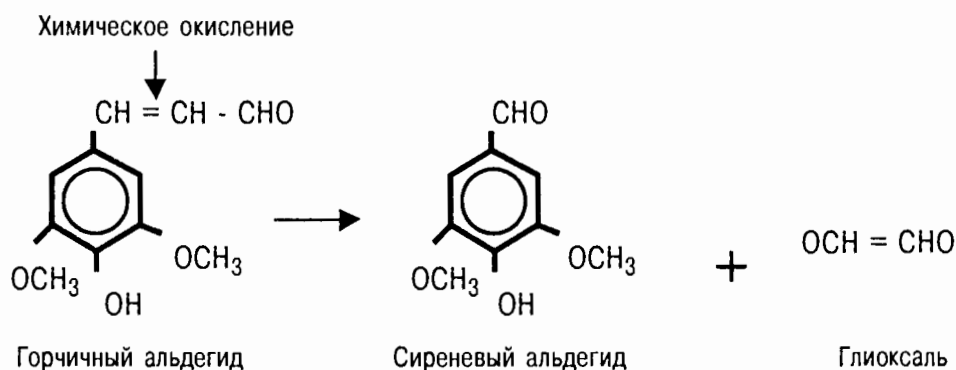


Рис. 10.9. Реакция окисления ароматического альдегида, в результате которой образуется глиоксаль

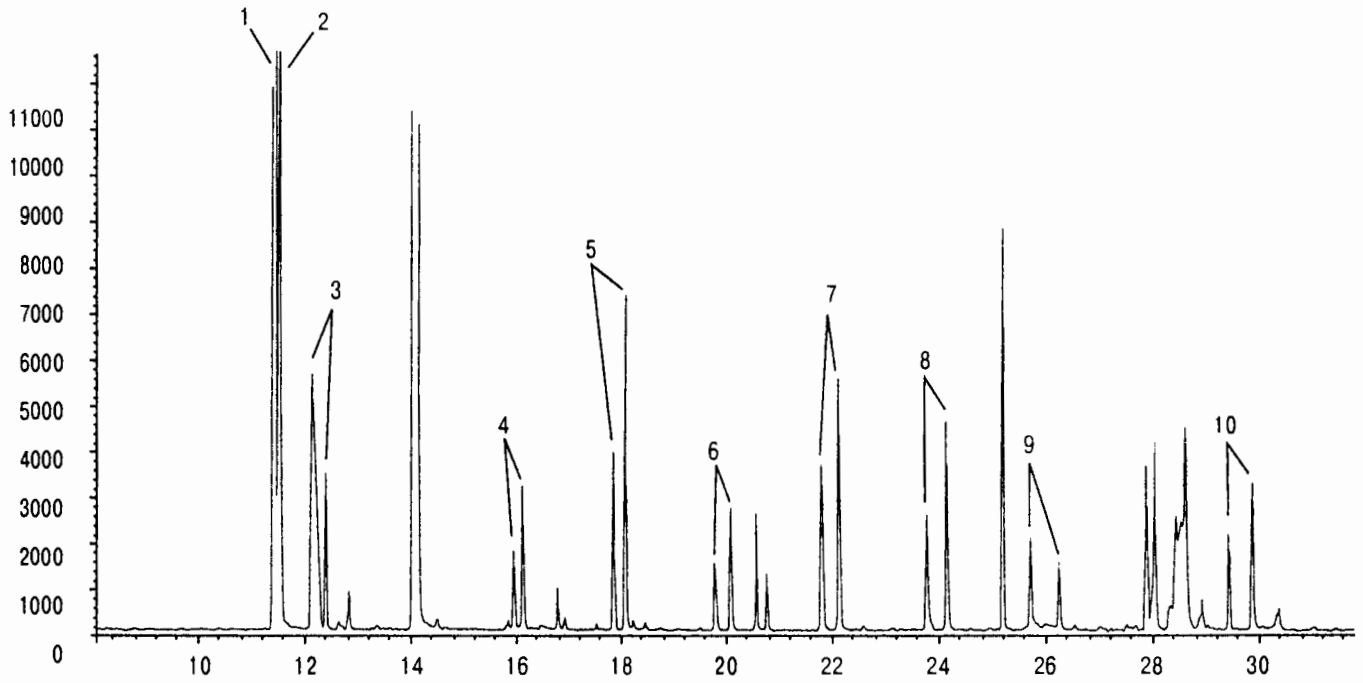


Рис. 10.8. Кетоны в винном спирте. Условия хроматографии аналогичны рис. 10.7.

Обозначения: 1 — ацетон; 2 — триметилуксусный альдегид (стандарт); 3 — пропанал; 4 — гексан-2-он; 5 — гептан-2-он; 6 — октан-2-он; 7 — нонан-2-он; 8 — декан-2-он; 9 — ундекан-2-он; 10 — тридекан-2-он

Например, из олеиновой кислоты образуется октаналь, а из линолевой — *транс*-нон-2-енал. Сложность получаемых хроматограмм обычно тесно связана со сроком выдержки данного спирта (рис. 10.10).

Количественный анализ проводился на выборке из 54 спиртов для арманьяка (разного происхождения, выдержка от 2 до 25 лет). Технологические параметры выдержки (особенно применение новых деревянных бочек) и ее продолжительности, составлявшей от 0 до 5 лет, были очень разными в зависимости от производителей. Результаты анализа подтвердили, что содержание хорошо известных соединений, экстрагирующихся непосредственно из древесины (например, ванильных), существенно зависит от продолжительности созревания в новых бочках [32]. Вместе с тем с выдержкой исследованных образцов хорошо коррелировало и содержание других веществ (например, карбонильных соединений). Что касается алифатических альдегидов, то

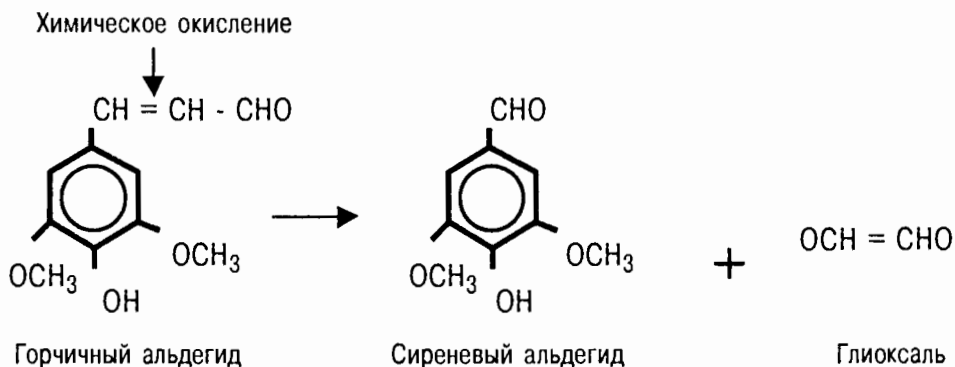


Рис. 10.9. Реакция окисления ароматического альдегида, в результате которой образуется глиоксаль

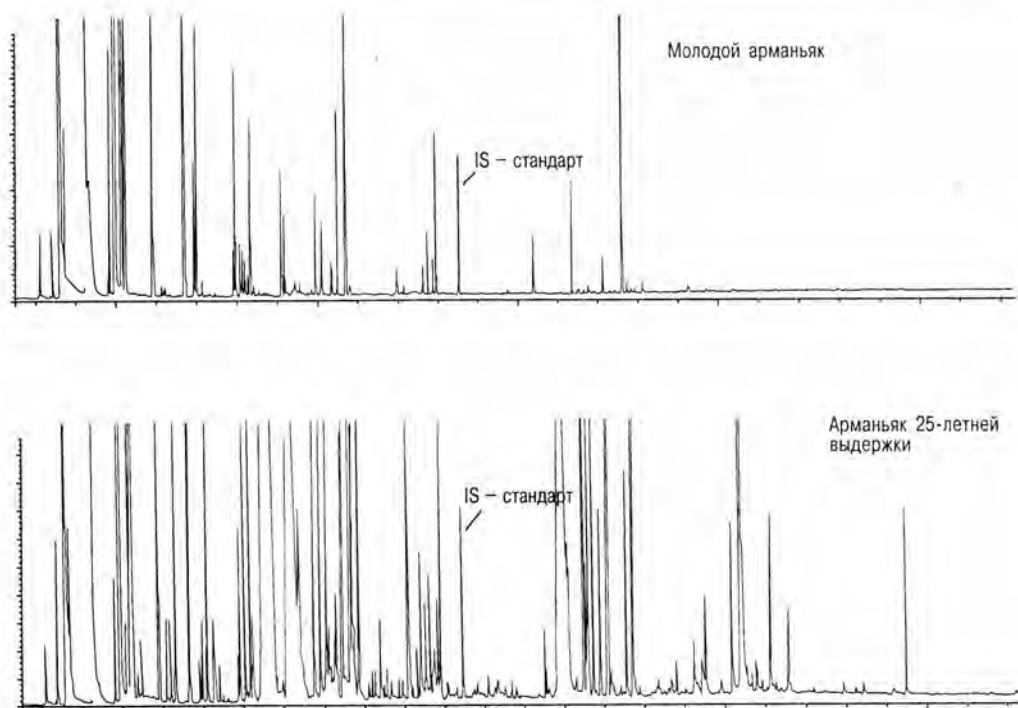


Рис. 10.10. Газовая хроматограмма карбонильных соединений, экстрагированных из молодого спирта для арманьяка и арманьяка 25-летней выдержки. Условия хроматографирования аналогичны рис. 10.7

эналаль, как известно, образуется при выдержке в ходе химического окисления этилового спирта. В «молодом» спирте наблюдается самое разное содержание этилового спирта в зависимости от условий брожения (присутствие или отсутствие небольших количеств SO_2 , проявление ферментативного окисления этилового спирта перед дистилляцией и т. д.). У бутанала и 3-метилбутанала, которые, скорее всего, образуются при окислении соответствующих высших спиртов, наблюдается более высокая корреляция между их концентрацией и возрастом спирта — соответственно $r = 0,56$ и $r = 0,71$ (рис. 10.11). Другие алифатические альдегиды, такие как пентаналь ($r = 0,61$) и гексаналь ($r = 0,81$), могут образовываться в результате окисления ненасыщенных жирных кислот (рис. 10.11). Что касается других карбонильных соединений, хорошие коэффициенты корреляции с продолжительностью выдержки были получены для бензальдегида ($r = 0,66$) и глиоксаля ($r = 0,85$) (рис. 10.12). С другой стороны, при использовании в первые годы выдержки новых бочек содержание этих двух соединений больше (рис. 10.13).

Из новой древесины могут поступать как катализаторы окислительных реакций, так и прекурсоры этих соединений [23]. В настоящее время считают, что карбонильные соединения не влияют на аромат виноградного спирта. Их содержание в различных образцах спирта почти всегда ниже порога восприятия (и по отдельности, и в смеси). Тем не менее при большом их содержании альдегиды придают спирту жгучий вкус, растительный аромат или тухлый запах. В результате при дегустации возникает неприятное ощущение жжения.

Выявление различных карбонильных соединений, включая выделяющиеся из древесины, на выборке из различных арманьячных спиртов разных возраста и происхождения

позволило получить несколько индикаторов, которые можно применять для контроля качества и оптимизации процесса выдержки.

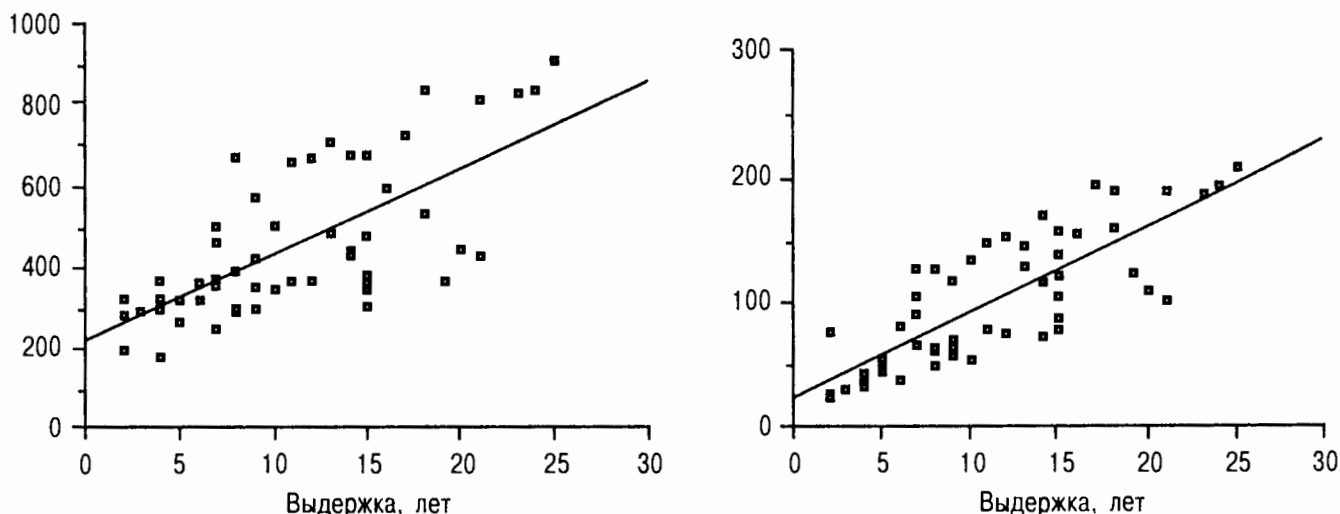


Рис. 10.11. Содержание 3-метилбутанала (слева) и гексанала (справа) по двум индикаторам срока выдержки и 54 пробам арманьяка разной выдержки и происхождения

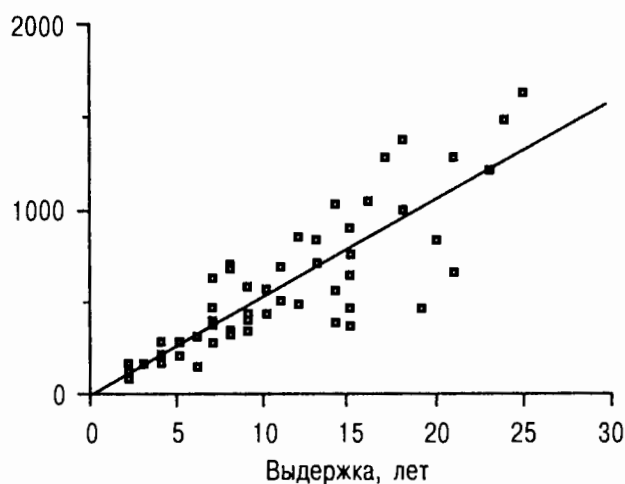


Рис. 10.12. Содержание глиоксала в 54 пробах арманьячного спирта разного происхождения

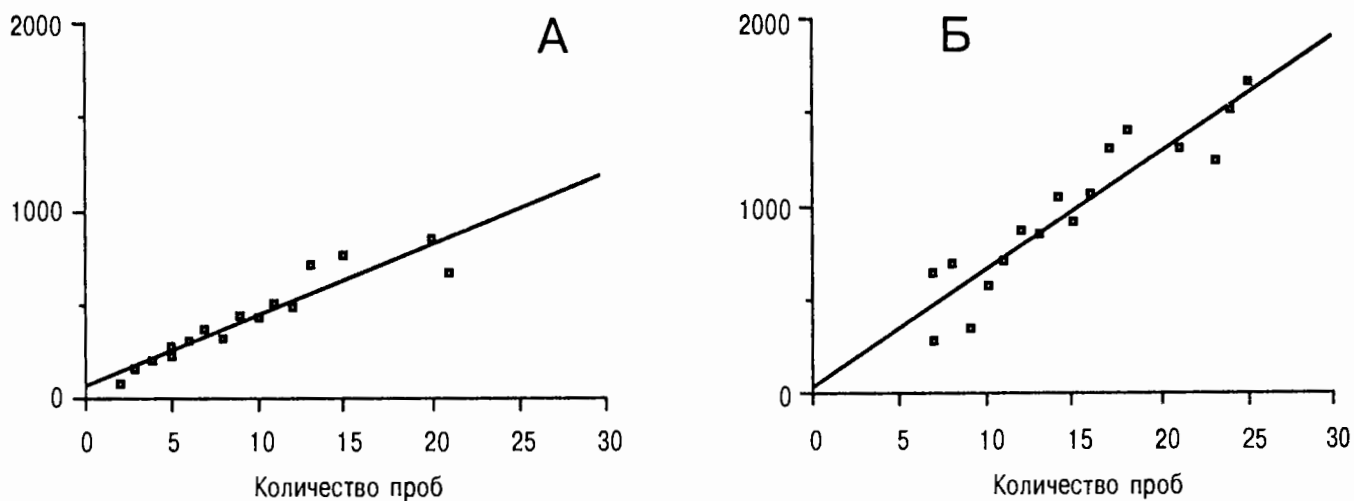


Рис. 10.13. Содержание глиоксала в винном спирте, выдержанном в уже использовавшихся (А) и в течение 5 лет в новых бочках (Б)

Выдержка и предпродажная подготовка

Виноградные спирты обычно созревают в дубовых бочках. Крупноволокнистая древесина (из Гаскони или Лимузена) предпочтительнее мелковолокнистой, так как она более проницаема для кислорода и выделяет больше танина. Важность окисления на этом этапе обусловлена не только образованием выделяющихся из древесины веществ — оно необходимо и для собственно дистилляции. Спирт окисляется до уксусной кислоты, содержание которой в течение 20 лет возрастает в 3 раза, значение рН, равное в молодом виноградном спирте 5, снижается до 3,5, кислоты превращаются в сложные эфиры, и лишь содержание высших спиртов относительно метанола довольно стабильно.

Древесина дуба на 40–45% состоит из целлюлозы, на 20–25% — из гемицеллюлозы, на 25–30% из лигнина и на 8–15% — из танинов. Оптимальное содержание спирта в виноградных спиртах для экстракции этих соединений составляет 55% об. Только что вышедший из дистилляционного аппарата арманьяк идеально подходит для гармонизации напитка в ходе выдержки.

Содержание экстрагируемых из древесины соединений зависит от того, новая это бочка или старая. Из новых бочек экстрагируется в 3 раза больше соединений, чем из использовавшихся в течение 12 лет. Спирты со слишком большим содержанием танина (касталагина и вескалагина) могут казаться резкими и терпкими. С течением времени содержащийся в спирте лигнин преобразуется в ароматические альдегиды и фенольные кислоты. В арманьяке содержатся ванилин, сиреневый, хвойный и горчичный альдегиды, но по вкусу определяется лишь ванилин. Несмотря на большое разнообразие способов выдержки, спирты обычно выдерживают от полугода до года в новых бочках (вместимостью 400 л), а затем переливают в старые.

Перед продажей некоторые виноградные спирты купажируют (смешивают) и содержание алкоголя («крепость») смеси «снижают» до минимально допустимой (40% об.) путем разбавления дистиллированной водой. Натуральный золотисто-желтый цвет спирта подчеркивают путем добавления карамельного колера. Для придания арманьяку большей терпкости и плотности в него иногда добавляют отвар дубовых стружек, однако этот отвар должен быть по крайней мере не «моложе» самого «молодого» спирта в составе предназначенного для продажи продукта (об этом см. ниже). Иногда добавляют сахарные растворы (около 6 г/л), что позволяет смягчить «жгучесть» спирта.

И наконец, перед розливом в бутылки винный спирт подвергают обработке холодом (обычно в течение 1 недели при -5°C) и пропускают через целлюлозный фильтр, удаляя возможную муть вследствие избытка кальция или жирных кислот.

Марочные виноградные спирты (данного урожая конкретного года) иногда продаются без предварительного снижения содержания алкоголя. Марочные арманьяки — это исключение среди виноградных спиртов; некоторые из них высоко ценятся и стоят очень дорого.

Коммерческие обозначения (табл. 10.7) арманьяков строятся по названию наиболее молодого спирта в смеси. Постоянно обновляемые регистры арманьяков ведутся *VNIA* — в них указываются возраст (*compte d'age*) и количество видов арманьяка, хранящихся в конкретном хранилище.

Таблица 10.7

Основные коммерческие обозначения виноградных спиртов*

Категория	Минимальная выдержка самого молодого спирта в купаже (<i>compte d'age</i>)	Средняя выдержка
<i>Three stars</i> (Три звезды)	2	Около 2 лет
V.O., V.S.O.P.	4	5 лет
X.O., <i>Extra, Napoleon, Vieille, Reserve, Hors d'Age</i>	5	6 лет

* Если на этикетке написано *V.S. (Very Special)*, то это означает, что спирты в купаже имеют возраст от 2 до 5 лет, *V.S.O.P. (Very Special Old Pale)* — от 4 до 10 лет. Чуть постарше коньяки категории *Napoleon* — в них тоже нет спиртов моложе 4 лет, а средний возраст в купаже — 8–12 лет. *X.O. (Extra Old)* — это купаж коньячных спиртов не моложе 6 лет, а в основном гораздо старше — от 25 до 35 лет. Еще более выдержанные купажи обозначают на этикетках уже не сокращенно, буквами, а словами — *Extra, Selection, Reserve*. Гордость французских «коньячных домов» (известных фирм-производителей) составляют элитные коньяки — вместо категории им присваивают собственные имена, например, «Луи XIII». — *Примеч. ред.*

Винные спирты

Согласно европейским нормативным актам (Директива ЕС № 1576/89) различаются винные спирты и бренди.

Определения**Винные спирты**

Винный спирт — это спиртосодержащий напиток с определенными характеристиками:

- его получают исключительно путем дистилляции вина или виноградного сусле до содержания спирта в 86% об. или путем повторной перегонки винных дистиллятов до содержания чуть менее 86% об. спирта (винные дистилляты — это нечто среднее между спиртами и этиловым спиртом; именно они отвечают за винный вкус и аромат);
- содержание летучих соединений — не менее 125 г/г чистого спирта; под термином «летучие соединения» понимаются высшие спирты, сложные эфиры, альдегиды, летучие кислоты и фурфурал);
- максимальное содержание метанола — 200 г/г чистого спирта.

После выдержки этот напиток может по-прежнему продаваться под названием «виноградный спирт», если продолжительность выдержки не меньше установленной для бренди. Согласно этому положению, общее обозначение (20 наиболее известных видов таких винных спиртов) может дополняться указанием на место изготовления (такими наиболее известными французскими названиями по месту изготовления являются «коньяк» и «арманьяк»).

Бренди

Бренди — это спиртосодержащий напиток со следующими характеристиками:

- его получают из виноградных спиртов, купажированных или не купажированных с винными дистиллятами, дистиллированными до менее 94,8% об. спирта

при условии, что эти дистилляты обеспечивают не более 50% об. содержания спирта в конечном продукте;

- выдержка в дубовых бочках не менее года (или 6 мес., если вместимость дубовых бочек менее 1000 л);
- содержание летучих соединений (см. выше), образующихся исключительно при дистилляции или повторной дистилляции применяемого сырья, составляет не менее 125 г/г чистого спирта;
- максимальное содержание метанола — не более 200 г/г чистого спирта.

Дистилляция

Как правило, дистилляция бренди производится в колоннах с несколькими десятками пластин (тарелок). Прежде аппараты для перегонки изготовлялись полностью медными, но из-за коррозии под действием содержащейся в вине двуокиси серы медь постепенно была заменена на нержавеющую сталь; в настоящее время медь применяют лишь для изготовления колпаков ректификационных колонн (используемых для отвода паров спирта).

Ректификаторы Марилье (Marilier) 1925 г.

Долгое время ректификации подвергалась только флегма (кристаллизационная вода), и дистилляция осуществлялась в две последовательные стадии: а) дистилляция вина и получение флегмы и б) ректификация флегмы. С появлением новых технологий конструирования дистилляционного оборудования современные ректификационные колонны непрерывного действия могут в ходе одной технологической операции дистиллировать сброженное вино до спирта 96,5 % об. Такие ректификаторы можно разделить на три категории: аппараты прямого действия, аппараты непрямого действия и аппараты «полупрямого» действия.

Ректификаторы непрямого действия

Схема ректификатора непрямого действия приведена на рис. 10.14. Термин «непрямое действие» означает, что ректификация проводится традиционным методом дистилляции, за исключением того, что флегма не охлаждается с последующим отводом на лотки, а поступает непосредственно в перегонный аппарат непрерывного действия, подсоединенный к ректификационной колонне.

В дистилляционной колонне (А) образуется флегма, которая затем горячей выводится из дистилляционной колонны и направляется непосредственно в колонну очистки (В) ректификатора флегмы. Из колонны очистки выходят головные погоны, после чего очищенная флегма поступает в ректификационную колонну (С), из которой выходит пищевой пастеризованный спирт; экстрагируются также непастеризованный спирт более низкого качества и сивушные масла.

Для переработки наиболее летучих соединений, важных с точки зрения вкуса и аромата было предложено оснащать колонны специальными устройствами (рис. 10.15) [22]. Такой особый отвод определяет итоговое содержание хвостовых погон в дистилляте. Для последующего производства виноградных спиртов и получения желаемого состава дистиллята из вина частично удаляются только высшие спирты (высоко- и низкосивушные масла). В этом случае конечный продукт можно называть только дистиллятом, а не спиртом, поскольку для отделения тяжелых примесей требуется именно такое высокое содержание алкоголя (свыше 86% об.).

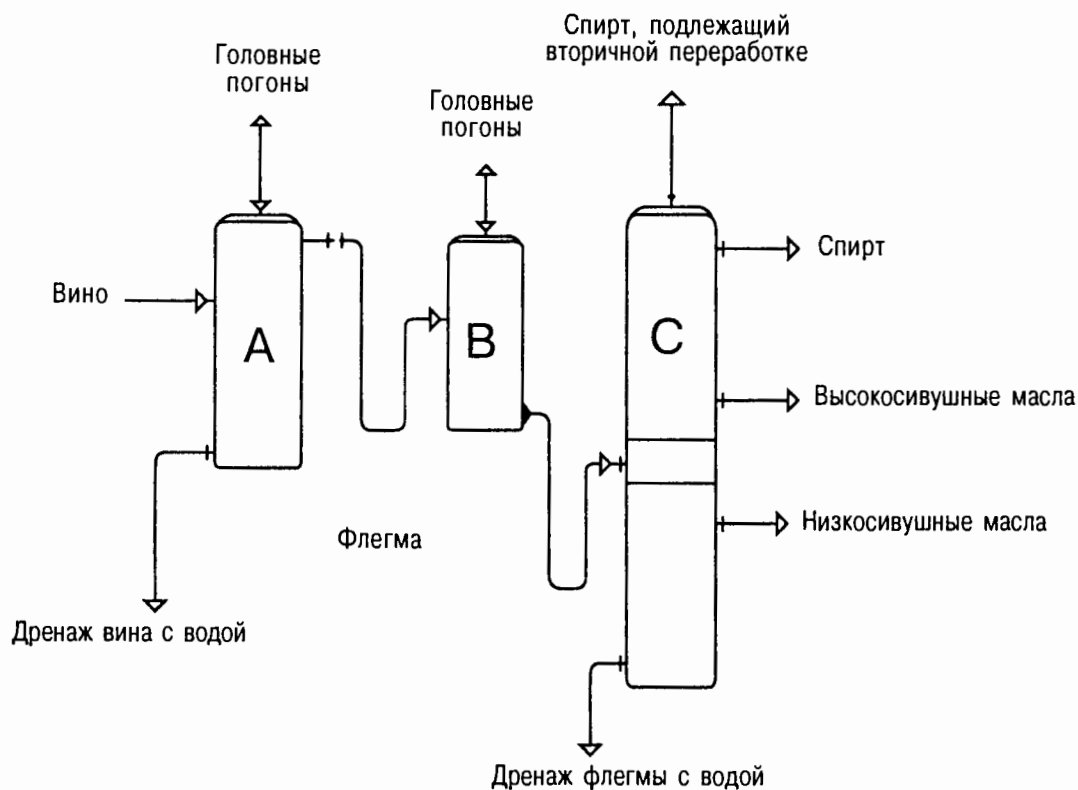


Рис. 10.14. Ректификатор непрямого непрерывного действия (по [27]).

А — дистилляционная колонна; В — колонна очистки;
С — ректификационная колонна

Метанол экстрагируется в специальной колонне с большим числом тарелок (около 50). Проблема в том, что в ней удаляется не только метанол, но и летучие соединения, необходимые для формирования вкуса и аромата. Решить ее можно путем добавления небольшой колонны для отделения метанола от этих летучих соединений, которые затем возвращаются в дистиллят.

Ректификация винных спиртов или дистиллятов по периодической технологии

В ректификаторе, работающем по периодической технологии, имеется бойлер, сходный с теми, что применяются в шарантском перегонном кубе или в цилиндрических перегонных кубах с бойлерами. Перед повторной перегонкой спирт, полученный при первой перегонке, можно подвергнуть легкому окислению. Такой порционный ректификатор состоит из парогенератора, колонны с 30 тарелками и охлаждающего оборудования. Головные и хвостовые погоны можно возвращать в бойлер.

Состав бренди

Благодаря свойствам сырья, используемого в производстве бренди (обычно красного вина), и технологии производства в бренди содержится намного меньше летучих соединений, чем в арманьяке (см. табл. 10.1). Высшие спирты подвергаются ректификации со специальным отделением сивушных масел, а из головных погонов в процессе экстракции этанола и двуокиси серы удаляется большая часть имеющихся этилацетата и сложных эфиров.

Бренди обычно изготавливают в ходе утилизации дефектных вин или их излишков. Тем не менее существуют и бренди хорошего качества, приготовленные из особых вин, винифицированных с применением ограниченного количества двуокиси серы.

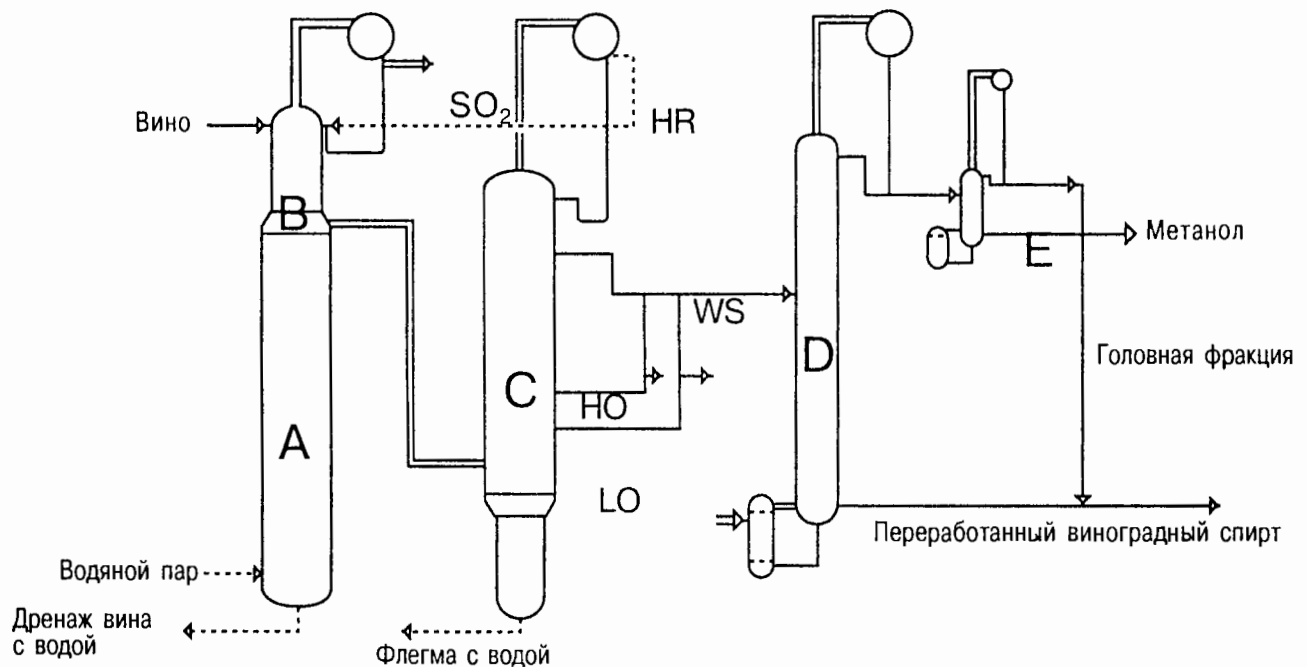


Рис. 10.15. Ректификатор непрерывного действия для вина с устройством экстракции головных погонов. По [22]

- A — дистилляционная колонна; B — колонна десульфитации; C — колонна концентрирования; D — колонна удаления метанола; E — колонна для отделения летучих сложных эфиров (верхних метанольных фракций); HR — переработка головных погонов; LO — низкосивушные масла; HO — высокосивушные масла; WS — виноградный спирт

Выдержка и предпродажная подготовка

Согласно нормативным актам, бренди должны выдерживаться в деревянных бочках. Допускаются различные методы выдержки: обработка холодом, применение ионообменных смол для удаления двуокиси серы, катионов кальция и меди, добавление сахара, карамельного колера и буазе (настоя из дубовой стружки). Бренди разбавляют деионизированной (мягкой) водой (крепость бренди должна быть не менее 37,5% об. спирта). Во Франции с 1990 г. для производства бренди вин практически не дистиллировали, и все «французское бренди» идет на экспорт.

Этилкарбамат в винных спиртах

Этилкарбамат (ЭК) в вине дистиллируется лишь в небольшом количестве, то же относится и к другим субстратам [33]. В бренди содержащаяся в вине мочевина не является прекурсором ЭК. Было показано [12], что присутствующие в вине до перегонки остатки пестицидов (например, метилкарбаматы, дитиокарбаматы) не влияют на конечное содержание ЭК, и его содержание в бренди зависит, прежде всего, от содержания некоторых прекурсоров в том или ином типе вина и от технологии дистилляции.

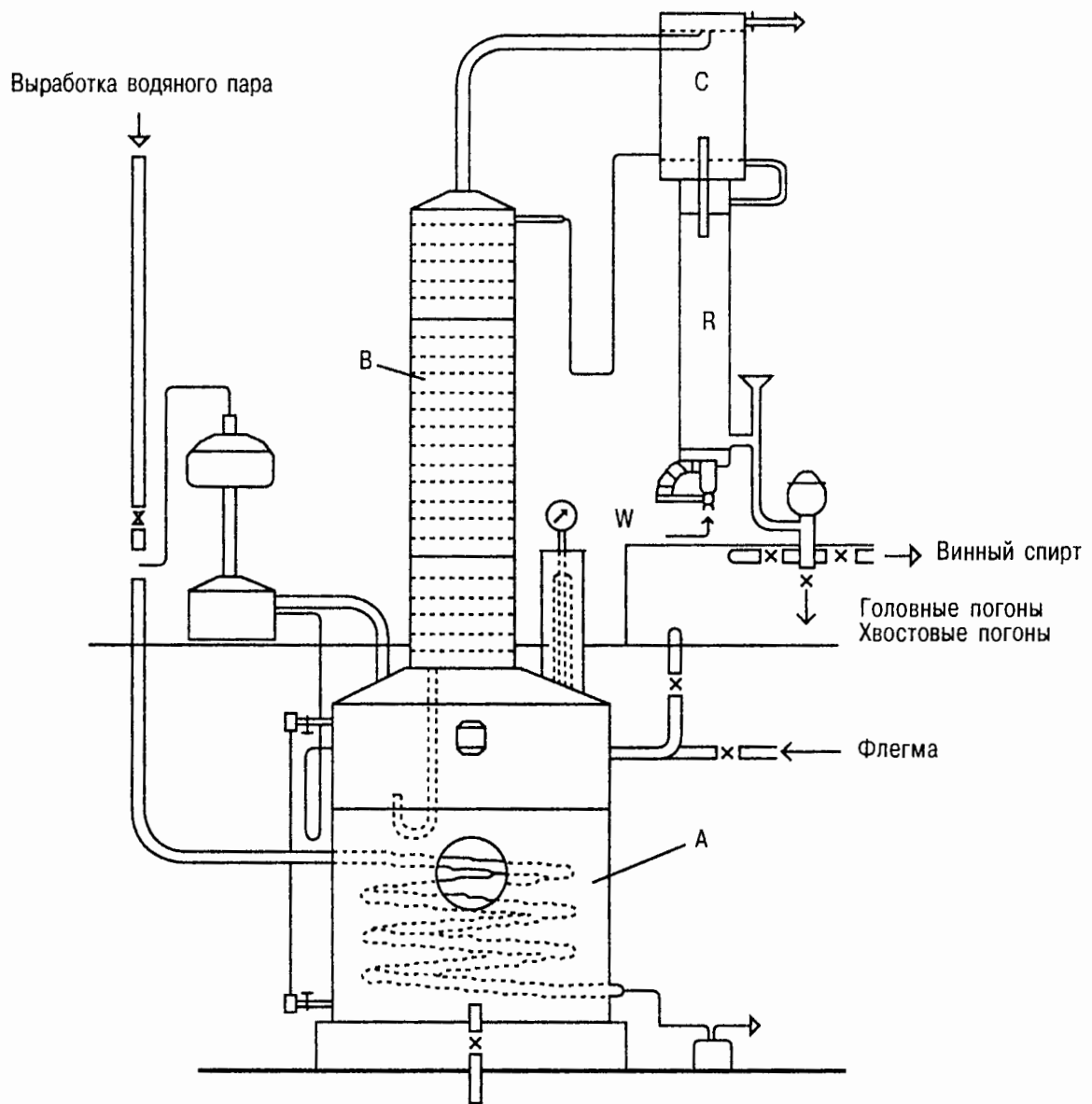


Рис. 10.16. Ректификатор периодического действия для приготовления винных спиртов или дистиллятов:

A — бойлер; B — дистилляционная колонна с 30 тарелками;
C — конденсирующее устройство; R — охладитель; W — вода

Роль технологии дистилляции

Содержание ЭК в вине или дистилляте (полученном по порционной или непрерывной технологии) приведено в табл. 10.8. При непрерывной технологии в охлажденном вине, вине в нагревателе и в смывах вина содержится мало ЭК. С другой стороны, его содержание очень велико во всех фракциях непрерывной перегонки. Присутствие ЭК в головных погонах из верхней части нагревателя означает, что его прекурсор очень летуч. Так как температура вина здесь ниже 85°C , этот ЭК не мог образоваться в результате повышения его летучести. Больше всего ЭК содержится в основной массе продукта, так как он не удаляется вместе с хвостовыми погонями, поскольку к моменту их удаления ЭК еще не образовался (он проявляется только через несколько часов после дистилляции [8]). В результате ЭК остается в основной части продукта, где он вступает в реакцию с этиловым спиртом.

Таблица 10.8

Содержание этилкарбамата, мкг/л, в зависимости от технологии дистилляции

Технология дистилляции	Охлажденное вино	Вино в нагревателе	Вино с водой	
	3	4	10	
Двухстадийная	Первый дистиллят (<i>brouillis</i>)	Головные погоны	Основная масса продукта	Второй дистиллят
	48	30	52	55
Непрерывная	Головные погоны	Основная масса продукта	Хвостовые погоны	
	293	446	283	

В случае использования двухстадийной дистилляции часть ЭК уже присутствует в первом дистилляте, называемом «бруйи». Эта часть удаляется с хвостовыми погонями, как и ЭК во втором дистилляте, который по технологии смешивается или с вином, или с первым дистиллятом. Кроме того, при дистилляции по шарантской технологии (в двухстадийном перегонном аппарате) при каждой загрузке аппарата его медные поверхности промываются и возможные прекурсоры ЭК удаляются [13]. При непрерывной технологии наблюдается то же явление: в течение нескольких часов после промывки дистилляционной колонны темп образования этилкарбамата невысок, затем он постепенно повышается и через 24 ч стабилизируется.

Считается, что соединения меди захватывают прекурсор этилкарбамата или даже предотвращают его высвобождение в случае, если он уже образовался. Тем не менее согласно [14], присутствие ионов меди повышает термостойкость циангидрина изобутанала (возможного прекурсора ЭК в зерновом дистилляте). Схожее явление наблюдается и при дистилляции вина по непрерывной технологии. Дефицит ионов меди из-за повышения вязкости во фракционирующей колонне не дает возможности этому промежуточному соединению стабилизироваться. Следует отметить, что изобутаналь является одним из основных (после этанала) альдегидов виноградного бренди [32].

Роль сорта винограда

Что касается разных типов белого вина, обычно используемых для дистилляции, в винных спиртах из винограда *22 A Vasco*, полученных по непрерывной технологии, содержится намного больше ЭК (табл. 10.9). Отличительной особенностью вина из винограда *22 A Vasco* является высокое содержание аминокислот, особенно аланина и этиламина (последний образуется во время яблочно-молочного брожения). Следовательно, вино из винограда *22 A Vasco* может обладать особыми свойствами, связанными с содержанием некоторых азотсодержащих соединений, способными выступать в качестве прекурсоров для образования ЭК.

Таблица 10.9

Содержание этилкарбамата в бренди, полученном по технологии непрерывной дистилляции из разных сортов винограда

Сорт винограда	<i>Ugni blanc</i>	<i>Folle blanche</i>	<i>22 A Baco</i>	<i>Colombard</i>
Содержание ЭК в спирте, мкг/л	183	145	392	185
Содержание азотсодержащих соединений в вине:				
Количество проб	5	3	9	—
Аминокислоты в сусле, мг/л	809	1120	1460	—
Аланин, мг/л	54	97	136	—
Этиламин, мг/л	0,58	0,63	2,04	—

Выявление прекурсоров этилкарбамата на примере вина из винограда 22 A Baco

Исследовать образование этилкарбамата в зависимости от присутствия соединений меди и условий освещенности можно с использованием лабораторного микроаппарата для дистилляции [3, 33].

Медь как катализатор

Содержание ЭК в течение 12 ч после дистилляции в присутствии меди (медной вставки) составляет 300 мкг/л, а в ее отсутствие содержание ЭК составляет лишь 50 мкг/л. Независимо от присутствия меди в условиях хорошей освещенности содержание ЭК быстро достигает тех же значений, что и в присутствии меди. Тем самым медь служит катализатором реакции образования ЭК, но это не значит, что ЭК в ее отсутствие образовываться не может (рис. 10.17).

Свет как катализатор

Как и в присутствии меди, на свету реакция образования ЭК ускоряется. В темноте эта реакция начинается с задержкой и в отсутствие меди протекает очень медленно, хотя и имеет место. Для оценки содержания ЭК в винном бренди, готовом к употреблению, не обязательно подвергать его воздействию света, так как никаких видимых изменений в содержании ЭК до сих пор зарегистрировано не было.

Синильная кислота как прекурсор этилкарбамата

Наиболее частым прекурсором ЭК в дистиллятах является синильная кислота. Известно, что она присутствует в бренди, приготовленном из косточковых фруктов [2, 25]. Амигдалин, содержащийся в ядрах косточек, образует бензойный альдегид и синильную кислоту, придающие напиткам характерные особенности. Синильная кислота присутствует в зерновых спиртах [14]. Содержание синильной кислоты можно измерить по специфической реакции Ламберта [11], проследив за изменением ее содержания и появлением ЭК в ходе хранения (эксперименты проводились с использованием лабораторного микроаппарата для дистилляции на дистилляте из винограда сорта *Baco*). Из полученных результатов можно предположить, что одним из прекурсоров ЭК в бренди из винограда *Baco* является синильная кислота. В реакциях по превращению синильной кислоты в ЭК [3] могут участвовать все карбонильные соединения, содержащиеся в винном бренди и необходимые для окисления синильной кислоты пероксидами, — в частности, диацетил, пентандион и метилглиоксаль [37].



Рис. 10.17. Изменение содержания этилкарбамата в дистилляте вина из винограда 22 А *Vaco* после дистилляции и пребывания на свету в течение 12 ч с последующим хранением на свету и в темноте

Применение ионообменных смол для уменьшения содержания этилкарбамата

Изучение различных технологических параметров показало, что двумя основными факторами, ответственными за образование ЭК в некоторых типах винного бренди, являются, с одной стороны, использование вина из винограда *Vaco*, а с другой — использование дистилляционных аппаратов непрерывного действия. Устранить эти факторы вряд ли возможно, да и нежелательно (по крайней мере, в ближайшее время). Как бы то ни было, после 2010 г. использование винограда *Vaco* должно быть прекращено.

Для удаления ЭК не особенно эффективны ни различные способы обработки сула, ни осветление вина, ни ранняя перегонка. Также неэффективны модификация дистилляционных аппаратов или способов дистилляции (например, регулирование температуры лишь змеевиками) — даже изменение крепости дистиллята или отвод головных и хвостовых погонных особых результатов не дают. То же можно сказать и об обработке бренди активированным углем, смолами или адсорбентами, однако ионообменные смолы могут оказаться полезными [7, 8]. Во-первых, на образование этилкарбамата влияют ионы меди, и если их удалить с помощью катионообменных смол, то меняется и конечное содержание ЭК в бренди. Во-вторых, считается, что в реакции образования ЭК участвуют синильная и изоциановая кислоты, и, если их связать с помощью анионообменных смол, это может дать положительный результат.

Поскольку предварительные эксперименты проводились в лабораторном масштабе с использованием микроаппарата для дистилляции непрерывного действия, тестирование было перенесено на спиртовой завод. Исследовалась смола, в течение 15 лет применявшаяся для обработки винного бренди (сильнощелочная анионообменная смола, допущенная к применению в пищевых продуктах, Е 561). 400 л винного бренди дистиллировалось через 2 л этой смолы в течение 19 ч. Анализ проб подтвердил результаты, полученные в лаборатории (табл. 10.10), так как содержание ЭК сократилось во всех пробах более чем на 99%. Новая пищевая смола (*ИМАС НР441*), используемая для очистки питьевой воды и одобренная органами здравоохранения разных стран, тестировалась в течение 5 циклов последовательного пропускания двух объемов слоя NaCl 1 М, 20 объемов слоя дистиллированной воды и едкого натра 1 М плюс одного финального цикла с использованием раствора уксусной кислоты. Была проведена серия экспериментов с данной смолой на бренди, выходящем из дистилляционного аппарата.

Таблица 10.10

Снижение содержания этилкарбамата при обработке винного бренди анионообменной смолой (измерения проводились через 7 дней после дистилляции и выдержки бутылок из прозрачного стекла на солнечном свету)

Продолжительность воздействия смолы, ч	Содержание ЭК в дистилляте, мкг/л	
	Контроль	В пробе
0	423	2
2	388	1
8	438	3
13	511	3
19	483	4

Существенное сокращение содержания ЭК в бренди, обработанного анионообменной смолой (табл. 10.11, 642 мкг/л для контрольного образца и 28 мкг/л для обработанного бренди), означает, что непосредственный прекурсор — это отрицательно заряженное соединение, скорее всего кислота. С другой стороны, удаление меди с помощью катионообменной смолы не повлияло заметным образом на содержание ЭК. Прохождение бренди через анионообменную смолу на выходе из дистилляционного аппарата позволяет снизить содержание ЭК более чем на 80% путем связывания его прекурсора кислотной природы. Один объем смолы позволяет обработать не менее 8000 объемов бренди. В любом случае содержание ЭК после обработки бренди смолой не превысило 50 мкг/л даже после 6 мес. хранения на свету. Если смола для обработки правильно подготовлена, она влияет только на содержание ЭК. Между контрольными образцами и обработанным бренди не наблюдается различий ни по вкусу, ни по химическому составу.

Таблица 10.11

Влияние вида смолы на снижение содержания этилкарбамата

Вид смолы	Содержание этилкарбамата, мкг/л	
	Контроль	В обработанном бренди
Анионообменная	642	28
Катионообменная	438	400

В винном бренди прекурсоры этилкарбамата выявлены еще не полностью. Они не являются ни природным этилкарбаматом вина, ни веществами, продуцируемыми пестицидами, и поэтому ими могут быть лишь синильная кислота или сходное с ней соединение. Из исследованных сортов винограда 22 *A Vasco* дает бренди, в котором ЭК в 2 раза больше, чем в бренди из других сортов. В винах из этого сорта винограда содержится намного больше некоторых азотных соединений (аланина, этилаланина), чем в других. Использование двухстадийной технологии дистилляции позволяет удалить ЭК, образовавшийся при получении первого дистиллята. Таким образом, конечное его содержание в бренди намного ниже, чем при использовании аппаратов непрерывного действия. Кроме того, при использовании шарантской технологии медные поверхности бойлера перед каждой загрузкой промываются, из-за чего образуется меньше ЭК, чем в случае применения непрерывной технологии. В дистиллятах образование ЭК начинается с катализации его прекурсоров ионами меди и светом. При необходимости

содержание ЭК можно снизить путем удаления его кислотных прекурсоров анионообменной смолой, помещаемой вблизи выпускного отверстия дистилляционного аппарата. В целом содержание ЭК в винном бренди относительно невелико и соответствует требованиям нормативных актов.

Заключение

Произведенные из виноградного сырья винные спирты — своего рода французское культурное наследие, и во Франции они занимают существенный сегмент рынка. Расширение наших знаний об их составе показывает, что традиционные винные спирты характеризуются абсолютно тем же составом, что и вина; ректификации подвергаются лишь самые тяжелые и полярные вещества (уксусная кислота, фенилэтанол, полиолы и т. д.). Основные дефекты можно устранить только с помощью дистилляционной колонны, но ценой удаления компонентов, повышающих качество спирта. Высококачественный винный спирт можно производить лишь из вин высокого качества, а для выпуска продукта наивысшего качества необходима дорогостоящая выдержка в дубовых бочках.

Выражение признательности

Автор очень признателен Межпрофессиональному комитету по производству арманьяка (*Bureau National Interprofessionnel de l'Armagnac*) за сотрудничество и финансовую поддержку (в форме контрактов на проведение НИР), а также студентам Института энологии П. Вайлдбольцу (*P. Wildbolz*), Ф. Жадо (*Ph. Jadeau*), М.-С. Сегур (*M.-C. Ségur*), С. Бьо (*S. Biau*), М.К. Бертшу (*M.K. Bertsch*), Р. Вандерлинде (*R. Vanderlinde*) и Е. Эрве (*E. Hervé*).

Литература

1. MBAA Technical Quarterly, 1991. Flavor Chemistry of Beer. Part II: Flavor and Threshold of 239 Aroma volatiles. Davis, 12(3), 118-121.
2. Adam, L., Postel, W. (1987). Gaschromatographische bestimmung von ethylcarbamate (urethan) in spirituosen. Die Branntweinwirtschaft I. Marzheft, 1987.
3. Baumann, U., Zimmerli, B. (1988). Beschleunigte ethylcarbamate bildung in spirituosen. Mitt Gebiete Lebensm Hyg 79, 175-185.
4. Bertrand, A. (1989a). Role of the continuous distillation process on the quality of Armagnac. In Distilled Beverage Flavour: Recent Developments, (eds) Piggott, J.R. and Paterson, A. Ellis Horwood, Chichester, UK, pp. 97-115.
5. Bertrand, A. (1989b). L'analyse chimique et sensorielle d'eaux-de-vie d'Armagnac. Conséquence de la technologie sur la qualité. In La Réglementation Communautaire des Eaux-de-vie et des Liqueurs, C.R. Symp. mt. (Vérone) Vol. 9. Bollettino del CIDEAO pp. 101-111.
6. Bertrand, A., Barros, P. (1988). Dosage du carbamate d'éthyle dans les vins et eaux-de-vie. Connaissance Vigne Vin, 22, 39-47.
7. Bertrand, A. and Ségur, M.-C. (1990). L'alambic armagnacais. In Les Eaux-de-vie Traditionnelles d'Origine Viticole, (ed.) Bertrand, A., Lavoisier Tech et doc, Paris, pp. 70-74.

ВИСКИ

Дж. Р. Пигготт, Д. М. Коннер,
(*J. R. Piggott, J. M. Conner*)

Введение

Шотландское виски является наиболее продаваемым спиртным напитком в мире, причем в 1993 г. в мировом объеме продаж 17, 12 и 6% соответственно занимали шотландское, американское и другие виды виски [37]. Виски представляет из себя спиртной напиток, полученный путем дистилляции из сброженных дрожжами злаковых культур и выдержанный в дубовых бочках. Существуют различные способы его производства, выбор которых осуществляется исходя из имеющихся сырья и оборудования, а также ограничений, накладываемых привычками потребления и нормативными актами отдельных стран. Присутствующие в настоящее время на рынке виды виски исторически происходят от напитков, привычных в тех или иных регионах, стандартизация качества которых постепенно осуществлялась местным законодательством. Определение виски по нормативным актам ЕС [26] достаточно широко: определяются исходное сырье (любая злаковая культура), расщепляющие крахмал ферменты, брожение, дистилляция до содержания спирта менее 94,8% об. (так, чтобы вкус и аромат определялись исходным сырьем), выдержка в деревянных бочках объемом не более 700 л в течение не менее трех лет и крепость продаваемого напитка не менее 40% об. Определение шотландского виски согласно нормативным актам Великобритании во многом сходно с определением ЕС и восходит к 1909 г. (см., например, [21]). По нему допускается использовать не только традиционный соложенный ячмень, но и другие злаковые культуры. Современное определение [74], по существу, тождественно определению ЕС и отличается от него лишь тем, что шотландское виски должно быть произведено в Шотландии, ферменты должны выделяться из солода и не допускается использование никаких добавок, кроме карамельного колера.

В других основных регионах производства виски действуют свои нормативные акты. Согласно определению виски в США [10], для его производства используется зерновой спирт крепостью не более 190 градусов крепости США (95% об./об.) с сохранением традиционных ароматических характеристик виски. В рамках данного определения заданы характеристики разных типов виски (по используемым злаковым культурам, степени дистилляции, продолжительности выдержки и типу бочек). Многие купажи составляются специально «под торговую марку» [7].

В отличие от американских, канадские нормативные акты по виски не столь жестки и ближе к подходу ЕС. И американские, и канадские нормативные акты допускают использование купажированных материалов (хереса, купажированных винных материалов и других спиртов) в разных соотношениях [7]. В японских нормативных актах

выделяются три типа купажированного виски в зависимости от содержания зернового виски, которые по-разному облагаются налогом (под зерновым виски здесь понимается продукт, произведенный из любого зернового сырья, включая соложенный ячмень). В результате многие японские виски содержат определенную долю импортного ячменного виски [7, 83].

В нормативных актах США и ЕС предусмотрены также характеристики зерновых спиртов или бренди, сходных с виски, но без выдержки. В некоторых европейских странах (например, в Польше) производятся сходные спиртные напитки, представляющие собой преимущественно водки с непродолжительным сроком выдержки, вкус и аромат которых формируется под действием экстрактов из древесины и других материалов. Такие продукты могут соответствовать требованиям, предъявляемым к виски, а могут и не соответствовать.

Сырье

Основными злаковыми культурами, используемыми в производстве виски, являются кукуруза, рожь, ячмень и пшеница [8]. Эти зерновые культуры традиционно служили основным источником крахмала (они удовлетворяют основному критерию по содержанию крахмала, табл. 11.1), позволяя добиваться максимального выхода продукта. В рамках такого отбора культур остальные характеристики определяются исходя из требований к качеству и выходу продукта.

Таблица 11.1

Состав основных злаковых культур, применяемых в производстве виски. По [8]

	Состав, %			
	Кукуруза	Рожь	Ячмень	Пшеница
Эндосперм	82	87	84	85
Зародыш	12	3	3	3
Отруби	6	10	13	12
Химический состав (по сухой массе):				
экстракт, не содержащий азота	69,2	70,9	66,6	69,6
крахмал	72	68	63–65	69
сахара	2,6	0	2-3	0
белок	8	12,6	12	13,2
растворимый азот, % от общего содержания	4,7	0	11	0
клетчатка	2	2,4	5,4	2,6
жир	3,9	1,7	1,9	1,9
зола	1,2	1,1	2	1,9

В США для производства виски чаще других злаков используется кукуруза (*Zea mays*), которая являлась основной культурой для производства шотландского зернового виски, но в Шотландии в последнее время ее заменяют европейской пшеницей (это объясняется проводимым ЕС ценовым регулированием сельского хозяйства [9]). Производство кукурузы в США составляет 40% ее общемирового производства, а в

Европе — лишь 5%. Американские производители спиртных напитков используют главным образом кукурузу зубовидную (*Zea mays indentata*).

Рожь (*Secale montanum*) в США и Канаде выращивают не в очень больших объемах — в основном она выращивается в Восточной Европе и на территории бывшего Советского Союза. В производстве виски рожь используют благодаря ее влиянию на формирование ароматических свойств (в ней содержится меньше крахмала, чем в кукурузе и пшенице). Иногда для производства виски используют ржаной солод.

Ячмень (*Hordeum polystichum*) в производстве виски используется главным образом в виде ячменного солода (благодаря его вкладу в формирование вкусо-ароматических свойств напитка). Здесь основным критерием качества является содержание ферментов (особенно для купажированного зернового виски), а не содержание крахмала (обычно не слишком высокое). Для дистилляции ячмень отбирают на основе его диастатической силы (ДС), являющейся мерой содержания α - и β -амилазы, а также сбраживаемого экстракта [6].

Основными производителями ячменя являются страны ЕС и государства бывшего СССР (в других странах производство ячменя составляет очень небольшую часть зерновых). Шотландское виски имеет ту особенность, что вкус и аромат солода, используемого для приготовления солодового виски, может быть дополнен ароматом торфяного дыма. Эта традиция берет свое начало в те времена, когда топливом для сушки солода служил торф. Сорта солода обычно различают по количеству фенольных соединений, достигающему до 50 ppm (частей на миллион) [6], но состав соединений, ответственных за формирование «торфяного» аромата, до сих пор неясен, хотя известно, что его появление можно спрогнозировать по содержанию фенолов [35, 88]. В качестве возможных предшественников торфяного аромата были предложены ряд азотистых соединений; кроме того, виски можно группировать по относительному содержанию в них пиразинов и пиридинов [61]. Наибольшее их соотношение обнаруживается в шотландских солодовых виски *Islay* (с сильным «торфяным» ароматом), а в виски *Speyside* и бурбоне — меньшее. Маловероятно, что на формирование вкуса и аромата непосредственно влияют пиридины, поскольку при значениях pH, свойственных выдержанному виски, они не летучи [22] (за исключением полости рта). Относительно недавно была выявлена проблема контаминации солода для шотландского виски нитрозамином из-за применения в печах сушилок природного газа [5, 50]. Эту проблему можно в какой-то степени разрешить, применяя специальным образом спроектированные горелки с пониженным образованием оксидов азота, сжигание серы для включения SO₂ в поток воздуха для сушки или применяя сушилки с косвенным обогревом. Сорта ячменя для производства виски подбирают по выходу экстракта и способности к сбраживанию, соответствующей выходу конечного продукта [80], а также по ферментативной активности солода для дистилляции зернового виски. Последнюю определяют для данных технологических условий, так как ферментативная активность в лабораторных и заводских условиях может быть разной [75].

В напитках, получаемых дистилляцией, следы этилкарбамата нежелательны, и для снижения его содержания необходимо предпринимать специальные меры [50]. Этилкарбамат образуется в результате этанолиза в присутствии меди окисированных летучих нитрилов [72], образующихся из их цианогенных прекурсоров, присутствующих в солоде [19]. Этилкарбамат может также образовываться при разложении ди-хлораминокислот, образующихся при реакции гипохлорита натрия с аминокислотами

[70, 71]. Содержание этилкарбамата следует контролировать, избегая по возможности использования гипохлорита натрия и проводя тщательную дистилляцию браги и слабоградусных спиртов [72]; следует также внимательно относиться к подбору сортов ячменя и режимам солодоращения в целях сокращения образования цианида водорода [18]. В настоящее время разрабатываются сорта ячменя, не содержащие цианогенного прекурсора (эпигетеродендрин) [79].

Пшеница (*Triticum vulgare*) в странах ЕС, в США и СНГ является основной злаковой культурой — ее валовый сбор примерно равен сбору кукурузы. Ее применяют для производства некоторых видов американского виски, а в производстве шотландского зернового виски она практически вытеснила кукурузу. С учетом вышесказанного на первое место выходят вопросы выхода и ценообразования, а вкусо-ароматические и другие характеристики отходят на задний план.

Измельчение, кипячение и затираание

Затираание — это процесс, при котором образуется сбраживаемый экстракт. В зависимости от использования соложенного или несоложенного сырья применяются две основные технологии. В первом случае затираание осуществляют аналогично приготовлению пивного сусла, когда для предупреждения «подгорания» в дистилляционном аппарате периодического действия необходим прозрачный, отфильтрованный экстракт. Во втором случае при современных непрерывных технологиях дистилляции в колонне стадия разделения становится ненужной, а сбраживание (и дистилляцию) обычно ведут в присутствии цельных зерен.

Солодовое виски

При затираании по периодической технологии (применяемом обычно на типичных для Шотландии небольших предприятиях) первой стадией является грубое измельчение зерна. Здесь важно, чтобы солод был хорошо измельчен, так как нормативными актами не допускается применение ферментов чуждого ячменю происхождения (экзогенных). В этом случае целью измельчения является достижение максимальной степени экстракции сбраживаемых сахаров. Слишком грубое измельчение приводит к уменьшению выхода экстракта, а слишком тонкое — к возникновению проблем при фильтрации затора.

Традиционный для дистилляции процесс затираания включает многоступенчатую экстракцию [86]. Партия солода загружается в заторный чан и заливается «первой» водой (4–4,5 т на 1 т солода) с температурой 64–68 °С. Эта вода сливается, после чего заливается «вторая» вода несколько более высокой температуры (1,5–2 т на 1 т солода), затем применяют «третью» и (иногда) «четвертую» воду (температура воды достигает 95 °С, а ее количество рассчитывают исходя из желаемой для сбраживания удельной массы). По другой технологии последние партии экстракта хранят для использования в следующем заторе. Для минимизации повреждений ферментов особое внимание необходимо уделять контролю температуры «первой» воды, так как крахмал расщепляется и в ходе затираания, и после него (в ферментере), в связи с чем повышенные температуры следует ограничивать. Это «вторичное осахаривание» крахмала ингибируется расщеплением остаточных ферментов солода (особенно α -амилазы), для

чего требуется обычно 8–12 ч. Для сокращения этого времени на многих предприятиях используют заторные фильтр-чаны, а чтобы ускорить их дренаж, у фильтр-чанов сужают дно и используют особую систему скребков. Применяют и другие системы получения прозрачного сусла с максимальным выходом экстракта за минимальное время [85, 86]. При увеличении скорости фильтрования существенно возрастает роль измельчения (в этом случае, как правило, требуется большая ее степень).

Зерновое виски

Для приготовления сбраживаемого сусла из несоложенного сырья необходимы иные методы. Периодическая технология, традиционно применяемая на шотландских предприятиях, является однонаправленной и может использоваться для переработки кукурузы, и пшеницы (рис. 11.1). Зерно может быть измельченным или цельным — затраты на измельчение необходимо сопоставить с экономией электроэнергии, достигаемой за счет ускорения кипячения измельченного зерна. Зерно загружают в автоклавы периодического действия (объем воды — 2,5 т на 1 т зерна), куда нагнетают пар (давление повышают до 200 кПа в течение 2 ч) [86]. Такое подвергнутое тепловой обработке зерно перекачивают в заторный чан, охлаждают до 62,5 °С и добавляют измельченный солод для достижения нужной степени осахаривания крахмала. Солод можно использовать высушенным или в проросшем виде («зеленым») с экономией необходимой для сушки энергии. Наиболее характерным свойством солода является высокая ферментативная активность, что позволяет сократить потребность в сырье в среднем на 10–15% (по сухой массе).

При использовании непрерывной технологии (рис. 11.2) кашлица из измельченных зерен смешивается с солодом (той его частью, которая необходима для осахаривания крахмала) и подвергается предварительному нагреву. На этой стадии часть крахмала расщепляется, а вязкость смеси снижается, что облегчает ее дальнейшую обработку. Затем следует стадия кипячения сусла при температуре около 165 °С, после чего его охлаждают до 60 °С, добавляют солод и ведут осахаривание. В конце сусло снова охлаждают и перекачивают на ферментацию.

В производстве шотландского виски традиционно в качестве несоложенного сырья применялась кукуруза, и переход на пшеницу сопровождался определенными трудностями, связанными с необходимостью удаления пентозанов, небольших зерен крахмала и белков [27, 53]. На общую экономичность такой технологии влияет поступление питательных веществ, зависящее от наличия клейковины.

Энергозатраты на стадию высокотемпературной тепловой обработки заставили искать способы проведения «холодной» обработки (см., например, [43]), но применение таких методов требует тонкого измельчения зерен, что также приводит к затратам энергии.

Брожение

Стадия брожения в производстве виски аналогична применяемой в производстве других спиртных напитков, причем в большинстве нормативных актов допускается использование лишь дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*.

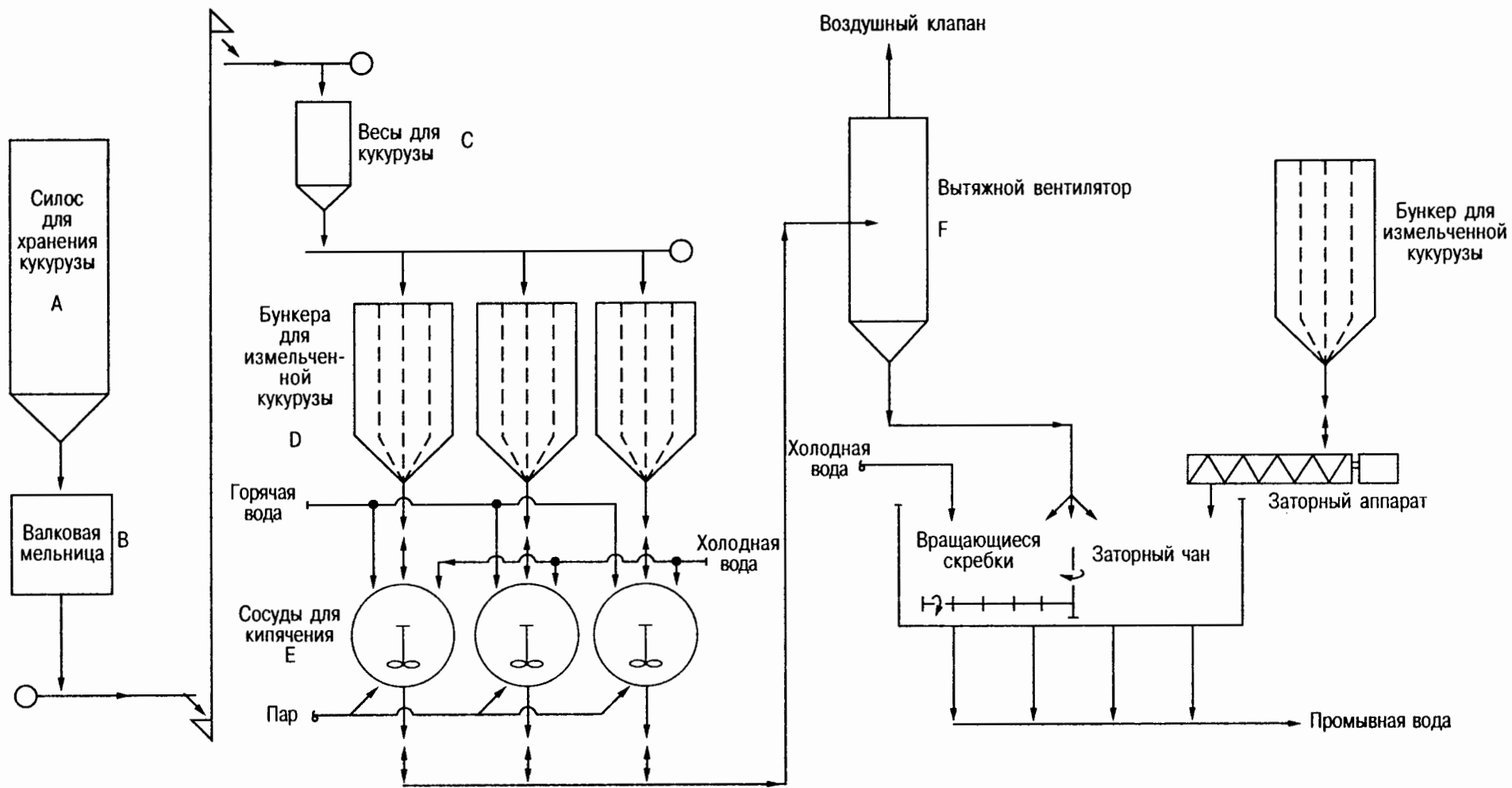


Рис. 11.1. Заторное оборудование для производства шотландского виски по периодической технологии. По [86]

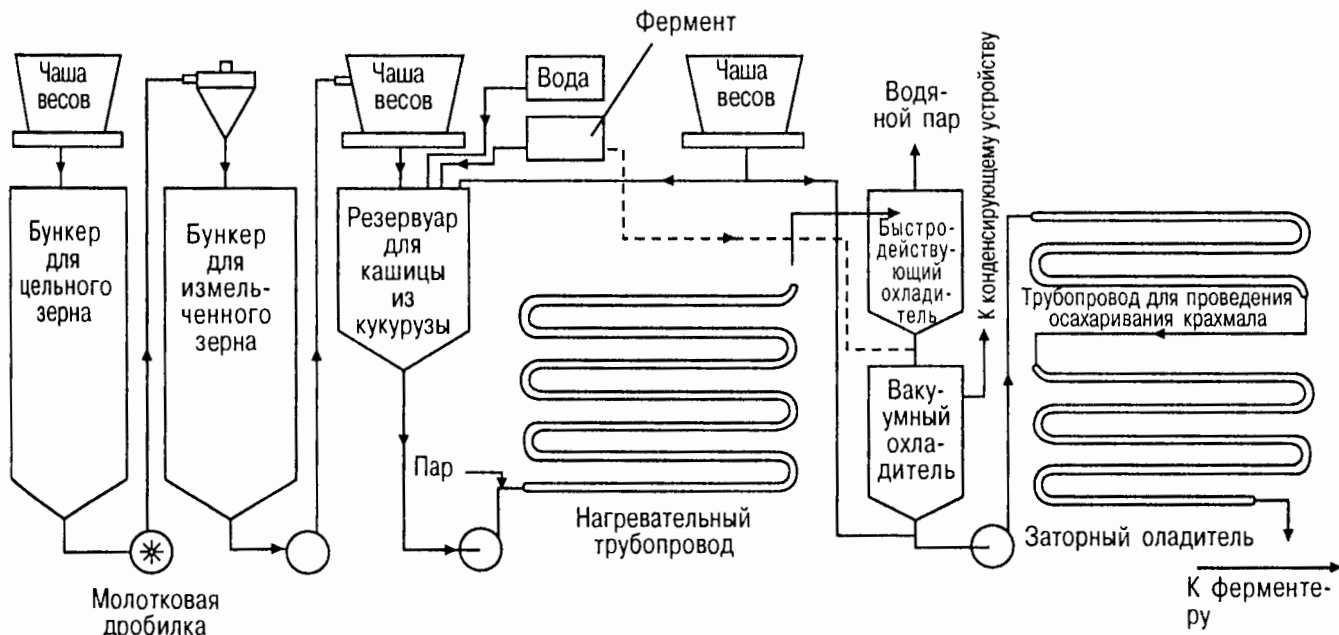


Рис. 11.2. Переработка кукурузы по непрерывной технологии для производства виски. По [76]

Так как солод и другие зерновые культуры могут быть контаминированы различными микроорганизмами (дрожжами и бактериями), брожение виски начинается с внесения в сусло известной культуры дрожжей (обычно определенного высокопродуктивного штамма, используемого для дистилляции) [81, 82]; о штаммах дрожжей см. [40]. Для обеспечения требуемого состава и вкусо-ароматических характеристик дистиллята дрожжи иногда могут подбирать специально (особенно это касается состава сложных эфиров) [44]. На продуктивность дрожжей влияют также способы их культивирования и условия хранения [47]. В некоторых случаях (особенно при производстве шотландского виски) для брожения могут использоваться пивоваренные дрожжи; считается, что они способствуют получению дистиллята с более подходящими вкусо-ароматическими характеристиками [40]. Выход продукта можно увеличить путем использования дрожжей, продуцирующих глюкоамилазу [39].

При небольших объемах производства ферментеры представляют собой традиционно изготавливаемые из дерева закрытые резервуары без средств контроля температуры. Поскольку собирать углекислый газ считается неэкономичным, его просто выводят в атмосферу. При больших же объемах производства (например, в случае использования непрерывной технологии) ферментеры изготавливают из нержавеющей стали. В них предусмотрены устройства охлаждения, а в некоторых случаях и устройства для сбора CO_2 . Обычно процесс брожения длится 40–48 ч — это намного меньше, чем при традиционном брожении. Ускоренное брожение может негативно сказаться на качестве спирта [30], а при избыточно длительном брожении лучше размножаются бактерии [23, 24] с соответствующим уменьшением выхода этилового спирта и риском ухудшения вкуса и аромата [4, 46]. Были выявлены бактерии *Lactobacillus*, *Leuconostoc* и *Pediococcus* [4, 64].

Дистилляция

В производстве виски используют две разные системы дистилляции: периодическую, обеспечивающую обычно двойную (иногда тройную) дистилляцию (эта система

используется для производства высокоароматизированных напитков, см. рис. 11.3), и непрерывная в колонне, которая применяется для производства менее ароматизированных напитков, обычно используемых в качестве основы для коктейлей.

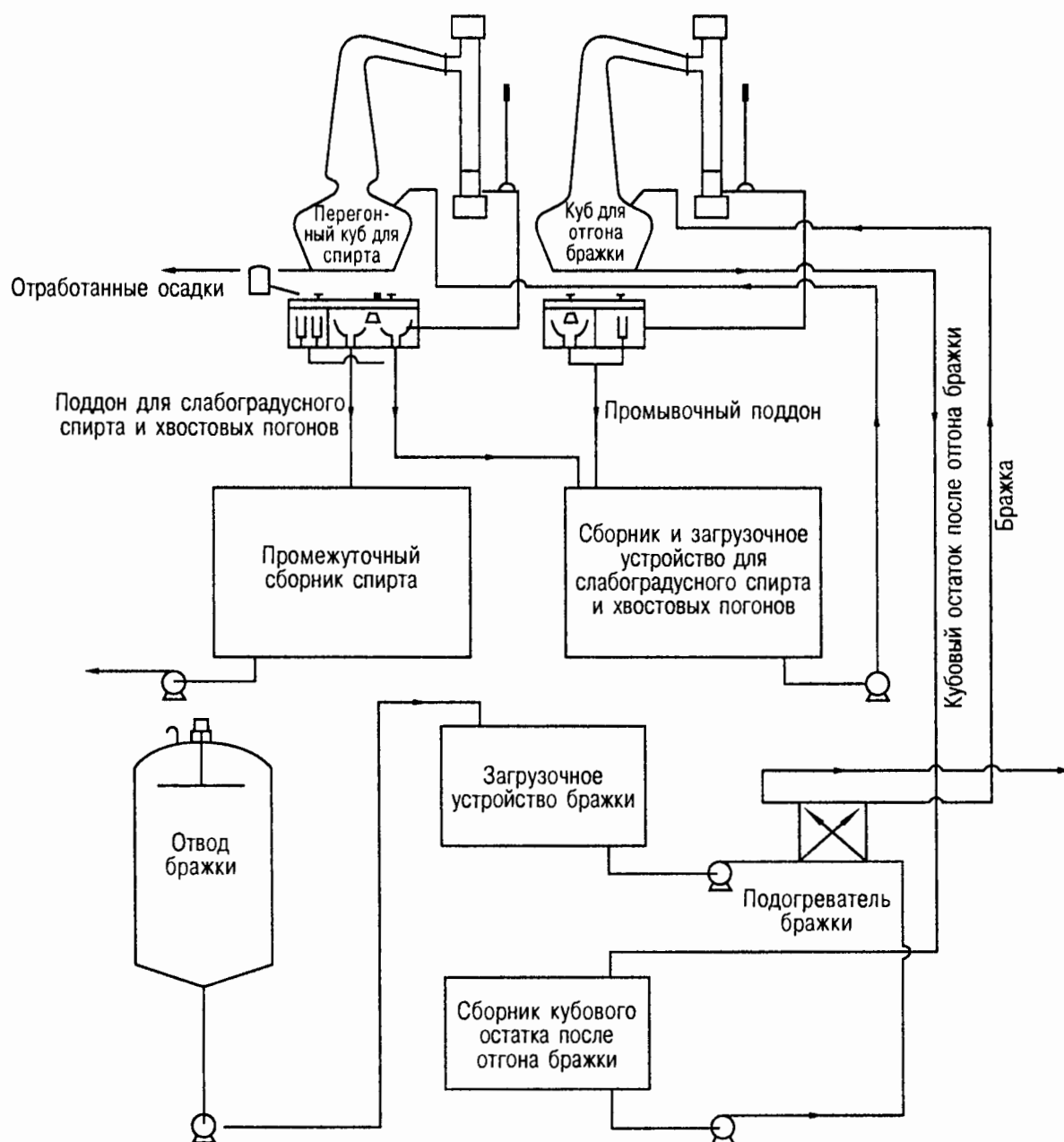


Рис. 11.3. Типовая технологическая схема дистилляции. По [49]

Дистилляция по периодической технологии

Для изготовления перегонных кубов традиционно использовалась медь — с ней легко работать, у нее хорошая теплопроводность, она износостойкая... Относительно недавно было обнаружено, что именно медь влияет на формирование вкусо-ароматических свойств, так как она способствует уменьшению содержания серосодержащих соединений, в частности, диметилди- и трисульфидов, образующихся из метионала бражки [64].

Перегонный куб состоит из трех основных частей: бака с предназначенной для дистилляции жидкостью, S-образного трубопровода («лебединой шеи») с трубой, ведущей к

конденсатору, и собственно конденсационного устройства (рис. 11.4); существуют различные модификации формы перегонного куба (см. рис. 11.5), но насколько они влияют на конечный продукт, точных данных нет. Вместе с тем ясно, что разные конструкции «лебединой шеи» и трубы, ведущей к конденсирующему устройству, влияют на вкусо-ароматические характеристики дистиллята, так как обуславливают различную степень дефлегмации. Специалисты в связи с этим обычно противятся замене старых перегонных кубов во избежание непредсказуемых последствий. Нагревание куба может производиться непосредственно (открытым пламенем) или косвенно (через паровую рубашку или змеевик). Первый куб (для отгона бражки) для предотвращения подгорания при нагреве открытым пламенем может быть оснащен мешалкой [49].

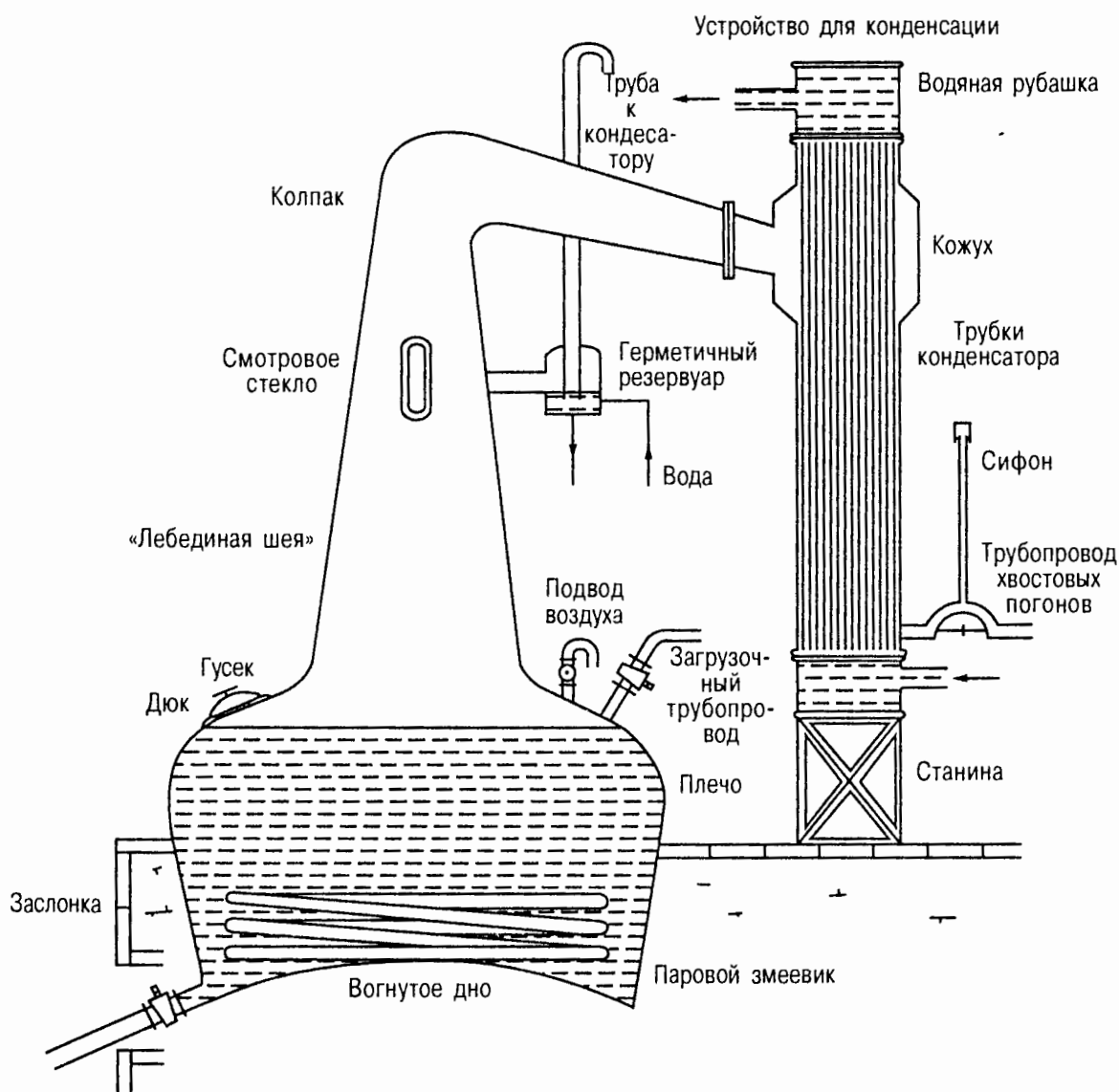


Рис. 11.4. Куб для отгона бражки. По [49]

В бражке обычно содержится около 8% об./об. этилового спирта, и при эффективной дистилляции удастся собрать практически весь этот спирт (то есть получить низкоградусный спирт, 21–23% об./об.). Второй перегонный куб (для спирта) работает аналогичным образом, за исключением того, что часть дистиллята (средняя фракция, или погон) отделяется как спирт.

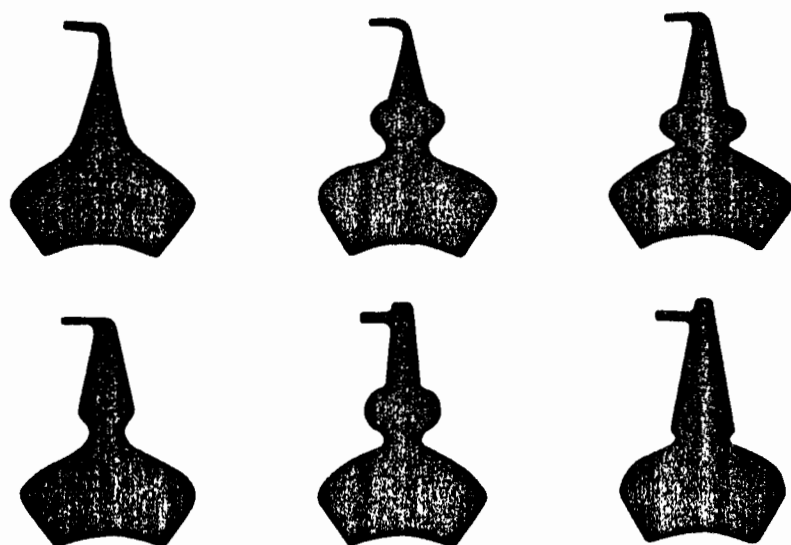


Рис. 11.5. Различные колпаки дистилляционных аппаратов. По [84]

Выбор границ погонов дистилляции (в начале и конце сбора спирта) очень важен для качества продукта и зависит от особенностей применяемой технологии и конкретного предприятия. После того как сбор спирта начинает сокращаться, дистилляция продолжается до окончания восстановления этилового спирта, хотя продолжать ее до окончания сбора всего спирта может оказаться экономически невыгодным. Головные и хвостовые погоны (начальные и конечные фракции) содержат нежелательно высокое количество летучих соединений, образующихся в ходе дистилляции, а также большое количество этилового спирта, в связи с чем их используют для вторичной дистилляции вместе со слабоградусным спиртом. Таким образом, в дистилляционный аппарат загружают смесь головных и хвостовых погонов, а также слабоградусный спирт (до 25–30% об./об.). Средний погон (фракция) собирается в виде спирта (с крепостью 65–75% об./об. в зависимости от конкретных условий). Использование в процессе вторичной дистилляции головных и хвостовых погонов существенно влияет на качество спирта, в связи с чем необходимо жестко выдерживать технологические режимы [49, 84]. Система дистилляции должна быть хорошо сбалансированной, и замена какого-либо оборудования или переход на другую технологию могут негативно отразиться на качестве конечного продукта.

Дистилляция по непрерывной технологии

Дистилляционные аппараты с ректификационной колонной применяются в производстве менее плотных спиртов, предназначенных для купажирования или (иногда) непосредственного потребления. Куб для непрерывной перегонки в производстве шотландского виски был впервые использован в 1827 г. и впоследствии доработан Э. Коффи в 1930 г. [48]. Эта конструкция известна как перегонный куб Коффи или «патентованный аппарат для дистилляции» [84]. Он состоит из двух расположенных рядом ректификационных колонн (рис. 11.6), хотя с функциональной точки зрения это одна колонна из двух секций, расположенных рядом во избежание превышения габаритной высоты. Бражку для предварительного нагрева пропускают через трубопровод, обвивающий вторую колонну (ректификатор), и подают сверху в первую колонну (бражную). Впрыск пара осуществляется снизу бражной колонны, и по мере

стока бражки вниз из нее отделяются летучие вещества и выводятся сверху. Этот водяной пар с летучими веществами затем поступает в основание колонны-ректификатора, где происходит разделение спирта и воды. Спиртовой продукт выводится в верхней части колонны. Сивушные масла (преимущественно изоамиловые спирты) выводятся в нижней части этой колонны, а головные и хвостовые погоны (сверху и снизу ректификационной колонны соответственно) поступают на верх бражной колонны.

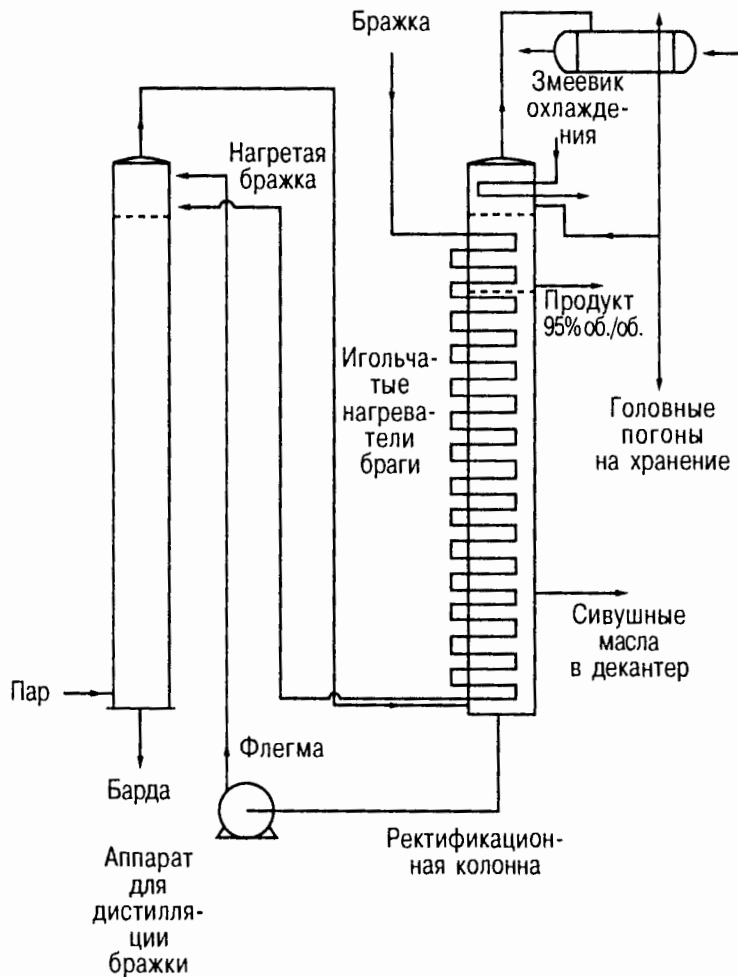


Рис. 11.6. Схема перегонного куба Коффи. По [54]

Хотя по форме дистилляционная колонна может быть прямоугольной (для облегчения традиционного монтажа из дерева и меди), в настоящее время ее обычно конструируют цилиндрической формы и изготавливают преимущественно из нержавеющей стали [84]. Некоторые детали по-прежнему делают медными — так, в верхней части бражной колонны может быть предусмотрена медная сетка [54]. Внутри колонны монтируют ряд пластин (тарелок) с отверстиями (изначально это были решетчатые или ситовые пластины, но такие тарелки могут быть и колпачковыми, позволяющими парам подниматься вверх). Тарелки соединены между собой спускными трубками, заканчивающимися уловителями на нижней тарелке (рис. 11.7). Отверстия в тарелках имеют размер около 12 мм, что позволяет парам беспрепятственно подниматься вверх, и в бражной колонне должны быть достаточно большими, чтобы не засоряться при наличии в бражке зерен. Спускные трубки по всей колонне располагаются со

смещением так, чтобы сливающаяся по ним жидкость задерживалась на каждой тарелке и подвергалась воздействию пара, проходящего через их отверстия. Уловители обеспечивают наличие слоя жидкости, не позволяющего парам проходить через спускные трубки.

В Северной Америке при производстве бурбона и аналогичных сильноароматизированных спиртных напитков применяют одну дистилляционную колонну, после которой используют куб для непрерывной технологии, так называемый удвоитель (рис. 11.8). Дистиллят из бражной колонны подается в этот удвоитель с крепостью около 62,5% об./об. и нагревается паровым змеевиком, после чего этот дистиллят приобретает крепость 67,5–70% об./об.) [54, 83].

Для производства менее ароматизированных спиртных напитков применяются многоколонные системы. В перегонном кубе Коффи получается зерновой спирт крепостью 94,5% об./об. с относительно сильным ароматом. Добавление к этой системе дополнительных колонн позволяет более экономично производить спирт высокой очистки (и крепости) для выпуска джина, водки или других ароматизированных спиртных напитков [76].

Схема пятиколонного дистилляционного аппарата для производства ректификованного спирта приведена на рис. 11.9, а различные примеры многоколонных систем подробно рассмотрены в [54]. Перед розливом в дубовые бочки для выдержки у полученного дистиллята обычно несколько снижают крепость. У шотландского виски крепость в момент розлива в бочки составляет от 58 до 70% об./об. этилового спирта, а в США крепость готового к выдержке виски должна быть не выше 62,5% об./об. [7]. От крепости готового к выдержке виски зависят содержание и состав соединений, экстрагируемых из древесины при выдержке (см. главу 9 и работу [3]).

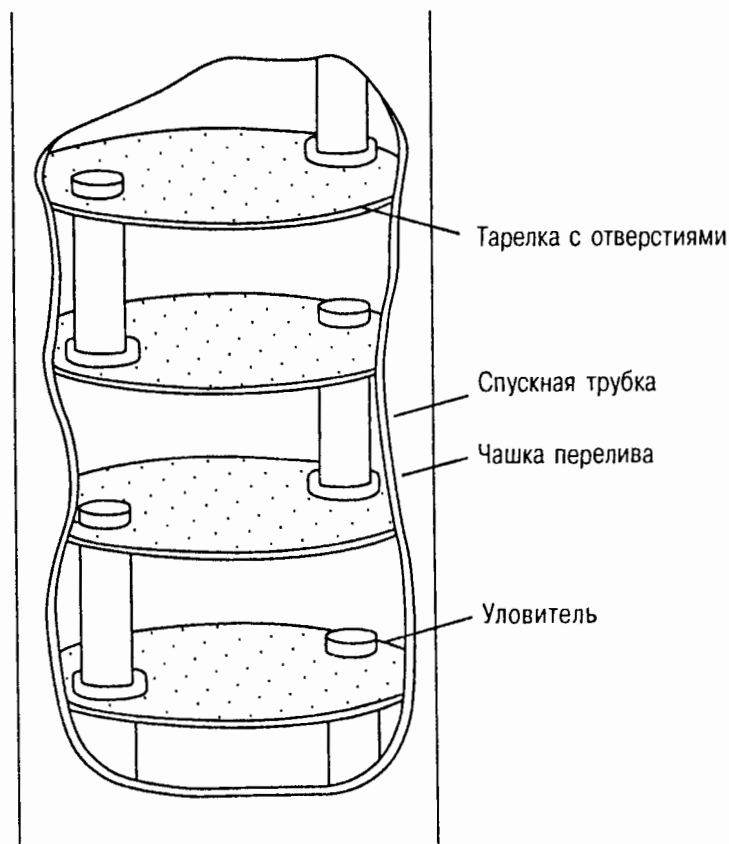


Рис. 11.7. Схема внутреннего устройства типовой колонны. По [54]

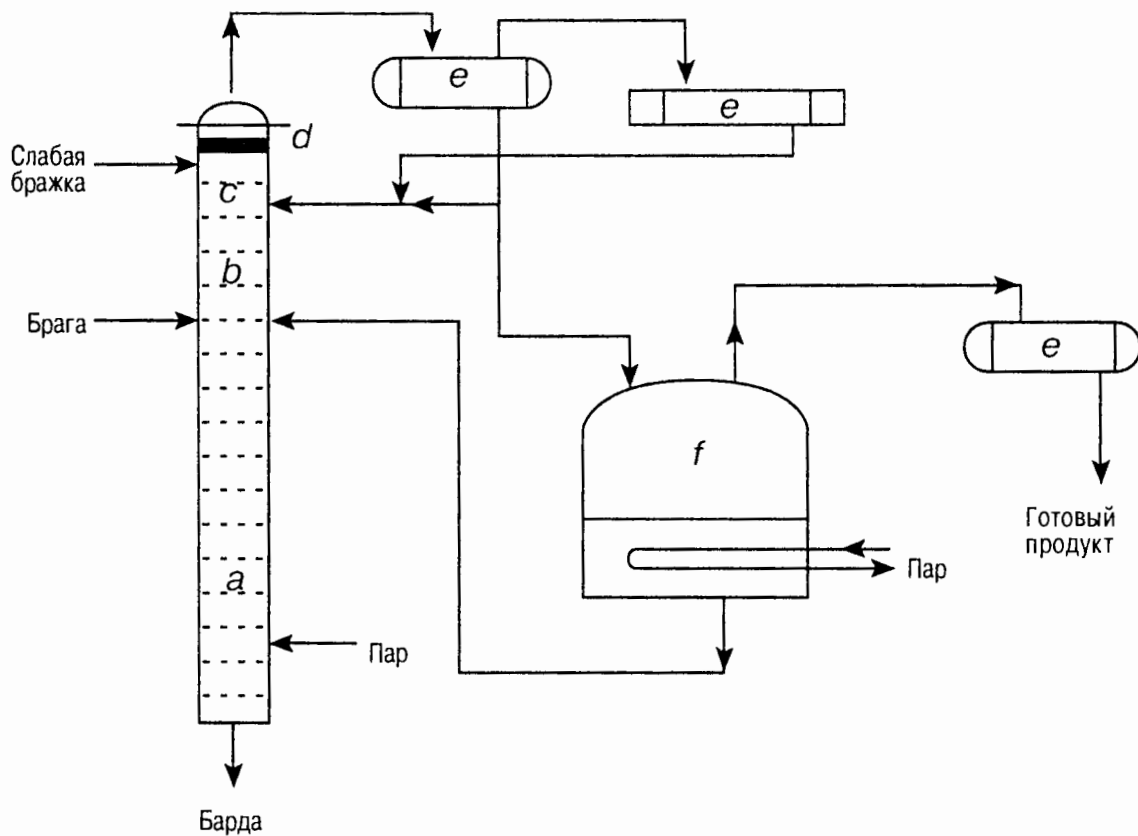


Рис. 11.8. Схема аппарата бражной колонны для производства бурбона с удвоителем. По [83].

а) секция отгонки легких фракций; б) задерживающие тарелки; с) секция ректификации; д) медная вставка; е) конденсирующие устройства; ф) удвоитель

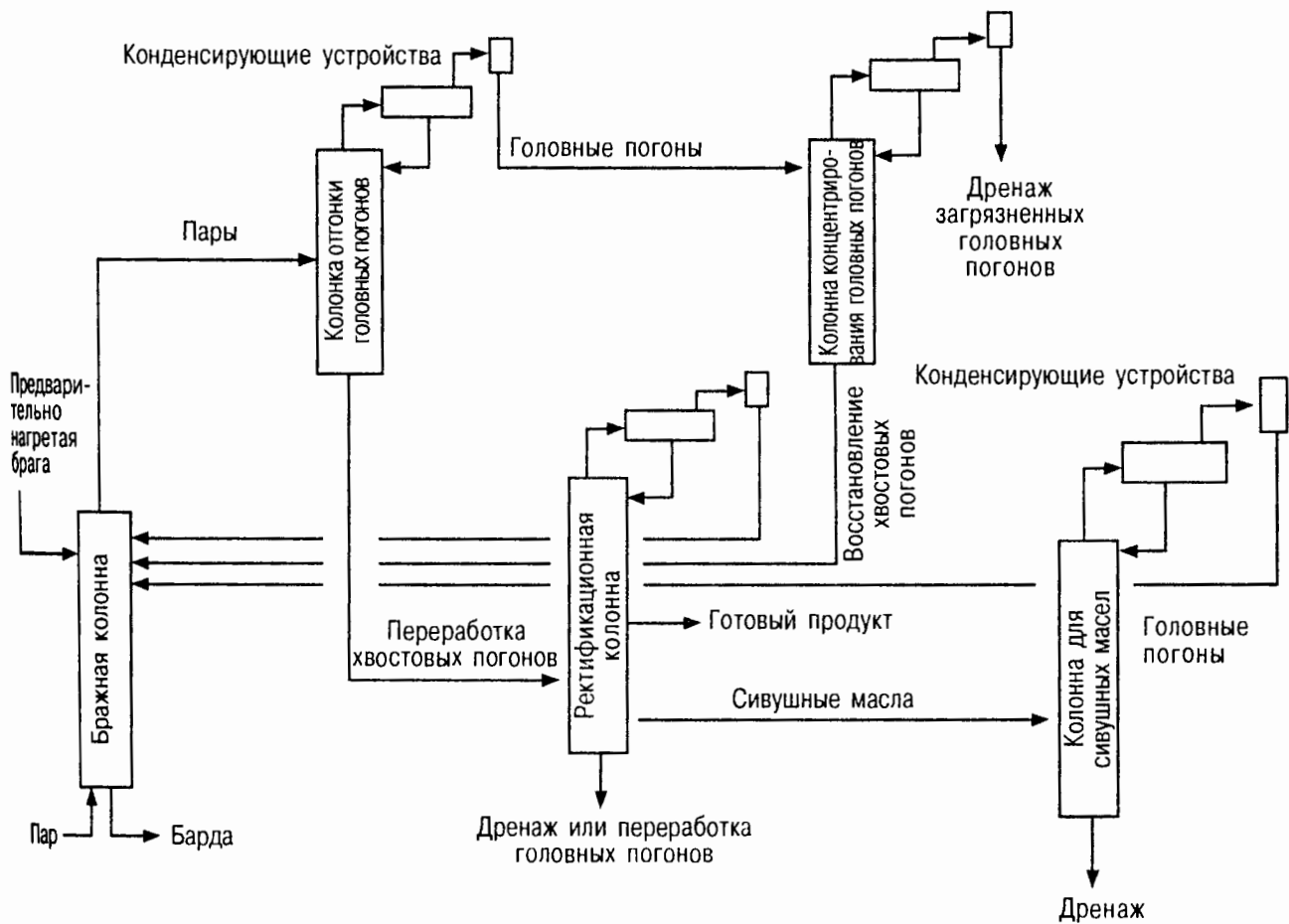


Рис. 11.9. Схема пятиколонного дистилляционного аппарата для производства ректифицированного спирта. По [85]

Побочные продукты

Двумя основными побочными продуктами при производстве виски являются дробина, используемая в качестве источника углеводов, и кубовый остаток после перегонки бражки (барда), которые могут образовываться как отдельно (при производстве шотландского солодового виски), так и вместе (при использовании в дистилляции цельных зерен). Эти побочные продукты обычно после сушки используют на корм скоту, но желательно рассчитать экономический эффект от их переработки с учетом энергозатрат [2]. Как уже упоминалось выше, углекислый газ можно выпускать в атмосферу, а можно собирать и подвергать компрессии. К другим побочным продуктам относятся сивушные масла, которые можно продавать, кубовый остаток после второй перегонки и головные погонны после дистилляции в колонне — отходы, которые перед удалением иногда приходится обрабатывать на месте.

Выдержка

Выдержка — важная стадия формирования аромата виски. Виски сразу после перегонки характеризуется, как правило, неприемлемыми органолептическими свойствами, и для их улучшения проводится его выдержка в дубовых бочках. В ходе выдержки дубовая бочка — это не просто резервуар для хранения напитка; дистиллят в ней в результате контакта с древесиной претерпевает существенные изменения. Несмотря на то что уже описано множество реакций, на данный момент нет полного понимания химических и физических процессов, протекающих при выдержке [51], наилучшим способом оценки степени выдержки остается органолептический.

Чтобы определить степень зрелости спиртного напитка, необходимо учитывать традиции его производства и предполагаемые товарные характеристики того или иного вида виски. Если американский бурбон и виды ржаного виски выдерживаются в новых дубовых бочках, то выдержка шотландского, ирландского и канадского виски осуществляется в дубовых бочках, ранее использовавшихся для выдержки бурбона или хереса [7]. Соответственно, если даже при выдержке шотландского солодового виски в новых дубовых бочках был получен хорошо выдержанный продукт, он не обязательно будет являться настоящим шотландским виски [14].

Согласно нормативным актам минимальный срок выдержки виски во многих странах составляет 3 года. Если на этикетке бутылки срок выдержки указан, то он является минимальным для всего производимого виски, включая зерновое виски для купажирования. Для некоторых сортов американского виски нормативными актами установлен срок выдержки в 2 года.

Современная практика

С химической точки зрения для получения той или иной концентрации летучих соединений определяющим является процесс дистилляции, а выдержка в бочках влияет на содержание в выдержанном виски нелетучих соединений. Некоторые летучие соединения при выдержке претерпевают существенные изменения, которые во многом связаны с типом используемых бочек [58]. При выдержке в зависимости от типа бочки значительно меняются цвет, значение рН, общее содержание сухих веществ, кислот,

сложных эфиров и сахаров [73], причем на вкус и аромат конечного продукта влияет сочетание всех вышеперечисленных компонентов.

Бочки изготавливают из особых пород дуба. Древесина должна не только обладать плотной структурой, позволяющей сделать прочную и долговечную емкость, но и быть источником соответствующих вкусо-ароматических соединений, придающих напитку необходимые органолептические свойства. На практике бочки для выдержки виски изготавливают из древесины либо американского белого дуба (*Quercus alba*), либо европейского (*Quercus petraea* или *robur*).

Типы бочек

В США приняты жесткие нормативные акты относительно крепости выдержанного виски, продолжительности выдержки и типов бочек. Стандартная бочка имеет вместимость 190 л и изготавливается из высушенного американского белого дуба. К американскому белому дубу в бондарном ремесле относят не менее 10 его ботанических разновидностей, прежде всего *Quercus alba* [57]. Новые высушенные бочки по нормативным актам могут использоваться для выдержки бурбона, ржаного, пшеничного, солодового виски и виски из ржаного солода. Кукурузное виски может выдерживаться как в новых, так и в бывших в употреблении бочках, при этом новые бочки должны быть обожженными. Менее плотное виски и зерновые спирты, включая ректифицированные, выдерживают в бочках, уже использовавшихся для выдержки [7].

Производители виски в других странах используют два основных типа бочек. К первому типу относятся бочки, приобретаемые у испанских производителей хереса. Эти бочки, как правило, большие (вместимостью 500 л) и называются «бутами»; реже используются «хогсхеды» (254 л) и «пуншоны» (326–558 л). Производители хереса в Испании используют для изготовления бочек древесину как американского, так и испанского дуба (в основном *Quercus petraea* и *robur*). Американский дуб используется в бочках для выдержки хереса *fino* и *amontillado* [69], а испанский — в бочках для выдержки хереса *oloroso*, и так называемые хересовые бочки могут быть изготовлены как из американского, так и из испанского дуба. Эти бочки производят в Испании и поставляют в Америку пустыми (по договоренности с конкретным предприятием, определяющим, какой именно нужен тип бочек, из какого сорта дуба и для какого напитка, какой продолжительности должна быть выдержка и можно ли использовать эти бочки для брожения).

Ко второму типу бочек относят хогсхеды и стандартные американские бочки (вместимостью 191 л). И те и другие изготавливают методом бочарной клепки, причем перед использованием для выдержки виски в них не менее 4 лет выдерживают бурбон. Стандартные американские бочки транспортируют в вертикальном положении и используют необработанными. Их вместимость может быть увеличена до вместимости хогсхедов путем вставки новых клепок и замены днищ и крышек.

Органолептические свойства виски существенно зависят от выдержки в бочках того или иного типа, в связи с чем для получения желаемого аромата и производства нужного ассортимента виски специалисты предприятий подбирают типы бочек или используют различные их сочетания. Бочки для выдержки шотландского, ирландского и канадского виски могут быть любыми — бывшими в употреблении и отремонтированными, лишь бы они были надежными и долговечными, или, иначе, способными обеспечить получение органолептических свойств виски в экономически оправданные

сроки. Когда срок их эксплуатации подходит к концу, его продлевают путем обжига внутренней поверхности бочек, хотя такая технология восстанавливает лишь часть потенциально экстрагируемых из древесины компонентов, и напиток, выдержанный в них, будет отличаться от аналогичного продукта, выдержка которого велась в новых или вторично заполненных бочках. Следовательно, в местах выдержки виски большинство бочек будут повторно наполненными (причем число таких наполнений и ремонтных работ остается неизвестным) и, соответственно, с разным влиянием на выдерживаемое виски. На практике поэтому для получения виски желаемого качества производится купажирование виски разного «возраста», выдержанного в разных типах бочек [57].

Хранение

Традиционно виски выдерживают в каменных одно- или многоэтажных помещениях, расположенных недалеко от завода-производителя. Полы нижних этажей таких хранилищ засыпали шламом, а перекрытия были деревянными. Бочки размещали друг на друга в два-три яруса с прокладками между ними. С увеличением объемов производства спиртных напитков, требующих выдержки, потребовались более просторные помещения, и в результате появились крупные централизованные многоэтажные хранилища. Стены таких хранилищ были кирпичными, а крыши герметизировались алюминием. Внутри размещались металлические стеллажи с деревянными направляющими, на которых можно было хранить бочки в 12 ярусов (в зависимости от размеров бочек). С недавних пор в таких хранилищах предусматривают отдельные помещения со стеллажами, где бочки хранятся на паллетах ярусами по 6 бочек, что позволяет транспортировать их автопогрузчиком. По сравнению с традиционными хранилищами микроклимат в современных хранилищах совершенно другой. На верхних ярусах воздух суше, а температура менее стабильна. На нижних ярусах температура более стабильна, а воздух более влажный. Одноярусные хранилища отличаются высокой влажностью колебаниями температуры [57]. Во время выдержки древесина бочки пропускает наружу пары спирта и воды, а внутрь — воздух (кислород). Потери некоторого количества спирта за счет испарения неизбежны (их называют «долей ангелов», то есть «забираемыми ангелами»), причем объем таких потерь зависит от микроклимата в хранилище [68]. При наличии в хранилище климат-контроля можно определить значения температуры и влажности, влияющие на относительные показатели потерь этилового спирта и воды, — чем выше температура, тем больше их испарение. На потери спирта и воды влияет и относительная влажность: при высокой влажности испаряется больше этилового спирта, и крепость продукта снижается, а при низкой влажности преимущественно испаряется вода, и крепость напитка возрастает [57].

Потери из-за испарения во время выдержки зависят и от географического положения хранилища. В США относительно жаркий и сухой климат способствует преимущественному испарению воды по сравнению с этиловым спиртом, из-за чего продукт в ходе выдержки становится более крепким [66]. В Шотландии же прохладный и влажный климат способствует преимущественному испарению спирта, что снижает крепость продукта. Считается, что высококачественное виски получается в хранилищах, расположенных на склонах, где на первых ярусах формируется очень влажный микроклимат.

В условиях регулируемой газовой среды хранилищ на содержание нелетучих соединений существенно влияют температура, тип бочки для выдержки и, в меньшей

степени, относительная влажность [57]. В американских многоярусных хранилищах различные значения температуры на верхних, средних и нижних ярусах приводят к разному содержанию летучих и нелетучих соединений в напитках. На самом теплом (верхнем) ярусе все характерные для выдержки физические и химические процессы протекают быстрее, причем определить оптимальную температуру для получения продукта требуемого качества до сих пор не удалось [66].

Изменение органолептических свойств виски

В ходе выдержки вкусо-ароматические характеристики продукта должны существенно улучшиться. Этот эффект достигается благодаря приобретению напитком «зрелости» в результате контакта с древесиной и потере резкости и «незрелости», присущих свежему дистилляту [11, 67]. Под «зрелыми» ароматами, развивающимися в ходе выдержки, подразумевают ванильный, пряный, цветочный, древесный и мягкий ароматы. К «грубым», «незрелым» ароматам относят кислый, травянистый, масляный и сернистый запахи, хотя здесь важно учитывать различия в терминологии [11]. Степень и скорость изменений органолептических свойств при выдержке зависят от типа бочек [50]. Было показано [14], что обработка углем усиливает интенсивность таких «зрелых» характеристик, как «мягкость», «ванильность» и «сладость», и снижает интенсивность «незрелых» («резкость», «кислотность» и «маслянистость»), и наоборот, применение уже использовавшихся бочек снижает интенсивность характеристик «зрелости» и увеличивает интенсивность «незрелых» свойств [50].

Химические изменения

При выдержке происходят различные реакции, которые можно разделить на: а) экстрагирование соединений из древесины, б) реакции соединений, присутствующих в дистилляте, и в) изменения в растворе, влияющие на высвобождение ароматических соединений.

Экстрагирование соединений из древесины

В древесине бочек многие соединения не присутствуют в свободном виде и образуются в результате расщепления макромолекул древесных волокон (лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы). Из древесины также экстрагируются полимерные соединения, которые, в свою очередь, в спиртовом растворе могут расщепляться [52].

Дубовая древесина состоит на 45% из целлюлозы, на 15% — из гемицеллюлозы, на 30% — из лигнина и на 10% — из экстрагируемых фракций (эфирных масел, летучих и нелетучих кислот, сахаров, стеринов, дубильных веществ, красителей и неорганических соединений) [51]. Природа этих экстрагируемых фракций оказывает основное влияние на выдерживаемый напиток, а их состав зависит от вида использованной древесины, от ее предварительной обработки и от того, сколько раз бочка уже использовалась для выдержки напитков.

В целом из древесины европейского дуба экстрагируется больше таннинов и меньше — лактонов и скополетина, чем из американского [31, 65], но лишь этим невозможно объяснить различия органолептических свойств виски при выдержке в тех или иных бочках. Такие различия связаны с древесиной бочек лишь частично — на них влияют и различные технологии изготовления бочек. В Европе бочарные заготовки

обычно подвергают воздушной сушке со слабым обжигом, а в США их обычно обжигают в печи и подвергают обработке углем [77].

Столь распространенный в США обжиг бочек является одной из причин специфического аромата бурбона. При разложении внутренней поверхности бочек под воздействием теплоты образуется слой «активного» углерода и существенно возрастает высвобождение из древесины дуба лактонов, красящих и фенольных экстрактов [44, 66], что способствует образованию из полисахаридов дерева мальтола и 2-гидрокси-3-метил-2-циклопентенона [52] и разложению соединений типа *транс*-2-ноненал, *транс*-2-октенал и 1-октен-3-он, придающих напитку аромат просмоленной древесины [12]. Главным фактором увеличения содержания фенольного экстракта является разложение лигнина до ароматических соединений — ванилина, сиреневого, хвойного и горчичного альдегидов [52, 66]. В ходе выдержки эти соединения экстрагируются спиртом, и под действием окисления и гидролиза происходит дальнейшее разложение лигнина. Для выдержки бурбона обожженные бочки обычно используют лишь один раз, и в дальнейшем они служат для выдержки других типов виски. При многократном использовании бочек содержание экстракта с каждым разом снижается [66, 73]. Со снижением содержания экстракта сокращается и развитие таких присущих выдержанным напиткам свойств, как «мягкость», «ванильность» и «сладость», а также уменьшается степень подавления «невыдержанных» свойств — «мыльности», «маслянистости» и «сернистости» [60]. Естественно, наступает момент, когда бочка исчерпывает свои возможности по улучшению органолептических свойств напитка и ее признают «исчерпавшей ресурс» [58].

Еще одним параметром, влияющим на ход выдержки, является отношение площади внутренней поверхности бочки к ее объему. Вместимость бочек колеблется от 558 л («пуншоны») до 190 л (стандартные американские бочки). Чем меньше бочка, тем больше у нее отношение площади внутренней поверхности к объему, в связи с чем экстракция соединений из древесины происходит быстрее, но при этом быстрее испаряются этиловый спирт и вода. Если сравнить бочки из одной и той же древесины и одинаковой «истории», то в меньших по объему бочках степень экстракции древесных компонентов будет выше, и выдержка виски требует меньше времени [58].

Реакции соединений, присутствующих в дистилляте

Изменения в свойствах дистиллята в ходе выдержки могут быть вызваны потерей или подавлением ароматических соединений вследствие испарения соединений с низкой точкой кипения через древесину, адсорбции их к поверхности бочки или химической реакции, приводящей к уменьшению содержания в виски летучих соединений, или к изменению его органолептических свойств.

Испарение летучих соединений через древесину бочки происходит в течение всего времени выдержки. В эксперименте с виски испарение ацетальдегида составило 32% от его общего содержания, изоамиловых спиртов — 5%, а этилгексаноата и уксусной кислоты — 1% [33]. Считается, что испарение является основной причиной потери диметилсульфида [28] и дигидро-2-метил-3(2Н)-тиофена [51]. Скорость испарения зависит от толщины стенок бочки, воздушных потоков вблизи бочек, относительной влажности и температуры в помещении для выдержки.

К химическим реакциям, влияющим на изменение содержания компонентов в дистилляте, относятся реакции окисления и ацетилирования. Примерами первых

является образование из этилового спирта ацетальдегида и уксусной кислоты [66], а также образование диметилсульфоксида из диметилсульфида [28]. Реакции окисления при выдержке усиливаются в присутствии древесных экстрактов, особенно вицинальных гидроксифенолов, которые наряду со следовыми количествами меди из дистилляционного аппарата действуют как катализаторы [57].

Для большинства альдегидов наступает баланс ацеталей с ацетальдегидами, который важен для формирования аромата, поскольку альдегиды зачастую придают продукту кислый и острый запах, а ацетали — приятный фруктовый аромат. На баланс между свободными альдегидами, гемиацеталами и ацеталами влияет значение pH, концентрация этилового спирта [56] и частично тип бочки. Образование ацеталей важно также для удаления из дистиллята акролеина (вещества со слезоточивыми свойствами) [38].

Реакции происходят и между компонентами древесины и дистиллята. Обычно это реакции этерификации, но теоретически они могут включать также реакции окисления и ацетилирования. В ходе выдержки вследствие этерификации свободных кислот этиловым спиртом увеличивается концентрация эфиров. Во многом это происходит из-за образования этилацетата из уксусной кислоты в результате ее экстракции из древесины бочки или окисления этилового спирта [66]. Считается также, что при выдержке могут происходить и реакции трансэтерификации, которые при наличии избытка этилового спирта способствуют образованию этиловых эфиров. Известно также, что экстрагируемые из древесины бочки сиреневая и ванилиновая ароматические кислоты способствуют образованию этиловых эфиров [52].

Высвобождение ароматических соединений вследствие изменений в растворе

Несмотря на многочисленные описанные выше реакции, концентрации многих летучих соединений при выдержке существенно не меняются [58], однако изменения значения pH, зависящие от типа бочки, влияют на ионизацию слабых щелочей и, следовательно, на их летучесть [22]. Снижение значения pH больше всего влияет на пиридины (из-за их значений pK_a^*) и существенно уменьшает их роль в аромате виски.

Виски состоит в основном из этилового спирта и воды, и соединения, участвующие в формировании аромата, присутствуют в них в очень небольших количествах. В ходе исследований было показано, что этиловый спирт и вода при разных их соотношениях не образуют однородной смеси [20] — лишь при небольших концентрациях этилового спирта (менее 17%) он при соединении с водой равномерно диспергируется. При большей концентрации молекулы этилового спирта собираются в своего рода кластеры, снижающие гидрофобную гидратацию вплоть до превращения раствора в микроэмульсию. Такая агрегация молекул этилового спирта повышает растворимость гидрофобных ароматических соединений, что, в свою очередь, влияет на их высвобождение в свободное пространство над напитком [16].

В последнее время было обнаружено, что выдержка спиртных напитков в деревянных бочках способствует физико-химическим изменениям в жидкости, которые можно выявить методами дифференциальной сканирующей калориметрии [52], лазерными технологиями измерения дифракционного рассеяния света [1] и масс-спектрометрического анализа кластеров в жидкости [29]. На основании этих исследований удалось

* Константа диссоциации органических кислот. — *Примеч. ред.*

выявить в спиртных напитках, выдерживаемых в деревянных бочках, большую неоднородность структуры и увеличение содержания крупных полимерных молекул гидратов этилового спирта. Было показано, что экстракты древесины влияют на агрегацию молекул этилового спирта, повышая растворимость ароматических соединений и, соответственно, снижая их высвобождение в свободное пространство над напитком [17]. В присутствии крупных агрегатов молекул этилового спирта такие изменения неизбежны и влияют на растворимость ароматических соединений. Такие же изменения проявляются при температуре окружающей среды и температуре в полости рта, в связи с чем высвобождение молекул ароматических соединений при обонянии и потреблении напитка меняется. Следовательно, выдержка напитка в деревянных бочках сказывается на высвобождении определенных соединений из дистиллята в стекле и в полости рта, меняя восприятие аромата и вкус выдержанного виски.

Купажирование

Цель купажирования — получить продукт с постоянными свойствами и характерными вкусом и ароматом [41]. Обычно купажирование подразумевает смешивание менее плотного спирта с несколькими более плотными в широком диапазоне пропорций. «Менее плотные» спиртные напитки — это напитки с высокой концентрацией этилового спирта, полученные дистилляцией в колонне по непрерывной технологии. К ним относят шотландское зерновое виски и некоторые типы американского светлого виски, а также зерновые спирты. «Более плотные» виски — это продукты дистилляции как по периодической, так и по непрерывной технологии, но с меньшим содержанием этилового спирта [7].

Природа и состав купажа определяются традициями и нормативными актами отдельных стран, хотя собственно процесс купажирования универсален. Допущенные к купажированию типы виски поступают в цех купажирования и переливаются из бочек в нужных пропорциях в пассивированные стальные лотки, по которым виски поступают в смесительные резервуары для перемешивания механическими месильными органами и сжатым воздухом. Когда смесь готова, для понижения крепости перед розливом в бутылки в нее добавляют воду. В данном процессе бывают некоторые изменения — например, в Шотландии после купажирования проводят еще и выдержку, а в Канаде дистилляты могут смешивать вообще до выдержки (проводить так называемое предварительное купажирование).

Для производства шотландского виски «менее плотные» спирты поставляют около 10 предприятий, расположенных в центральной зоне страны, тогда как «более плотные» поставляются примерно со 100 предприятий, расположенных преимущественно в горной местности и на островах. Купажи, как правило, на 60–70% состоят из зернового виски и до 50 сортов солодового виски. Рецептúra купажа, как правило, очень сложна и составляется так, чтобы избежать влияния изменений качества или недоступности одного из компонентов на общее качество купажа. Разнообразие купажей достигается за счет включения новых видов виски, которые поставляются после выдержки на предприятиях-изготовителях до «возраста», требуемого для купажирования.

В США, где предприятий по дистилляции спирта гораздо меньше и где не принята торговля между конкурентами, компоненты купажа производятся на очень небольшом

числе предприятий. Для повышения разнообразия компонентов купажа можно использовать разные зерновые культуры, условия брожения, параметры дистилляции, продолжительность выдержки и разные деревянные бочки. К более плотным спиртным напиткам относят бурбон, ржаное, пшеничное, солодовое виски, виски из ржаного солода и кукурузное виски; к менее плотным — светлое виски и зерновые спирты. Для купажирования допускается использование других компонентов до 2,5% об., включая херес и купажированные виноматериалы.

В Ирландии, Японии и Канаде при купажировании сталкиваются с теми же проблемами, что и в США. — там так же мало предприятий, осуществляющих дистилляцию, и при купажировании применяются разные смеси зерновых культур, условия брожения, параметры дистилляции, продолжительность выдержки и различные деревянные бочки. В канадском купажированном виски может содержаться до 9,09% «ароматизаторов» (в пересчете на объем чистого спирта), хотя на практике их содержание гораздо меньше. В японском купажированном виски зачастую используют импортное солодовое виски, что позволяет разнообразить рецептуру купажа.

Фильтрация

Большую часть виски во избежание образования мути перед розливом в бутылки фильтруют. В ходе выдержки крепость виски доводят до 50–70% об., но розлив осуществляют при крепости 40–45% об. У более плотных выдержанных видов виски и у виски, выдержанных до более высокой крепости, это может привести к образованию мути, так как высокомолекулярные жиры и сложные эфиры, а также растворимые в спирте лигнины в воде растворимы хуже, чем в этиловом спирте. Эту проблему решают с помощью холодного фильтрования, при котором виски охлаждают (до температур $-10...+10$ °С) и выдерживают некоторое время, пока проблемные соединения не удалятся из раствора благодаря их физическому разделению и поглощению фильтром [7].

У шотландского виски долговременная стабильность зависит от содержания в нем этиллаурата, пальмитата и пальмитолеата (при крепости розлива в бутылки). В купажированных видах виски содержание этих сложных эфиров находится в пределах 12–18 мг/л, и риск их осаждения очень невелик (что происходит только в чрезвычайно неблагоприятных условиях). Более низкие концентрации этих соединений обеспечивают практически полную невозможность образования мути в любых условиях, а более высокие — повышают риск образования «холодной мути» [13]. Холодное фильтрование солодового виски при температурах $+2...-2$ °С приводит к существенному снижению концентраций средне- и длинноцепочечных этиловых эфиров, спиртов и кислот. Вместе с тем химический анализ воздушного зазора над напитком до и после фильтрования не выявляет каких-либо существенных различий. Средне- и длинноцепочечные соединения более растворимы в этиловом спирте, чем в воде, и при разбавлении дистиллята водой образуют насыщенные растворы. При холодном фильтровании их избыток в спирте устраняется без какого-либо влияния на их содержание в воздушном зазоре [62]. При более жестких мерах могут иметь место изменения аромата, связанные с потерей вместе с мутью вкусо-ароматических соединений или с полным удалением длинноцепочечных сложных эфиров. Следовательно, для обеспечения баланса между стабильностью мути и вкусо-ароматическими факторами необходимо более тщательно подбирать параметры технологического процесса.

Обычно в этих целях применяют пластинчатые или рамные фильтры с заранее изготовленными целлюлозными или диамитовыми вкладышами. Размер частиц, задерживаемых данными фильтрами, составляет 5–7 мкм. Рабочие параметры зависят от объема партии продукта, его природы и требуемой степени фильтрации. В целом можно утверждать, что при повышении крепости напитка при розливе и при использовании новых деревянных бочек необходимая площадь фильтра на единицу объема продукта возрастает.

Анализ сырья и готового продукта

Основными показателями качества виски являются аромат, вкус и внешний вид. Для достижения максимального выхода и качества готового продукта необходимо проводить соответствующие анализы исходного сырья и технологических процессов, позволяющие убедиться, что они соответствуют предъявляемым требованиям.

Органолептическая оценка

Виски традиционно оценивали специалисты по купажированию, имеющие многолетний опыт и профессиональную подготовку. Опытный специалист знает, какими вкусоароматическими свойствами может обладать данный дистиллят, какие свойства желательны для готового продукта и как они могут быть достигнуты в ходе выдержки. Кроме того, в задачу такого специалиста входят определение возможных недостатков и отклонений в процессе выдержки, а также определение той оптимальной точки, когда виски становится пригодным для купажирования. При органолептической оценке применяются особые таблицы описания вкусоароматических свойств, но профессиональное мастерство дегустатора опирается прежде всего на умение сравнивать образцы между собой и с эталоном. Каждая проба оценивается по степени ее сходства с параметрами ожидаемого или приемлемого продукта.

Оценка сырья

Зерновое сырье

Стоимость сырья составляет около двух третей затрат на производство солодового или зернового виски. В производстве шотландского виски торговля солодом и зерновыми строится в основном на базе анализов, проводимых по «Рекомендуемым методам анализа» [36].

Несоложеное зерновое сырье для дистилляции подвергается несложным анализам на содержание влаги, азота, на удельную массу, после чего проводится ситовый анализ. Сырье можно также изучить с точки зрения потенциального выхода спирта, определяемого по содержанию крахмала или по результатам лабораторного пробного брожения.

Солод для дистилляции изучают, прежде всего, на предмет его диастатической активности. Содержание α - и β -амилазы определяется путем измерения декстринизирующих комплексов и диастатической силы методами, описанными в [36]. Солод для производства солодового виски анализируют по содержанию экстракта в горячей воде. Прогнозируемый выход спирта в литрах на 1 т солода можно рассчитать по содержанию экстракта в горячей воде с учетом различной сбраживаемости экстрактов на основе пробного лабораторного брожения [25]. Для оценки вероятного выхода спирта важно

также содержание в солоде общего и растворимого азота. В характеристики солода включают также степень его модификации, измеряемую фриабилитетом и выражаемую процентами неповрежденных и ломаных зерен. Для оценки потенциального влияния на качество виски содержания летучих фенольных соединений, SO_2 и нитрозодиметиламина могут применяться отдельные анализы [32].

Дрожжи

Для проверки качества дрожжей проводят стандартные тесты на жизнеспособность дрожжей и общее содержание КОЕ. Лабораторное опытное брожение может проводиться силами производителей дрожжей или специалистов спиртоперегонных предприятий.

Вода

Анализ воды в целях анализа постоянства ее качества должны включать микробиологические и химические анализы. Химический анализ заключается в определении жесткости воды, содержания железа и аммиачного азота. Это особенно важно для сокращения применения в производстве воды, большое содержание железа в которой или избыточная жесткость может привести к обесцвечению спирта. Микробиологическим анализам подвергают используемую в системах охлаждения воду на наличие в ней водорослей или других взвесей, способных засорять конденсирующие устройства [32].

Затирание и брожение

Оптимальные параметры затирания определяют на основе лабораторных исследований, экспериментов по дистилляции или тех и других. Наиболее важными параметрами являются температура и значение pH. Степень измельчения солода проверяется методами ситового анализа. Ареометрические измерения плотности не могут полностью отразить ход затирания, в связи с чем измеряют другие показатели, в частности, содержание аминного азота, значение pH, вязкость суслу, состав сахаров и остаточного крахмала, а также ферментативную активность [32].

На любом спиртоперегонном заводе за ходом брожения следят по уменьшению удельной массы. К другим методам мониторинга относятся анализ pH, общего содержания кислот и вращения плоскости поляризации [23]. Для измерения эффективности брожения важны точные измерения содержания спирта в барде и бражке, а на предприятиях, работающих с солодом, — потерь спирта при дистилляции. Содержание спирта определяется с использованием ареометров, пикнометров, денсиметров и методами газовой хроматографии, хотя результаты, полученные методом ГХ, зачастую не признаются представителями акцизных ведомств. Образцы с большим содержанием растворимых сухих веществ, способные исказить результаты непосредственного измерения содержания спирта, перед проведением анализа должны дистиллироваться [83]. Для количественного анализа моно- и олигосахаридов, оставшихся после брожения, можно применять экспресс-методы на основе жидкостной хроматографии [34].

Дистилляция

Измерение содержания спирта в дистилляционных аппаратах периодического действия в целях определения момента разделения погонов производится ареометрами,

калиброванными на процентное содержание спирта при 20 °С, и термометрами. Эффективное восстановление этилового спирта в патентованных дистилляционных аппаратах достигается в том случае, если он не уходит с брагой и сивушными маслами. Если содержание спирта в браге еще можно определить с помощью встроенных в линию датчиков, то сивушные масла требуют монтажа отдельных устройств для мониторинга методами определения плотности или газовой хроматографии.

Контроль качества произведенного виски основывается, прежде всего, на органолептической оценке дегустационной комиссией (состоящей не менее чем из 4–5 членов) [32]. Иных способов гарантии качества спиртного напитка не существует. На некоторых предприятиях для измерения содержания отдельных компонентов применяют онлайн-методы газовой хроматографии, позволяющие оперативно получать информацию о возможных колебаниях качества спирта. Для определения состава спиртного напитка до, в ходе и после выдержки широко применяется газовая хроматография «офф-лайн». Пример типичного анализа свежего дистиллята из шотландского солода приведен в табл. 11.2.

Таблица 11.2

Состав свежего дистиллята для производства виски, г/100 л спирта. По [49]

Количество периодов	4	4	4
Засыпь	12	14	16
Крепость, % об./об.	63,5	71,5	69,5
Ацетальдегид	3,2	3,8	6,8
Этилацетат	23,7	25,5	27,0
Диэтилацеталь	1,7	1,2	2,2
Метанол	5,1	4,6	5,3
Пропанол	40,8	42,7	41,9
Изобутанол	79,8	80,8	80,5
Амиловый спирт (оптически активный)	47,7	44,7	49,5
Изоамиловый спирт	142,5	145,5	142,5
Общее содержание высших спиртов	331,1	313,7	314,4
Этиллактат	4,7	2,5	4,1
Этилоктаноат	1,6	1,9	1,7
Фурфурал	3,3	3,9	4,2
Этилдеcanoат	5,7	5,6	4,5
β-фенетилацетат	5,7	7,5	5,8
Этиллаурат	2,1	2,6	2,1
β-фенилэтиловый спирт	3,8	0,6	0,6
Этилмиристат	0,6	1,1	0,6
Этилпальмитат	2,7	3,3	2,6
Этилпальмитолеат	1,5	1,9	1,4

Выдержка

Традиционные методы выдержки основываются на органолептических оценках, спектрофотометрии при длине волны 430 или 525 нм и определении содержания растворимых сухих веществ, общего содержания фенолов и редуцированных сахаров. Для измерения содержания сахаров, фуранов и продуктов расщепления лигнина (например, ванилина) могут применяться методы жидкостной хроматографии [83]. Пример анализа соединений, экстрагированных из древесины, в шотландском солодовом виски приведен в табл. 11.3.

Таблица 11.3

Поглощательная способность и концентрации нелетучих соединений, полученные методом жидкостной хроматографии высокого разрешения (HPLC) в шотландском виски, выдержанном в трех типах дубовых бочек 36 мес., при содержании этилового спирта 53,4 и 67,5% об./об. По [60]

	Содержание этилового спирта 67,5% об., мг/л			Содержание этилового спирта 53,4 % об., мг/л		
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	1 ^a	2 ^a	3 ^a
Общее содержание фенолов ^b	0,11	0,08	0,07	0,11	0,08	0,07
Сложные эфиры галоила ^b	12	8	7	11	9	7
Галловая кислота	2,9	3,4	3,2	2,5	3,2	2,6
A ₅₂₀ (× 10 ⁻²) ^c	29	24	23	28	19	22
Ванилин	3,1	1,6	1,6	1,8	1,3	0,9
Сиреневый альдегид	8,0	3,7	3,0	8,8	3,0	2,6
Ванилиновая кислота	2,0	1,0	0,9	1,1	0,9	0,9
Сиреневая кислота	2,3	1,2	1,4	1,4	1,1	1,2
Кумаровая кислота	0,1	Не выявлено	Не выявлено	0,06	Не выявлено	Не выявлено
Феруленовая кислота	0,08	0,01	Не опред.	0,03	Не опред.	Не опред.
Эллаговые таннины ^d	3,7	1,1	0,7	1,8	0,4	0,4
Хвойный альдегид ^e	4,0	0,7	0,7	3,0	0,7	0,7
Горчичный альдегид ^e	4,9	1,0	0,7	4,0	1,0	0,7
Эллаговая кислота ^d	0,6	Не выявлено	Не выявлено	0,6	Не выявлено	Не выявлено

^a Выдержка в бочках: 1 — предварительно использованных для выдержки бурбона; 2 — тип 1, но затем использованных для выдержки шотландского солодового виски; 3 — бочки, использованные много раз с низким потенциалом для последующей выдержки.

^b В пересчете на галловую кислоту.

^c Поглощение света (A) при длине волны 520 нм.

^d Оценка по реакции на галловую кислоту.

^e Оценка по реакции на феруленовую кислоту.

Литература

1. Aishima T., Matsushita, K., Nishikawa, K. (1992). Measurements of brandy ageing using O¹⁷ NMR and small angle X-ray scattering. In *Élaboration et Connaissance des Spiritueux: Recherche de la Qualité, Tradition et Innovation*, pp. 473–478. Edited by R. Cantagrel. Paris: Lavoisier-Tec & Doc.
2. Alsaker, J. (1989). By-products. In *The Science and Technology of Whiskies*, pp. 360–394. Edited by J.R. Piggott, R. Sharp, & R.E.B. Duncan. Harlow, UK: Longman Scientific and Technical.
3. Baldwin, S., Andreasen, A.A. (1974). Congener development in Bourbon whisky matured at various proofs for twelve years. *JAOAC* 57(4), 940–950.
4. Barbour, E.A., Priest, E. G. (1988). Some effects of Lactobacillus contamination in Scotch whisky fermentations. *J Inst Brew* 94, 89–92.
5. Bathgate, G.N., Cook, R. (1989). Malting of barley for Scotch whiskies. In *The Science and Technology of Whiskies*, pp. 19–63. Edited by J.R. Piggott, R. Sharp & R.E.B. Duncan. Harlow, UK: Longman Scientific and Technical.

12

РОМ

Дэнис А. Никол (*Denis A. Nicol*)

Введение

Слово «ром» вызывает в воображении залитые солнцем пляжи Карибского моря с растущими пальмами, отражающимися в глубоких морских водах, которые ограничены архипелагом коралловых островов, простирающимся дугой от Ямайки и Кубы до Тринидада и Тобаго и затем до Демерары в Гайане (северо-восточной оконечности Южной Америки). На этих семнадцати группах островов производят более 220 видов рома — как простой перегонки в дистилляционном аппарате или колонне, так и ароматизированные (в результате купажирования продуктов более чем 50 предприятий).

Ром производят и в других частях света, где климатические условия позволяют выращивать сахарный тростник и имеются сахарные заводы, расположенные неподалеку от его плантаций. Настоящая глава построена на данных, собранных на Карибах, где автор приобрел большой опыт в области дистилляции традиционного рома.

История рома

Первые сведения о двух спиртных напитках из сахарного тростника связаны с полуостровом Индостан. В написанных около 2000 лет до н. э. священных индийских ведических текстах («Ведах») говорится о спиртном напитке из тростникового сока под названием *sidhu* и напитке из мелассы *gaudi*. В Древней Индии готовили также спиртной напиток под названием *soma* [2]*: «Напиток вознес меня, как порывистый ветер, как несущиеся быстроногие кони, запряженные в колесницу» (Ригведа).

Сохранились сведения, что воины Александра Македонского для восстановления своих сил высасывали из тростника сок. Известно также, что сахарный тростник выращивали в Китае уже начиная со II века, а к III веку его стали выращивать по всему миру — на Мадейре, Кипре, в Сицилии, в Испании... На островах Вест-Индии эту культуру стали выращивать только в конце средних веков. В 1493 г. Христофор Колумб завез сахарный тростник на Карибские острова.

Через некоторое время в странах Карибского бассейна из сладких отходов переработки сахара стали производить дистиллированные спиртные напитки. Современный

* Напиток, в индийской традиции известный как «саома» или «шаома», а в иранской — как «хаома», изготавливался на основе растения эфедры, в состав которого входит эфедрин. Саома традиционно считается напитком зороастрийских жрецов и в древности использовался в основном во время религиозных обрядов. — *Примеч. ред.*

ром впервые стали производить в начальный период колонизации островов Вест-Индии на Барбадосе и в Санто-Доминго в XVII в.

В Демераре, на территории которой находится нынешняя Гайана, перегонкой рома начали заниматься с 1670 г., а возможно, и раньше (например, в книге «Искусство дистилляции» (*Art of Distillation*) Джона Френча, впервые изданной в 1651 г., то есть на 19 лет раньше, отмечается начало его производства в Демераре). Примерно в то же время в продаже появился напиток из сахарного тростника под названием «тафия» (*tafia*) [2], который был продуктом грубой перегонки.

Изначально для производства рома использовались перегонные кубы. Чтобы получить пригодный для потребления спиртной напиток, дистилляты необходимо было подвергать перегонке несколько раз. Даже в те далекие времена качество продуктов и их безопасность для здоровья имели весьма немаловажное значение.

К XVIII в. тростниковый спиртной напиток стали называть «ромом», а основными поставщиками этого напитка в Европу (особенно в Великобританию) стали Барбадос, Ямайка, Виргинские острова и Санто-Доминго. К 1753 г. Ямайка заслужила репутацию производителя великолепного рома, и в 1876 г. это было подтверждено на выставке в Филадельфии, где ямайский ром был признан «непревзойденным». В поисках золота и легендарной страны «Эльдорадо» испанцы колонизировали Южную и Центральную Америку, но несколько позже, когда европейские державы (Великобритания, Франция, Голландия, Испания и Португалия) вступили в борьбу за колонизацию островов Карибского моря и близлежащих частей материка, сахар как торговая валюта быстро вытеснил золото в колониях и за их пределами. Южная, Центральная Америка и Мексика, за исключением Бразилии, принадлежавшей Португалии, и Британской Гвианы (Гайаны), находились под властью Испании. Франция и Голландия владели частями Французской Гвианы и Суринама соответственно. Восточные Карибские острова попали под власть Великобритании, а остальные — Франции и Голландии.

Ром производили в колониях Новой Англии вплоть до войны за независимость в Северной Америке (1775–1783 гг.). В XVIII в. британским парламентом был принят ряд законов о сахаре и мелассе (*Sugar and Molasses Acts*), которые вводили ограничения на импорт сахара и мелассы с островов Вест-Индии в североамериканские колонии. Эти законы вошли в Свод законов о торговле и мореплавании (*Acts of Trade and Navigation*), принятый в Великобритании для контроля над торговлей в британских колониях.

В колониях Новой Англии меласса использовалась в производстве рома, которое было очень прибыльным. Мелассу можно было приобрести как у английских, так и у иностранных владельцев плантаций сахарного тростника. «Закон о мелассе» 1733 г. был попыткой заставить колонии закупать мелассу только у британских плантаторов, в противном случае производители рома вынуждались прекратить его выпуск (существовал и аналогичный «Закон о джине» 1736 г.). В результате стала процветать контрабанда мелассы с французских и испанских островов Вест-Индии.

Закон о мелассе 1733 г. был в 1764 г. заменен «Законом о сахаре», согласно которому был поднят налог на сахар и снижен налог на мелассу; кроме того, добавились налог на мадеру и налог на товары, доставляемые по морю.

Закрепленное этими законами налогообложение считается одной из косвенных причин войны за независимость в Северной Америке. Немалую роль сыграло также

знаменитое «Бостонское чаепитие» в декабре 1773 г. (в знак протеста против беспошлинного ввоза англичанами чая в Северную Америку члены организации «Сыны свободы» проникли на английские корабли в Бостонском порту и выбросили в море партию чая). Ром, производившийся в колониях Новой Англии, меняли на рабов, поддерживая тем самым производство в странах Карибского бассейна, где плантации сахарного тростника, хлопка и табака принадлежали в основном богатым британским семействам.

На Карибы перевозили рабов из Западной Африки, а ром и сахар экспортировали в Новую Англию и Великобританию. Эта выгодная трехсторонняя торговля, инициатором которой была Великобритания, происходила следующим образом: рабов из Западной Африки продавали на Карибы или меняли на сахар, мелассу или ром; затем корабли, груженные карибскими товарами, через североамериканские колонии, где происходил дальнейший обмен, возвращались на Британские острова. Такая торговля продолжалась вплоть до начала войны за независимость, повлекшей серьезные последствия как для купцов, так и для моряков. В 1834 г. рабство в колониях было отменено, и британские владельцы плантаций сахарного тростника столкнулись с целым рядом проблем — для привлечения рабочей силы, которая заменила бы разбежавшихся рабов, им пришлось отправиться в Индию.

Наемные рабочие из Калькутты впервые появились на карибских и демарарских сахарных плантациях в 1838 г., и «подпитка» ими продолжалась вплоть до 1917 г. [13]. Изначально на плантациях сахарного тростника и прилежащих к ним перегонных заводах работали рабы, и эта бесчеловечная торговля людьми создала экономическую основу для производства сахара, мелассы и рома в странах Карибского бассейна.

О слове «ром»

Происхождение названий многих спиртных напитков окутано тайнами и легендами, и слово «ром» не исключение. На латыни сахар называется *saccharum*, и возможно, что слово «ром» происходит от окончания латинского названия сахара. В английском графстве Девоншир слово *rumbullion* означало великий мятеж (как и его синоним *Rumbustion*), и оба этих исконных для Девоншира слова, будучи завезенными моряками на Карибы, могут быть претендентами на «прародителей» слова «ром». По-испански ром — *ron*, причем испанцы изготавливали его в Вест-Индии задолго до того, как на Карибах появились британцы. По мнению Д. Клаттона [2], английское слово «ром» можно считать искаженным вариантом испанского *ron*. Как видно, каждый вправе выбрать свою этимологию слова «ром».

Производство сока сахарного тростника

В процессе производства сахара из сахарного тростника образуется меласса, которая является основным сырьем для изготовления рома, и ниже мы подробно остановимся на процессе ее образования.

Как уже отмечалось выше, на Карибских островах находится много плантаций сахарного тростника. Своими плантациями славятся и прибрежные равнины Гайаны (Демарары), откуда сахарный тростник поставляется на несколько сахароперерабатывающих

заводов. Раньше на каждой плантации был свой спиртоперегонный завод, где тростниковый сок или мелассу перерабатывали в спирт.

Сахарный тростник (*Saccharum officinarum*) — это высокое тропическое травянистое растение (рис. 12.1), которое, как считали раньше, завез в Вест-Индию Христофор Колумб. На самом деле оно было известно в Индии еще в 2000 году до н. э.

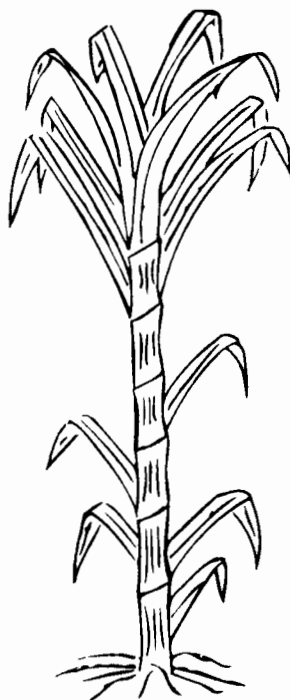


Рис. 12.1. Сахарный тростник (*Saccharum officinarum*)

При измельчении стеблей (каждый высотой от 2 до 4,5 м) из каждого стебля выделяется 15–16% раствора сахара. Из 100 т тростника можно получить около 10 т 96%-ного сахара (выход составляет 10% масс.). С 1 га собирают примерно 60–70 т тростника. Сахарные заводы в зависимости от их мощности могут перерабатывать 100–200 т тростника в час. За 5–6 недель до сбора урожая для повышения содержания сахара обычно проводится обработка тростника путем подавления процесса фотосинтеза. Патентованными средствами для ускорения созревания являются *Touchdown* или *Fusillade*, которые повышают содержание сахарозы в стебле.

При сборе урожая для дезинфекции почвы широко применяют «тактику выжженной земли»; при этом подпалываются стебли сахарного тростника, которые неустойчивы к жару. Собственно сбор сахарного тростника осуществляется резчиками с помощью мачете и является очень трудоемким и утомительным. Сахарный тростник, собранный вручную, ценится выше, чем собранный механически.

У тростника отрубают верхнюю, листовенную, часть, а стебли отвозят на сахарный завод. В Гайане на завод тростник перевозят на плоскодонных лодках (вместимостью 6 т сахарного тростника каждая) по сложной системе каналов, по берегам которых расположены перерабатывающие заводы. Эти каналы служат для ирригации плантаций сахарного тростника и являются уникальной чертой ландшафта Гайаны, расположенного ниже уровня моря, — они позволяют сократить затраты на рабочую силу и транспорт. Отделенные верхушки тростника используются для последующих посадок.

После вырубki качество тростника быстро ухудшается, а до сбора урожая его основные враги — болезни, насекомые-вредители и погодные условия. После сбора урожая тростник за первую неделю теряет ежедневно 1–2% влаги. Поджигание плантаций тростника перед вырубкой препятствует потерям влаги. Инвертаза, присутствующая в тростниковом соке, инвертирует сахарозу до фруктозы и глюкозы, снижая качество сока [4].

Срубленный тростник контаминируется *Leuconostoc mesenteroides* — бактерией, способствующей скисанию и преобразованию сахарозы в полисахарид декстран (резиноподобное вещество, создающее проблемы при экстракции сахара и ухудшающее качество мелассы).

Для качества сока очень важен промежуток времени между вырубкой и доставкой тростника на сахарный завод. Образование декстрана после вырубki усиливается, в связи с чем необходимо измельчить свежесрубленный тростник в течение 24 ч после вырубki (некоторые считают, что это время должно составлять 14 ч). Неаккуратное поджигание тростника перед уборкой небезопасно и может привести к потере сахара.

В ходе измельчения тростника, экстракции сока, его осветления и кристаллизации наличие декстрана приводит к потерям сахара, повышению вязкости, трудностям при фильтровании и ухудшению качества мелассы. Фильтрование затрудняется также из-за образования большого количества удлиненных игловидных кристаллов.

Процесс измельчения сахарного тростника, быстро доставленного на сахарный завод, схематично представлен на рис. 12.2.

Меласса

Из 100 т измельченного тростника получается 4–5 т мелассы. Отбор мелассы для производства рома зависит от ее качества и цены. Несмотря на то что наиболее важным параметром при выборе мелассы является общее содержание сахара (например, 55–56% масс.) и инвертного сахара (52,2–53,2% масс.), на качество мелассы влияют и другие факторы, в частности:

- содержание сульфатированной золы (менее 8,0% масс.);
- содержание азота (1,0–1,5% масс.);
- содержание камедей (менее 2,0% масс.);
- содержание несбраживаемых веществ (менее 3,0% масс.).

Концентрация компонентов мелассы зависит от сорта тростника, типа почвы, климатических условий, способов возделывания и сбора урожая, технологии измельчения и редуцирования сахаров [4].

Сравнительные данные по мелассе хорошего, плохого и среднего качества приведены в табл. 12.1.

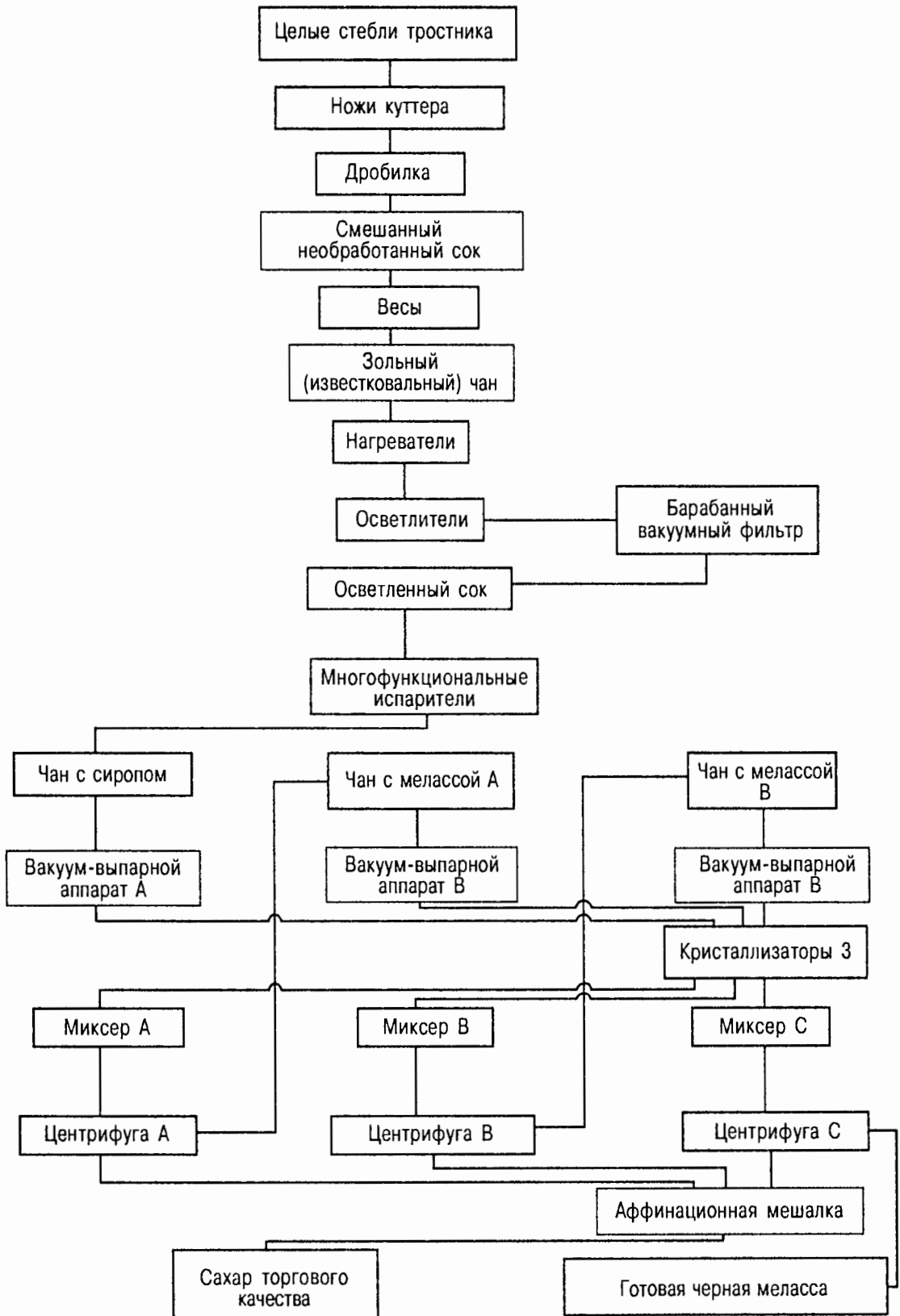


Рис. 12.2. Упрощенная технологическая схема переработки сахарного тростника

Таблица 12.1

Аналитические данные по мелассам разного качества. По [1]

	Характеристики мелассы, используемой для приготовления рома		
	хорошая	средняя	плохая
Плотность (° Брикса)	87,6	85,4	88,2
Общее содержание сахара в пересчете на инвертный сахар, ИС), % масс.	57,97	52,91	49,93
Сахароза, % масс.	36,44	31,30	34,61
Редуцирующие сахара, % масс.	19,61	19,96	13,50
Зола, % масс.	7,31	9,35	11,57
Общее содержание азота, % масс.	1,10	0,60	0,45
Общее содержание фосфатов, % масс.	0,19	0,09	0,21
Камеди, % масс.	5,5	5,7	6,3
Соотношение общего содержания сахаров (в пересчете на ИС) и золы, % масс.	7,93	5,65	4,61
Соотношение редуцирующих сахаров и сахарозы	0,54	0,64	0,39
Соотношение фосфатов и общего содержания азота	0,17	0,15	0,47
Соотношение камедей к общему содержанию сахаров (в пересчете на ИС)	0,03	0,05	0,08
Аромат при перегонке с водяным паром	Хороший	Удовлетвори- тельный	Недостаточ- ный

Переработка мелассы

Еще горячая меласса прямо с сахарного завода отгружается на предприятие по дистилляции (либо по трубопроводу, либо в автоцистерне). Ее можно также собирать в прибрежных резервуарах (для дальнейших каботажных морских перевозок). Меласса может применяться в самых разных целях, описание которых выходит за рамки этой главы.

Доставленную на предприятие мелассу взвешивают, а не оценивают по объему (в последнем случае наблюдаются существенные колебания в объеме и плотности в зависимости от температуры, особенно при 45–65 °С). При высоких температурах, выше 60 °С, качество мелассы ухудшается (под действием реакций Майяра) с потерей сахара. Известно, что меласса в условиях высоких температур может самопроизвольно воспламениться в результате быстродействующих экзотермических реакций, и от нее остаются только обугленные остатки. Идеальная температура для хранения мелассы составляет около 45 °С [4].

Для перекачивания горячей мелассы плотностью 85–88° Брикса используются поршневые насосы. При последующем смешивании ее с водой вязкость мелассы быстро снижается, и появляется возможность использовать центробежные насосы. Для смешивания мелассы с водой до необходимой удельной массы применяются электронные

пропорциональные регуляторы, а электронные регуляторы расхода обеспечивают поступление в каждый ферментер необходимого объема разбавленной мелассы с регистрацией ее удельной массы.

Плотность получаемой для обработки мелассы в 1,5 раза выше плотности воды, и хранить ее следует в соответствующих резервуарах. Если для этого используются резервуары для воды, наполнять их мелассой следует лишь на две трети.

Танки и трубопроводы для хранения и перекачки мелассы могут быть изготовлены из мягкой стали, но рекомендуется применять нержавеющую сталь, предотвращающую коррозию и удовлетворяющую санитарно-гигиеническим требованиям.

Мелассу закупают по общему содержанию сахаров, а не по плотности по Бриксу, поскольку корреляция между плотностью по Бриксу, удельной массой и содержанием сахаров весьма относительна.

Международные центры торговли мелассой расположены в г. Новый Орлеан (штат Луизиана, США). Цены на нее обычно определяются по франко-борту (*f.o.b.*) Новый Орлеан за тонну с плотностью 79,5° по Бриксу и общим содержанием сахаров в пересчет на инвертный сахар около 45%. С появлением жидкостной хроматографии высокого разрешения стало возможным проводить анализ мелассы на содержание сахарозы, глюкозы и фруктозы. В настоящее время торговцы мелассой в Новом Орлеане заключают контракты на поставку мелассы предприятиям, осуществляющим дистилляцию, по фактическому содержанию сахаров, а не в пересчете на инвертный сахар, хотя приемлемы оба вида анализов [5].

Сок сахарного тростника

Для выпуска светлого ароматизированного рома в качестве источника сбраживаемых сахаров применяют сок сахарного тростника. При содержании сахара (сахарозы) 12–16% масс. он может сразу же подаваться в ферментеры, так как в нем нет большого количества взвешенных сухих веществ, которые при обработке мелассы откладываются на внутренних поверхностях дистилляционных аппаратов. Поскольку сок легко контаминируется и содержит богатую микрофлору дрожжей и плесеней, его следует использовать сразу же после экстракции из стеблей. При хранении в соке усиливается рост бактерий, в связи с чем нередки случаи самопроизвольного начала брожения.

Различные виды мелассы

Существует по крайней мере шесть основных видов мелассы, используемой для производства спирта [5]:

- черная патока (меласса);
- меласса *High Test*, произведенная из сока сахарного тростника методом выпаривания;
- меласса из сахарного тростника для рафинирования сахара;
- меласса из сахарной свеклы;
- меласса из сахарной свеклы для рафинирования сахара;
- меласса из цитрусовых.

Для производства рома можно использовать только первые три вида мелассы.

Дрожжи

Ранее допускался естественный ход брожения рома под действием обычных дрожжей и микрофлоры из атмосферы, воды или мелассы, но в настоящее время для брожения чаще используют чистые дрожжевые культуры, хотя для приготовления особых сортов рома применяют еще и устаревшие традиционные технологии.

Основную роль сегодня играют дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*, *Sacch. bayanus* и *Schizosaccharomyces pombe*, а также некоторые другие штаммы. Так, широко применяют закваску «дандер» (*Dunder*), состоящую из диких дрожжей и анаэробных бактерий. Получают ее как остаток от перегонки браги, и перед использованием в роли закваски или добавки к браге или спирту в перегонном кубе «дандер» оставляют для естественного брожения в специальном бродильном чане.

Разведение дрожжей

Нужный штамм дрожжей обычно выращивают в лаборатории на скошенных питательных средах, из лиофилизированных культур или специальных активных сухих дрожжей. Через несколько последовательных циклов размножения через 3–4 дня получают конечную закваску, готовую к внесению в ферментер. Разведение дрожжей начинается в лаборатории с сухих дрожжей штамма *Sacch. cerevisiae*. Сухие дрожжи определенной массы разводят в колбе со смесью теплой воды и тростникового сахара, оставляют на 15 мин, а затем вносят в дрожжанки.

В качестве культуральной среды для дрожжевой разводки (количество последней зависит от нужного объема) используют стерилизованную брагу с нормальной для сбраживания плотностью (16–18° по Бриксу).

Для обеспечения максимального роста дрожжей в аэробных и асептических условиях все стадии разведения тщательно контролируют. Среду (мелассу с начальной плотностью 18° по Бриксу) стерилизуют путем ее нагревания до 100 °С и выдерживают при этой температуре некоторое время, после чего охлаждают до 30 °С и вносят закваску. Для снижения значения рН примерно до 4,5–4,8 используемую мелассу обрабатывают серной кислотой (при таком рН подавляется рост бактерий), а для стимулирования роста дрожжей добавляют сульфат аммония (источник азота) в количестве 0,03–0,06% масс./об.

Когда плотность по Бриксу в заквасочниках снижается до 5–6°, а количество КОЕ достигает $2,0 \times 10^8$ КОЕ/мл, засевают заквасочник большего объема, и через 3–4 дня с начала разведения дрожжевую закваску можно вносить в ферментер. Сохранять заготовленную культуру дрожжей можно путем постепенного добавления в заквасочник стерилизованной браги, благодаря чему компенсируются частично утилизированные сахара. Поскольку большинство заводов по производству рома находится в тропических странах, удобнее применять сухие дрожжи, особенно хлебопекарные. Температура бродильной среды на всех стадиях брожения не должна превышать 30 °С.

На всех заводах, где производится разведение дрожжевых культур и конечным продуктом являются дрожжи, произведенные в асептических условиях, для достижения удовлетворительных результатов должны соблюдаться строжайшие санитарно-гигиенические требования. На жизнеспособность и жизнестойкость дрожжей могут

влиять некоторые содержащиеся в мелассе соединения. Побочными продуктами избыточной термообработки сахаров являются 5-гидроксиметилфурфурал, продукты конденсации и продукты реакции неферментативного потемнения, которые могут неблагоприятно повлиять на размножение дрожжей. Токсичными для них являются содержание гидроксиметилфурфуrolа (ГМФ) более 500 ppm (0,05% масс.) и некоторые жирные кислоты (уксусная и масляная) [3].

Брожение

Брожение обычно ведется либо в цилиндрикоконических танках с куполообразным верхом, в которых легче проводить безразборную *CIP*-мойку и отвод углекислого газа, или в цилиндрических открытых емкостях с наклонным дном. Поскольку в готовой браге высоко содержание взвешенных сухих веществ, выделившихся из мелассы или дрожжевых клеток, в ферментерах, сборниках браги и перегонных аппаратах при проектировании предусматривают соответствующие допуски, так как эти взвешенные частицы могут приводить к пригоранию на стенках аппаратов [5].

В ферментер (емкостью 100 000 л) по мере его наполнения вносят активные дрожжи из дрожжанки. Правильное соотношение воды и мелассы обеспечивается встроенным миксером по заданным значениям плотности по Бриксу (16–20°); наиболее «комфортная» для сбраживания дрожжей удельная масса составляет 1,064–1,080. Следует предусмотреть контроль температуры, так как температура брожения зависит от концентрации сахаров и температуры окружающей среды, которая должна находиться в пределах 25–32 °С. При этом температура брожения поддерживается на уровне около 30–33 °С. Охлаждение осуществляется с помощью внешних теплообменников, внутренних змеевиков или водяной рубашки. Для экономии ресурсов вода обычно циркулирует через охладительную башню. Брожение мелассы проходит очень быстро — в течение 24 ч образуется жидкая брага с 5–7 % об. спирта (в зависимости от начальной плотности). Высокоплотное брожение проводят при необходимости сэкономить энергию и сопутствующие затраты; при таком брожении можно получить брагу с содержанием спирта около 10–13% об. Если перед брожением брагу не осветлять, получить итоговую удельную массу менее 1028–1032 (плотность 7–8° по Бриксу) невозможно. Предварительную обработку разжиженной мелассы перед брожением проводят путем добавления в качестве источника азота сульфата аммония (0,03–0,06% масс./об.), а для снижения значения рН — серной кислоты (0,02–0,04% масс./об.).

Взвешенные в мелассе сухие вещества перед ее разжижением и сбраживанием можно частично удалить; сначала мелассу разбавляют до 45,0° по Бриксу, а затем для пастеризации температуру повышают до 70 °С. Серную кислоту добавляют именно на этом этапе, так как она способствует седиментации. Эта разбавленная и окисленная меласса перекачивается в крупный отстойный резервуар, спроектированный так, что его коническое дно способствует удалению осадка. Очищенную мелассу затем разбавляют до нужной удельной массы и перекачивают в ферментер, где в нее вносят засевные дрожжи и необходимые питательные вещества. Хотя дрожжи увеличивают содержание сухих веществ, их улучшенные штаммы существенно облегчают обработку готовой браги. Тем не менее во избежание потерь времени на очистку следует по возможности сократить

воздействии натуральных солей кальция (особенно гипса) на сита, колпаки и нагреваемые поверхности кубов и дистилляционных колонн.

Ферментеры обычно изготавливают из дерева, нержавеющей стали, мягкой стали и даже из оргстекла. С санитарно-гигиенической точки зрения удобнее всего нержавеющей сталь.

Продуктивность брожения

Обычно на перегонном заводе продуктивность брожения составляет 80–85%. Зачастую происходит контаминация микроорганизмами *Lactobacillus* и *Leuconostoc spp.*, что уменьшает продуцирование спирта. Необходим строжайший гигиенический контроль сырья — дрожжей, воды и мелассы, ферментеров и вспомогательных трубопроводов; система санитарно-гигиенического контроля должна распространяться также на заквасочники и трубопроводы. По возможности необходимо применять системы безразборной мойки (CIP) с правильным сочетанием моющих и дезинфицирующих средств. При невозможности CIP-мойки следует использовать мойку под повышенным давлением с помощью гибких шлангов. Чтобы снизить вероятность появления очагов бактериального загрязнения, особое внимание необходимо уделять следующим элементам:

- охладителям ферментеров;
- «слепым» участкам трубопроводов;
- корпусам клапанов (вентилей);
- вентиляционным отверстиям ферментеров;
- переливным трубам;
- сосудам повышенного и пониженного давления;
- уплотнениям люков;
- трубопроводам для бражки;
- трубопроводам для перекачки дрожжей;
- прочим дополнительным приспособлениям, представляющим риск возможной контаминации.

Для обеспечения максимального выхода спирта важно внимание к мелочам. Так, в качестве пеногасителей для бражки не следует использовать пальмовое масло или другие растительные масла, быстро портящиеся при контаминации, — во избежание внесения контаминантов и появления побочных запахов рекомендуется применять качественные пеногасители на основе кремния, допущенные к использованию в пищевых продуктах.

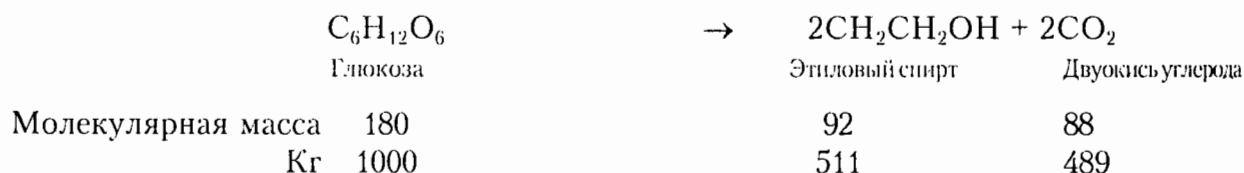
Параметры выхода в зависимости от производительности брожения из расчета на тонну мелассы с общим содержанием сахаров в 50,1% приведены в табл. 12.2 (предполагается, что эффективность дистилляции должна быть не менее 97,0%).

Таблица 12.2

Расчет эффективности дистилляции

Общее содержание сахаров в мелассе, %	50,1
Плотность мелассы, °Брикса	87,0
Процентное содержание сахаров (%) минус процентное содержание несбраживаемых сахаров	= содержание сбраживаемых сахаров
50,1 – 3,0	= 47,1
В 1000 кг (1 т) мелассы при содержании сбраживаемых сахаров 47,1% содержится	471 кг сбраживаемых сахаров
471 × 0,511 (выход по Гей-Люссаку)	= 240,73 кг этилового спирта
240,73 × 0,95 (выход по Пастеру)	= 228,69 кг этилового спирта
228,69/0,7894 (удельная масса 100%-ного этилового спирта)	= 289,70 л чистого спирта (ЛЧС) на 1 т (теоретический выход ЛЧС/т)
При предполагаемой производительности брожения, составляющей 82,0%, и эффективности дистилляции, равной 97,0%,	
Суммарный коэффициент полезного действия установки равен (82,0 × 0,97)%	= 79,54 %
Потенциальный выход дистилляционной установки равен теоретическому выходу, умноженному на КПД установки	= (289,7 × 79,54)/100 = 230,43 ЛЧС/т
Коэффициент выхода при продуктивности брожения в 82,0% составляет	0,4891
Потенциальный выход на тонну мелассы составляет 471,0 кг сбраживаемых сахаров × 0,4891 =	
= 230,37 ЛЧС/т мелассы или (в виде обратного выражения):	
1/0,4891 = 2,045 ЛЧС/т = 471,0/2,045 = 230,32.	

Для понимания биохимических связей между брожением и образующимся спиртом необходимо рассмотреть стехиометрическое уравнение:



Для инвертирования сахарозы данное уравнение принимает вид



Содержание инвертного сахара, умноженное на 0,95, дает содержание сахарозы.

В инвертном сахаре мелассы содержится около 3–4% несбраживаемых сахаров, так что в 1 т мелассы с общим содержанием сахаров в 53,5% в пересчете на инвертный сахар будет содержаться несбраживаемых сахаров $1000 \times (53,5 - 4,33)/100 = 491,17$ кг.

По приведенному выше стехиометрическому уравнению $491,17 \times 0,511 = 250,99$ кг этилового спирта. С учетом поправки Пастера получаем $250,99 \times 0,95 = 238,44$ кг этилового спирта.

При продуктивности брожения в 80% $238,44 \times 0,80 = 190,77$ кг этилового спирта; удельная масса 100 %-ного спирта равна 0,7894, откуда $190,77/0,7894 = 241,64$ ЛЧС/т. Эффективность дистилляции в 97,0% уменьшает выход до $241,64 \text{ ЛЧС/т} \times 0,97$, то есть до 234,39 ЛЧС/т.

При продуктивности брожения в 80% и продуктивности дистилляции в 97%, поделив содержание сбраживаемых сахаров в 1 т (мелассы) на коэффициент 2,095, получим потенциальный выход: $510 \text{ кг сахаров}/2,095 = 243,4 \text{ ЛЧС/т}$.

Указанные параметры (содержание сбраживаемых сахаров, производительность брожения, эффективность дистилляции) можно менять, прогнозируя тем самым выход спирта.

Дистилляция

Слово «ром», впервые появившееся в Карибском регионе, стало общим для всего человечества родовым определением напитка. Ром производят во многих тропических и субтропических странах всего мира, где можно получить мелассу с заводов, перерабатывающих сахарный тростник. Дистилляционные аппараты самых разных конструкций для получения рома можно встретить в Колумбии, Венесуэле, Бразилии, Эквадоре, Перу, Боливии, Испании, США, Австралии, Индии, на Филиппинах, в Индонезии, Таиланде, Мадагаскаре, Свазиленде, Южной Африке — это лишь небольшой перечень стран, где производят ром, рон, «аква ардьенте» и даже бензоспирт.

Карибы остаются местом, где еще сохранились традиционные перегонные заводы — как с обычными перегонными кубами периодического и непрерывного действия из меди и дерева, так и с современными аппаратами из нержавеющей стали. Старинные деревянные перегонные кубы оснащены медными заплечиками и «лебединой шеей» и существуют в модификации для одинарной (рис. 12.3) и двойной перегонки (рис. 12.4). У куба для двойной перегонки предусмотрено два последовательно соединенных дистиллятора браги; трубопровод для паров одинарного перегонного куба выведен в емкость, к которой присоединен ректификатор; от ректификатора трубопровод ведет в конденсирующее устройство трубчатого типа или типа «труба в трубе», а выпускной трубопровод — к контрольному резервуару или сборникам спирта и браги. Перегонные кубы нагреваются косвенным методом (паром) или прямым сжиганием багассы (сухого остатка переработки сахара). Багасса также используется на сахароперерабатывающих заводах для питания паром высокого давления паровых двигателей дробилки сахарного тростника и паровых турбин [4].

На перегонных заводах широко применяются дистилляционные аппараты с ректификационной колонной из нержавеющей стали и меди. На одном из заводов сохранился последний в мире действующий перегонный куб Коффи (рис. 12.5), изготовленный из дерева и меди с анализатором и ректификатором образца 1830 г. Несмотря на уникальность получаемого спиртного напитка, затраты на эксплуатацию этого аппарата слишком велики, так что место этому аппарату — в музее.

В отличие от производства шотландского виски, с помощью аппаратов для дистилляции рома получают разные спиртные напитки (особенно в аппаратах с ректификационной колонной, технические параметры которых настраиваются по параметрам дистилляции), что позволяет получать продукт с различными добавками.

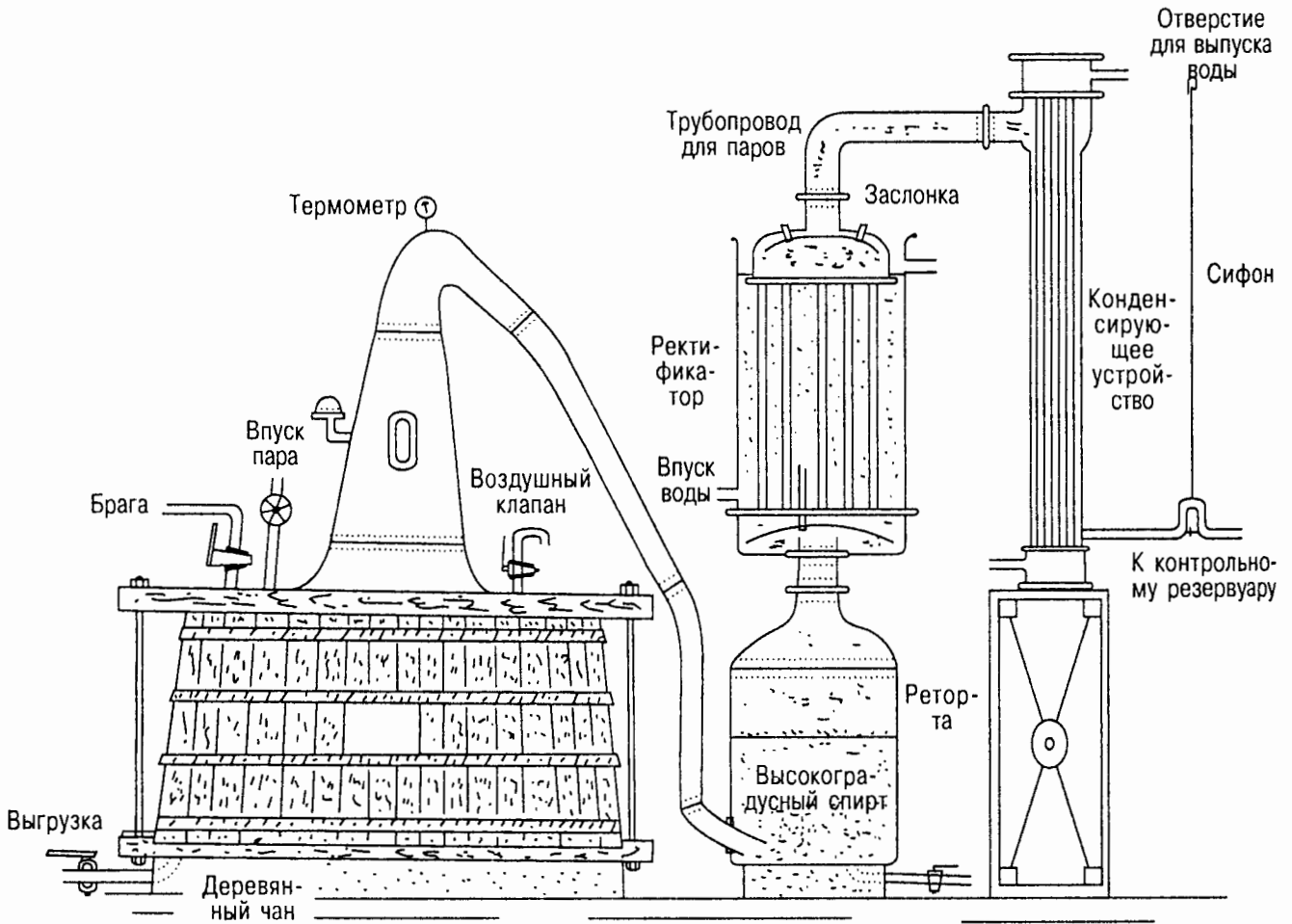


Рис. 12.3. Перегонный куб для производства рома однократной перегонки

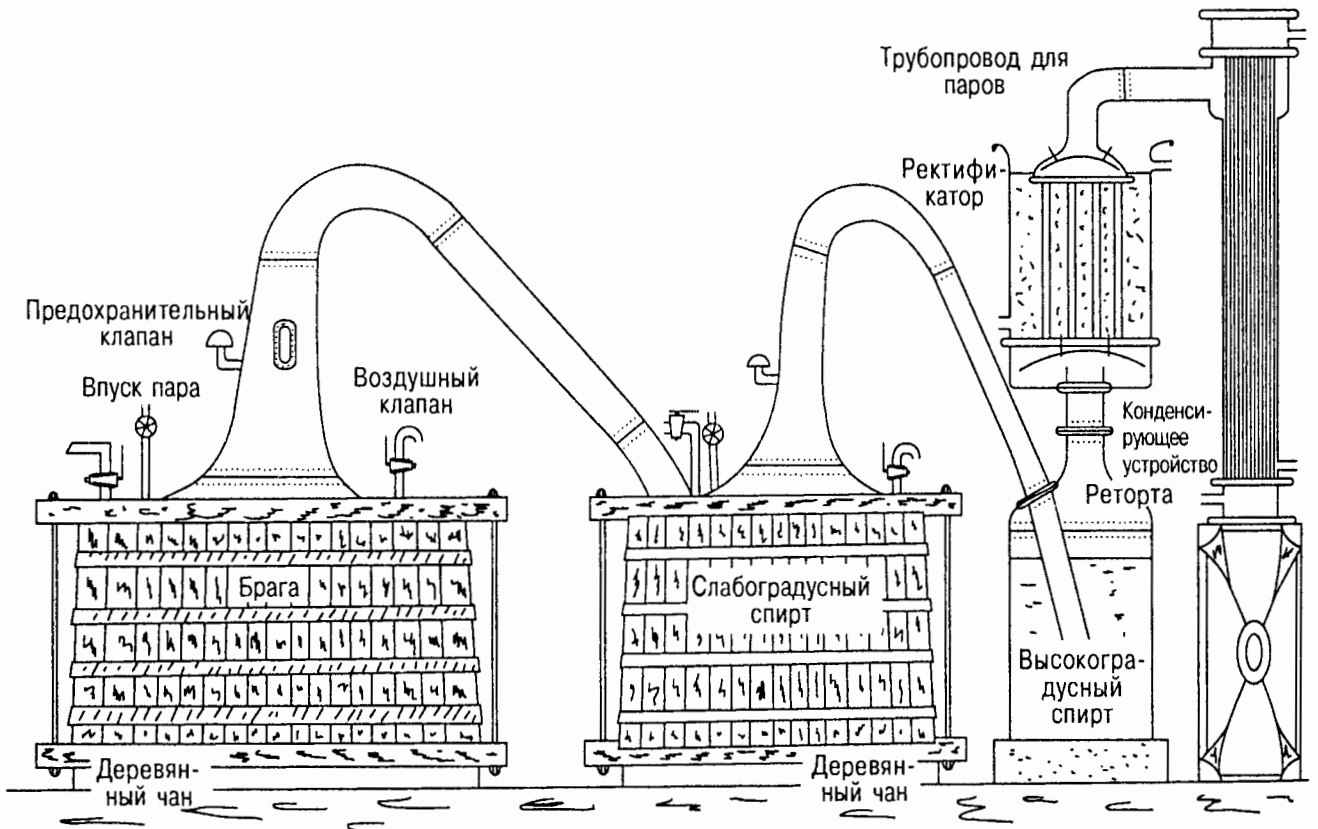


Рис. 12.4. Перегонный куб для производства рома двойной перегонки

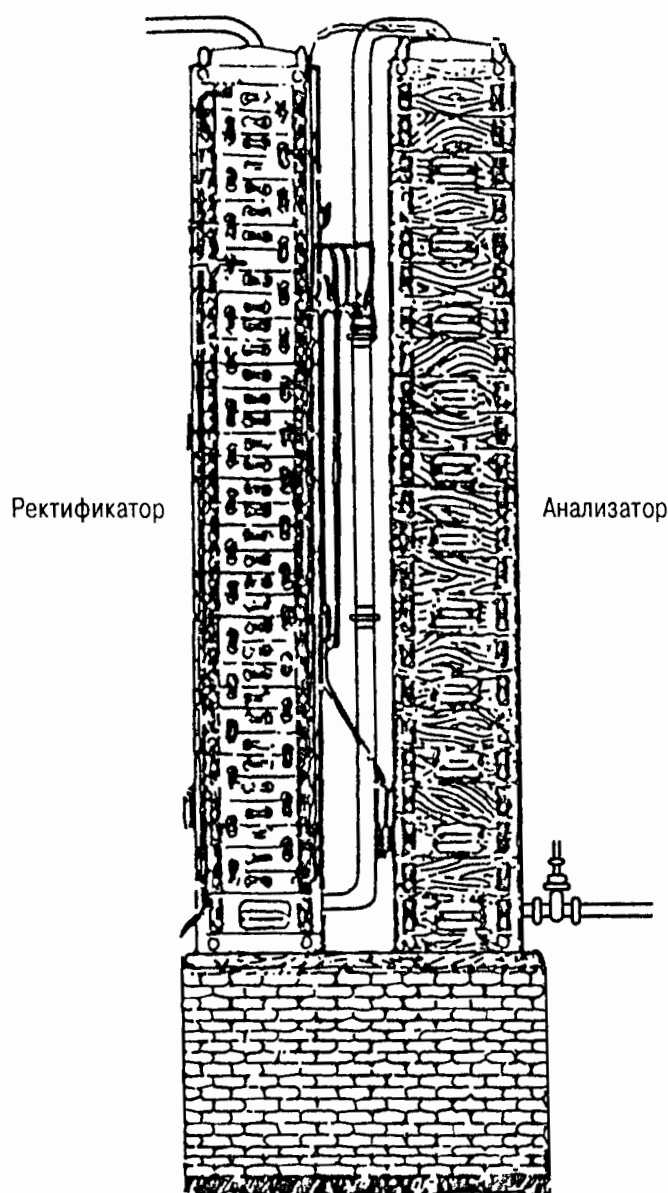


Рис. 12.5. Схема оригинального перегонного куба Коффи

Таким дистиллятам дают особые названия и используют для приготовления различных купажей.

В обычных перегонных кубах получают более крепкие, «тяжелые» виды рома, требующие более длительной выдержки (сравнимой с выдержкой виски). В аппаратах с ректификационной колонной, наоборот, производят более «легкие» виды рома, а при правильной настройке колонны — и нейтральные спирты для производства джина и водки. Дистиллят собирают крепостью 80–94% об. для рома, и более 96,0% об. — для нейтральных спиртных напитков

Виды рома с большим содержанием сложных эфиров образуют отдельную категорию напитков и очень ценятся из-за богатого букета.

Ром, дистиллированный в перегонном кубе

Практика производства рома в перегонных кубах весьма распространена. Такой куб (медный или деревянный с медными вставками) по конструкции аналогичен

сборникам спирта или бражки, применяемым при дистилляции солодовых напитков. В нем может быть предусмотрено устройство предварительного нагрева (пластинчатой или рамной конструкции). Сборник паров, «лебединая шея», трубопровод для паров и другое вспомогательное оборудование обычно делают из меди и латуни.

Трубопровод для паров идет от верхней части перегонного куба до низа резервуара, на котором смонтирован ректификатор (эти резервуар и ректификатор в некоторых простых кубах необязательны). При их наличии еще один трубопровод для паров соединяет верхнюю часть ректификатора с устройством для конденсации типа «труба в трубе».

Указанный резервуар представляет собой емкость цилиндрической формы со слабоградусным спиртом, а ректификатор — цилиндрическую емкость с водой, через которую пропущены несколько широких медных труб. Пары из резервуара проходят по этим трубам через лист водоотделителя и через еще такой лист и выпускной трубопровод для паров попадают в конденсирующее устройство. Фактически ректификатор — это конденсатор «наоборот».

В куб закачивают бражку (около 5–7 тыс. л) с содержанием спирта 5,5% об., а в резервуар — слабоградусный спирт крепостью 51–52% об., полученный в ходе предыдущих циклов дистилляции.

Дистилляция начинается в перегонном кубе. Горячие пары нагретой бражки поднимаются вверх через колпак по «лебединой шее» и спускаются в резервуар, где погруженный в жидкость трубопровод для паров подводит скрытую и явную теплоту к слабоградусному спирту. Нагретое содержимое резервуара под действием горячих паров из перегонного куба поднимается по трубам ректификатора. Путем регулирования подвода энергии и подачи воды в ректификатор и конденсирующее устройство можно контролировать качество получаемого спирта. Температура воды в ректификаторе поддерживается на уровне 45–50 °С. Пары, потерявшие часть своей энергии, со всеми допустимыми побочными продуктами конденсируются и выходят в виде головных погонов, слабоградусного спирта, спирта и хвостовых погонов.

В течение первых 5 мин дистилляции головные погоны (88% об.), насыщенные сложными эфирами, собираются в сборнике слабоградусного спирта. Затем поток направляют в сборник спирта емкостью 360–370 л, где он собирается в течение 1,5–2 ч (крепость 85,0% об.). Поступление спирта продолжается до падения крепости до 43,0% об., после чего поток направляется в сборник слабоградусного спирта как хвостовой погон. Дистилляция завершается при крепости дистиллята 1% об. Средняя крепость слабоградусного спирта составляет 51,0% об., и собранный слабоградусный спирт используется для загрузки резервуара при обработке следующей партии.

По описанной выше технологии получают уникальный ром с полным, насыщенным вкусом.

Для производства другого типа рома используют похожий аппарат, но состоящий из двух последовательно соединенных перегонных кубов, в каждый из которых загружается бражка, выдержанная в медных или деревянных с медью резервуарах. Трубопровод из первого перегонного куба для бражки проходит в низ второго куба для бражки, причем оба куба снабжены паровыми змеевиками или нагревателями. Важно, что первый куб обеспечивает энергией второй; как и в случае с одним кубом, трубопровод для паров из второго куба проходит в резервуар до его основания, а ректификатор также монтируется на резервуаре. Трубопровод для паров из ректификатора ведет в устройство конденсации, а трубопровод для головных погонов, спирта и слабоградусного спирта — через контрольную камеру в сборники слабоградусного спирта и спирта.

Объем бражки в первом кубе может достигать до 15 000 л, а во втором — до 10 000 л. Аналогичная система может использоваться и для приготовления рома из браги с крепостью 5–6% об., и в этом случае получается продукт с уникальными характеристиками.

Циклы дистилляции длятся около 8 ч. Остатки отработанной бражки и осадки из резервуара спускаются в канализацию.

Важную роль в формировании крепости и характеристик дистиллята играет ректификатор.

На флегму влияют расход и температура охлаждающей воды. Слишком сильное охлаждение может привести к тому, что ректификатор будет действовать как конденсатор флегмы без высвобождения спирта, а низкий расход воды, наоборот, снизит расход дистиллята, и из-за уменьшения расхода флегмы в дистилляте будет слишком много побочных продуктов кипячения. Чтобы получить ром с желаемым букетом, оператор дистилляционной установки должен поддерживать сложный баланс между скоростью дистилляции (регулируемой подачей теплоты в перегонный куб) и расходом воды, требуемым для получения необходимой флегмы.

В прошлом заводы с такими перегонными кубами работали в тесной взаимосвязи с хозяевами плантаций сахарного тростника, производивших местный карибский ром («тафию»).

Ром с повышенным содержанием сложных эфиров

Другой способ дистилляции в перегонном кубе позволяет получить ром с повышенным содержанием сложных эфиров. Исходным сырьем в данном случае служит смесь натурально сброженного «дандера», приготовленного из барды, и 10%-ного спирта.

Кубовую жидкость (барду) помещают в углубление с крышкой и оставляют для естественного брожения. Дикая дрожжи и анаэробные бактерии продуцируют различные летучие кислоты, среди которых доминируют масляная и уксусная кислоты, и сложные эфиры. Для способствования размножению аэробных уксуснокислых бактерий продуцированные анаэробным способом кислоты связываются известью.

В первый куб загружают смесь сброженного дандера и спирта (совокупной крепостью 10% об.), во второй — слабоградусный спирт, а в третий — сильноградусный. Пропорции загрузки меняют в зависимости от типа получаемого продукта. Конструкция такого дистилляционного аппарата напоминает сдвоенный дистилляционный аппарат, но без ректификатора. Слабоградусный спирт с большим содержанием сложных эфиров загружается в перегонный куб для слабоградусного спирта, а сильноградусный — в куб для сильноградусного спирта.

Затем начинается процесс дистилляции. Содержимое перегонных кубов циркулирует в течение примерно 6 ч. Смесь кислот (масляной, валериановой, капроновой, каприловой, уксусной и др.) этерифицируется добавленным этиловым спиртом. Медь действует как катализатор, и в готовом продукте после выгрузки на 100 л чистого спирта содержится более 2000 г сложных эфиров.

Такой продукт с уникальным, ни с чем не сравнимым букетом очень ценится предприятиями, производящими ароматизаторы и смеси вкусо-ароматических веществ, включая табачные заводы.

Дистилляция в колонне

Крупные производители спиртных напитков, связанные с несколькими сахарными плантациями и обеспеченные непрерывными поставками мелассы, предпочитают осуществлять дистилляцию в колоннах по непрерывному способу.

Теоретические вопросы непрерывной дистилляции рассматриваются в разных главах данной книги (см. также [5, 7, 8]).

Одна из компаний, как уже упоминалось, славится тем, что ей принадлежит «исторический» перегонный куб Коффи из дерева и меди, знаменательный тем, что это последний оставшийся действующий перегонный куб такого типа в мире. В ректификаторе расположены ситчатые пластины и нагревающий брагу медный змеевик, а анализатор включает ряд медных ситчатых пластин, проложенных в деревянной раме.

Двухколонный перегонный куб, спроектированный и запатентованный Саваллем (*Savalle*), можно использовать для приготовления не менее шести разных продуктов — от слабо- и среднеароматизированного рома до ректифицированного спирта. Путем соответствующих настроек загрузки и дистилляционных колонн, анализаторов, количеств альдегида, ректификатора и очистки возможно воспроизводить продукцию заводов, уже давно прекративших свое существование, но чьи торговые марки до сих пор существуют в сокращенных названиях того или иного напитка.

Для обогащения паров и жидкости в дистилляционной колонне применяются трапециевидные туннельные колпачки, колпачки барботажной ректификационной колонны и ситовые полотна. Первые легко вынимаются для снятия накипи, когда отложившийся сульфат кальция из браги со временем препятствует нагреву и работе анализатора. Для сокращения ручного труда в настоящее время чаще применяются химические реактивы.

В перегонных кубах Коффи цилиндрической формы повторены все искривления оригинального куба, и лишь несущая деревянная конструкция заменена на колонну из сплава меди и нержавеющей стали. В таких аппаратах медь сознательно используют для смягчения неблагоприятного воздействия серосодержащих летучих соединений на качество конечного продукта (такие соединения в большом количестве образуются в ходе брожения мелассы).

Крепость продуктов, дистиллированных в аппаратах непрерывного действия, составляет от 92,0% об. (перегонный куб Коффи) до 96,6% об. после перегонных кубов типа *Tri-Canada*. Выход продукта составляет 25–50 тыс. л чистого спирта в день (в зависимости от расчетной производительности аппарата).

На типичной дистилляционной установке (рис. 12.6) при круглосуточной работе за неделю можно получить 60 × 100 000 л продукта брожения или 6 млн л бражки с крепостью 7,0% об. При выходе 250 л чистого спирта на 1 т мелассы из 1680 т мелассы за неделю получается 420 000 л чистого спирта. Как и при дистилляции солодовых напитков, производительность обычных перегонных кубов в 10 раз меньше аппаратов, работающих по непрерывной технологии.

Производство сахара зависит от урожая сахарного тростника, собираемого обычно два раза в год, а поставки мелассы — от сроков ее измельчения, то есть времени уборки тростника. В связи с этим в производстве рома неизбежны «мертвые сезоны», когда на рынке просто нет мелассы.



Рис. 12.6. Схема дистилляции в аппарате непрерывного действия

Управление запасами бочек

Для контроля бочек для выдержки и устройств розлива, для прогнозирования перспектив развития рынка на основе многолетнего спроса требуется хорошее знание внешних рынков. От оценки ежегодного прироста рынка зависят выпуск продукции, закупка бочек для выдержки и требуемые складские мощности.

Заказ бочек следует осуществлять в зависимости от спроса на тот или иной тип рома. Когда старые бочки уже нельзя использовать, необходимо закупать новые, но с учетом существующих и будущих требований к напитку. Большинство предприятий по производству рома использует американские бочки или восстанавливают их на базе комплектов клепки. Для выдержанного в течение нескольких лет рома может понадобиться дополнительная выдержка в новых бочках для бурбона, а для некоторых типов рома с небольшим содержанием побочных веществ — выдержка в бочках, уже бывших в употреблении, но еще не исчерпавших свой ресурс. Для подчеркивания нюансов вкуса и аромата отдельных типов рома для последующего купажирования можно использовать бочки, обработанные или не обработанные углем.

Перед наполнением бочки нужно проверить на запах; посторонний или кислый запах может неблагоприятно повлиять на выдерживаемый напиток. Одна-единственная бочка с неудовлетворительными органолептическими свойствами может испортить весь будущий купаж. Естественно, что бочки с очевидными дефектами (треснутые, покоробленные, дырявые, со следами протечек и т. п.) необходимо заменять. По окончании выдержки перед опустошением бочки ее содержимое подвергается тесту на запах.

Бочки кодируют в соответствии с их происхождением или «историей»: новые бочки для бурбона относят к типу *FB 1 (Fresh Bourbon, 1-е наполнение)*. После первой выдержки в течение нескольких лет их обозначают как *FB 2 (Fresh Bourbon, 2-е наполнение)*. Соответственно, бочки после следующих выдержек кодируют как *UR 1* или *UR 2 (Unclassified, то есть не 1-е и не 2-е наполнение)*. Плотные крепкие типы рома, полученные дистилляцией в перегонных кубах, хорошо выдерживаются в новых бочках для бурбона, а более легкие виды рома лучше выдерживать в бочках типа *UR 1* или *UR 2*.

В настоящее время все шире применяется технология цветного лазерного кодирования наполненных бочек, позволяющая осуществлять правильное управление запасами.

Выдержка рома

Учитывая то, что крепость дистиллятов для рома обычно составляет 80–94,0% об., частую ром (в отличие от зернового и солодового виски) выдерживают в восстановленных американских бочках для бурбона при начальной крепости 83–85,0% об. В тропических условиях, когда температура постоянна в диапазоне 27–32 °С, а относительная влажность колеблется от 75 до 90%, выдержка идет быстрее, чем в условиях более умеренного климата. Если низкая влажность способствует потере влаги из бочек, то высокая — потере спирта. Высокая крепость, которая, как было доказано, замедляет процесс выдержки, под действием высокой температуры снижается. Считается, что потери спирта при выдержке рома составляют около 2,0 % в год, то есть они примерно такие же, как и в условиях более умеренного климата.

Дистилляты с разным содержанием побочных продуктов перед выдержкой можно купажировать. Легкие типы рома, дистиллированные в колонне, можно перед выдержкой в дубовых бочках купажировать с «тяжелым» ромом из перегонных кубов. После купажирования принято оставлять ром в покое на полгода так, чтобы купаж «устоялся».

Если недавно купажированный ром перед переливом в другую бочку оставляется на несколько месяцев выдерживаться, допускается многократное переливание из бочки в бочку до тех пор, пока не будет достигнуто нужное качество напитка. Бочки для производства «легкого» рома должны экстрагировать минимальное количество веществ, и как правило, для этого применяют бочки, близкие к исчерпанию своего ресурса.

В некоторые типы рома, требующие длительной выдержки (более 10 лет), добавляют сливовое вино или вино из заизюмленного винограда. Использование плодовых или заизюмленных вин способствует эффективности выдержки, хотя и делает ром более темным. В большинстве хорошо выдержанных типов рома степень потемнения превышает 1,0%.

В хранилищах для рома предусматривают ярусы для бочек (до 10 ярусов) и хорошую систему вентиляции. По старым колониальным нормативным актам ром, как и виски, должен выдерживаться не менее трех лет. По определению, ром — это дистиллят, полученный путем брожения и перегонки продуктов из сахарного тростника, произведенный в зоне произрастания последнего и обладающий органолептическими свойствами, присущими рому.

Вкус и аромат

Было установлено, что в выдержанных спиртах — коньяке, виски и роме — содержатся одни и те же побочные продукты, несмотря на то что их производят из разного сырья. Главное при этом — влияние дрожжей на сахара. У каждого такого спиртного напитка есть своя «изюминка», особое соединение или их сочетание, формирующие уникальные вкус и аромат, свойственные именно этому напитку [3, 10–12]. Ром — не исключение, и в нем было выделено соединение (2-этил-3-метилмасляная кислота), которое, как считается, образуется в результате бактериального воздействия на мелассу.

В мелассе содержится огромное количество гетероциклических соединений азота (продуктов реакции Майяра), и в роме превалируют именно эти соединения с необычными стереохимическими формами и названиями. В роме также содержится большое число фенольных соединений, некоторые из которых образуются в ходе брожения, а другие — в процессе этанолиза лигнина.

В уникальных типах рома содержится много сложных эфиров, образованных в результате этерификации летучих жирных кислот этиловым спиртом. Аромат такого рома зачастую путают с запахом сивушных масел, но он более сладкий, фруктовый и мягкий. Особый аромат придают рому этиловые эфиры уксусной, пропионовой, масляной, валериановой кислот и их высшие гомологи. Такой ром (с содержанием сложных эфиров выше 3,8 г/1 л чистого спирта) используется для производства ароматизированного трубочного табака или для производства купажированных видов рома.

Светлые и золотистые типы рома производят путем соответствующей выдержки с последующим осветлением активированным углем, в ходе которого удаляются и некоторые высшие эфиры, определяющие естественный аромат рома. Активированный уголь применяется лишь для рома крепостью менее 60,0% об.

Как и для виски, при проведении органолептического анализа на запах для более полного восприятия букета крепость рома снижают до 20–23,0% об.

Утилизация стоков

Как и все отрасли промышленности, где интенсивно используется вода, предприятия по производству спиртных напитков, в том числе и производители рома, вынуждены сливать в канализацию большое количество загрязненных стоков.

На предприятиях, руководство которых не ощущает гражданской ответственности за состояние окружающей среды, и в странах, где нет достаточного принуждения к исполнению природоохранного законодательства или где природоохранная деятельность финансируется недостаточно, дистилляционные стоки зачастую попадают в водоемы и неизбежно оказывают губительное влияние на флору и фауну, а также на обитателей прибрежных районов, вынужденных проживать вблизи безжизненных, пахнущих сероводородом и загрязненных водоемов. Барда, например, является ценным продуктом с остатками мелассы и дрожжевого осадка, но их содержание в ней (по общей потребности в кислороде, ОПК) составляет 100 000 ppm. Из нее можно приготовить сироп, называемый конденсатом растворимых веществ мелассы, который высушивают до порошкообразного состояния. Поскольку в ромопроизводящих районах выращивают рис, то его оболочка — идеальный источник сухой целлюлозы, которую можно смешивать с выпаренной бардой для производства отличного корма для скота, тем самым решив проблему утилизации как твердых, так и жидких отходов [5].

Еще одним способом переработки барды является анаэробное брожение или биопереработка. Из 1 кг барды можно получить 0,35 м³ метана. На крупных предприятиях образуется большое количество отходов с огромной ОПК-нагрузкой, из которых еженедельно можно производить несколько тысяч кубометров метана, используемого для получения пара, горячей воды и электроэнергии (пример — завод по производству рома *Bacardi* в Пуэрто-Рико).

Качество продукта

Термин «качество» можно понимать как постоянное стремление к совершенству, так как потребители «умнеют» и не собираются покупать продукцию неприемлемого качества.

Так как большую часть затрат на производство рома составляют затраты на мелассу, то закупать ее желательно по максимально низкой цене, эффективным образом хранить и перерабатывать так, чтобы сохранившиеся в ней сахара обеспечивали максимальный выход спирта.

Для проведения качественного брожения особенно важны выбор штаммов дрожжей и их качество. Кроме того, следует помнить о качестве воды, серной кислоты и сульфата аммония — вспомогательных материалов, способствующих эффективности брожения и влияющих на выход и качество дистиллята.

Немаловажным фактором качества является также соблюдение на предприятии санитарно-гигиенических требований, способствующих повышению производительности труда и повышающих выработку спирта. Свою роль в обеспечении постоянства качества продукта играет и управление запасами (этот касается и бочек, и других принадлежностей), и управление переработкой отходов, позволяющее внедрять «правильные методы производства» и регулировать количество жидких и твердых отходов.

Меласса

Поставщик мелассы обязан предъявлять результаты анализа качества свежей мелассы, отгружаемой предприятию по дистилляции, по согласованной с потребителем спецификации. Обязательному анализу подлежат следующие параметры:

- Удельная плотность в градусах Брикса
- Общее содержание сахаров в пересчете на инвертный сахар, % масс.
- Содержание сахарозы, % масс.
- Редуцированные сахара, % масс.
- Сульфатированная зола, % масс.
- Азот, % масс.
- Фосфаты, % масс.
- Камеди, % масс.
- Значение pH
- Цвет
- Запах
- Отходы, % масс.
- Гидроксиметилфурфуральдегид, % масс.

Общее содержание сахаров измеряют по методу Лейна–Эйпона (*Lane–Eynon*), принятому в качестве стандартного теста на содержание сахаров в мелассе. Для оценки содержания сбраживаемых сахаров (сахарозы, фруктозы и глюкозы) все чаще применяется жидкостная хроматография высокого разрешения (*HPLC*). Плотность по Бриксу измеряют с помощью ареометра Брикса в водном растворе мелассы (1 : 1). Корреляция между плотностью и содержанием сахара в мелассе низка из-за высокой концентрации несбраживаемых растворенных сухих веществ.

Вода, дрожжи и брожение

Так как в производстве рома применяются сухие хлебопекарные дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*, играющие при брожении основную роль, необходимо проводить микробиологические и химические анализы дрожжей, воды и хода брожения.

Вода

О качестве воды судят по ее цвету, запаху, микробиологическим характеристикам и химическим свойствам.

Проводят следующие микробиологические анализы воды:

- на содержание жизнеспособных микроорганизмов (КОЕ);
- на колиформы и *E. coli*;
- на фекальные стрептококки;
- на сульфитредуцирующие бактерии и на *Clostridium perfringens*.

Химический анализ воды проводят на значение pH, электропроводность, на содержание металлов и солей.

Наличие контаминации воды фекальными микроорганизмами, даже очень низкой, не допускается. При использовании хлорированной воды необходимо проводить регулярные анализы на содержание свободного и остаточного хлора.

Дрожжи

Дрожжи в ходе размножения очень уязвимы для контаминации, особенно пастообразные или прессованные дрожжи без соответствующего охлаждения, если сравнить их с активными сухими дрожжами, срок годности которых продлен путем их охлаждения до температур 1–5 °С. Замораживать дрожжи не следует.

Засевные дрожжи необходимо тщательно проверять:

- на наличие диких дрожжей и бактерий;
- на жизнеспособность;
- на количество КОЕ дрожжей и бактерий /мл в культуральной среде с помощью гемацитометра;
- на концентрацию дрожжей в прессованных дрожжах по сухой массе.

Ход брожения

Брага до внесения дрожжей, сбраживаемая и готовая брага в большой степени подвержены контаминации. Для контроля размножения микроорганизмов-контаминантов очень важно санитарно-гигиеническое состояние предприятия, и для мониторинга уровня контаминации проводят следующие микробиологические анализы:

- на количество КОЕ бактерий и дрожжей в браге без дрожжей;
- на присутствие микроорганизмов порчи в сбраживаемой браге — аэробных, молочнокислых бактерий и диких дрожжей.

Ход брожения отслеживается путем регулярных (каждые 6 ч) замеров значений рН, содержания сахаров и фосфатов, кислотности, температуры и содержания в получаемой браге спирта. Содержание остаточного сахара устанавливают жидкостной хроматографией по любому из несбраживаемых сахаров. Жизнеспособность дрожжей в начале и конце брожения является показателем реакции дрожжей на условия питательной среды. Как мы уже отмечали выше, путем оценки жизнеспособности дрожжей можно в ходе одного микроскопического анализа получить достоверные данные относительно общего содержания микроорганизмов-контаминантов.

Санитарно-гигиенические условия

Для успешного производства спиртных напитков необходимо соответствующее санитарно-гигиеническое состояние предприятия. Методика проведения санитарного контроля по содержанию АТФ (аденозинтрифосфата) позволяет проводить анализы достаточно быстро — как загрязненности воды, так и чистоты внутренних поверхностей резервуаров. Этот основанный на биолюминисценции метод может применяться и для контроля качества мойки и ополаскивания резервуаров и трубопроводов.

Дистилляция

Качество готового дистиллята контролируется по скорости перегонки, скорости поступления браги в дистилляционный аппарат непрерывного действия, крепости спирта, давлению пара, температуре и скорости дефлегмирования. На производительность дистилляционного аппарата и качество выпускаемого продукта в некоторой степени влияет площадь загрязнений внутренних поверхностей. Для уменьшения содержания в продукте сернистых соединений может потребоваться применение медных вставок.

Присутствие в браге камедей может приводить к вспениванию и нежелательному затоплению тарелок с соответствующим уменьшением паровыделения.

Контроль дистилляции осуществляется ареометрически или с помощью встроенных денситометров (помимо регулярных органолептических оценок готового продукта).

В настоящее время контроль дистилляции по непрерывным технологиям ведется с помощью подключенных к ПК программируемых логических контроллеров, автоматически настраивающих контролируемые параметры, что позволяет сократить ошибки вследствие человеческого фактора с повышением качества продукта и производительности аппарата.

Наряду с человеческим носом бесценным инструментом для определения содержания побочных продуктов является газовая и жидкостная хроматография. В производстве нейтральных спиртов для выявления присутствия окисляемых примесей помимо газовой хроматографии по-прежнему применяется перманганатный тест.

Для обеспечения постоянства качества конечного дистиллята выполняют следующие анализы:

- определение процентного содержания выдержанного спирта в конечной браге;
- пикнометрический, ареометрический или денситометрический анализы для измерения % об. содержания спирта;
- газовая хроматография для измерения концентраций побочных продуктов (см. рис. 12.7–12.10), которая проводится также для измерения потерь спирта в барде;
- атомно-абсорбционный спектрометрический анализ для измерения содержания меди в осадке;
- перманганатный тест на нейтральные спирты;
- органолептическая оценка приемлемости продукта на наличие посторонних привкусов и запахов.

Бочки

Качество бочек зависит от их «истории» до наполнения — от того, были ли заполняемые бочки изготовлены из особой клепки, представляют ли они собой пустые бочки американского типа, обработаны они углем или нет, и т. п.

Бочки изготавливают из американского белого или французского дуба. Французский дуб из провинции Лимузен влияет на характеристики выдержки, а у американского дуба волокна тоньше, чем у французского.

На сроки выдержки и, следовательно, на качество продукта при данной выдержке влияет и размер бочек — чем они меньше, тем короче выдержка.

Бочки проверяют на физические повреждения (наличие трещин, коробление ободов и т. п.). Червоточины обычно заделывают. Бочки с кислым или другими посторонними запахами подлежат отбраковке, иначе впоследствии в брак попадет весь выдержанный в них продукт.

Закупку и поставку качественных бочек необходимо доверять квалифицированному специалисту по бочкам «с наметанным глазом». Оценка затрат на бочки должна производиться задолго до их наполнения. Выдержку следует осуществлять в бочках, помещенных в специальные ярусные хранилища или штабелированных на поддонах.

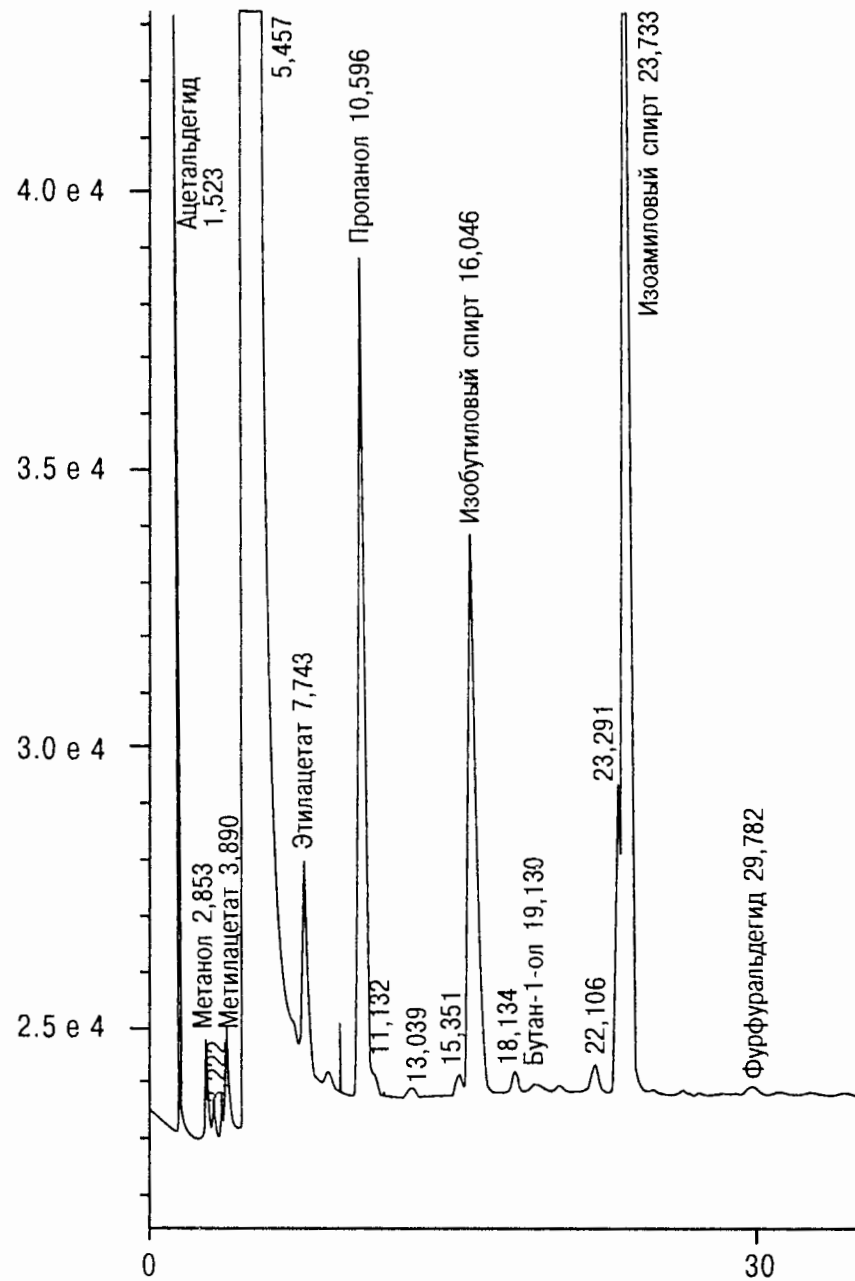


Рис. 12.7. Хроматограмма рома, дистиллированного в перегонном кубе

Сточные воды

Контроль и мониторинг выбросов в атмосферу, сбросов сточных вод в природные водоемы и канализацию, удаления твердых отходов помогает минимизировать затраты на сырье, материалы и энергопотери. На предприятии по производству рома такой контроль осуществляет путем слежения за паровыми котлами и правильной регулировки дизель-генераторов. Существует специальное оборудование для проверки загрязненности стоков по химической и биологической потребности в кислороде, по общему содержанию сухих веществ, масел и жиров. Содержание солей тяжелых металлов (в частности, меди) проводят методами атомной масс-спектрометрии. Контроль за соблюдением «правильных методов производства» и «надлежащего санитарно-гигиенического состояния» следует вести постоянно.

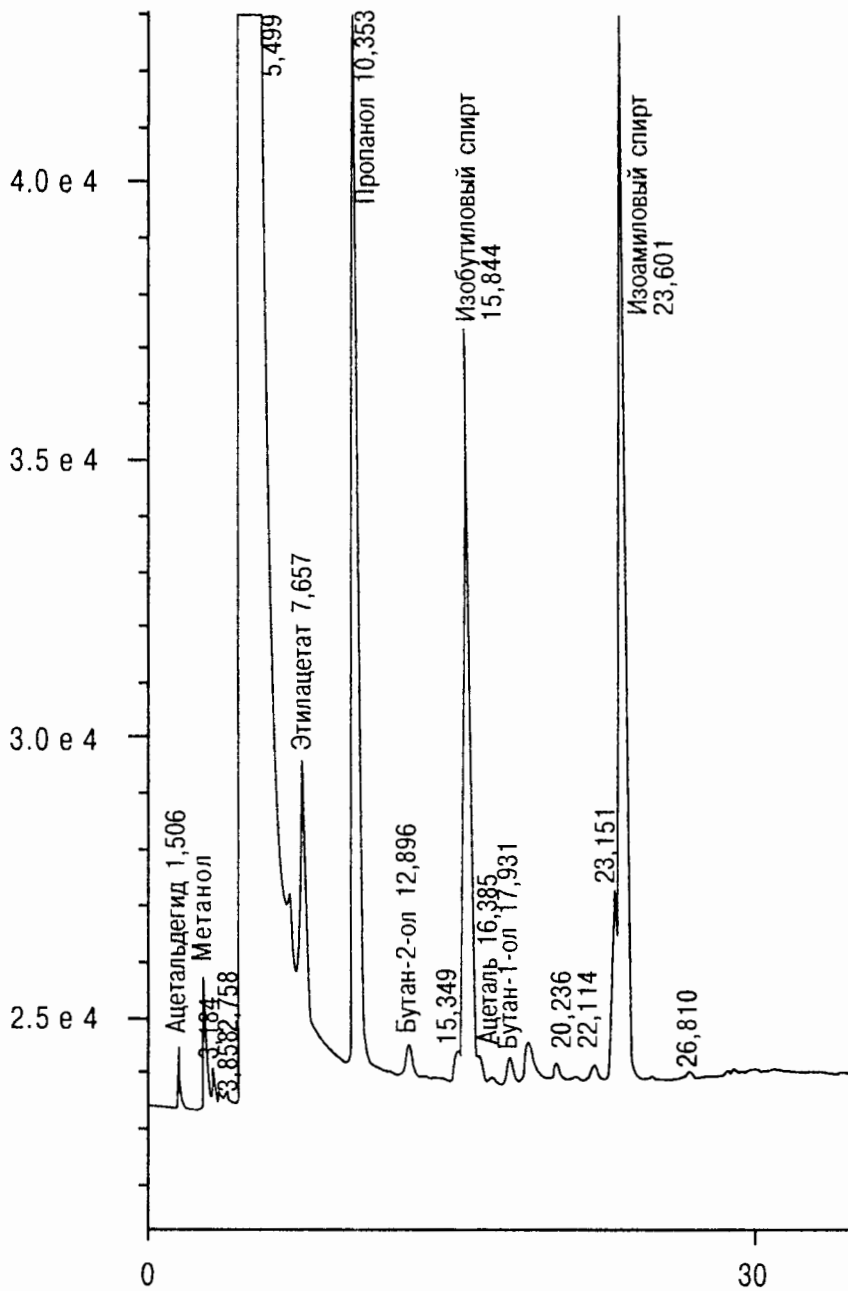


Рис. 12.8. Хроматограмма рома, дистиллированного в перегонной колонне

Ром в бутылках

Мы уже отмечали выше, что более 220 видов рома в бутылках поставляется с Карибских островов (за исключением района Демерары в Гайане, известного своими видами рома и пуншем). Отличительной чертой каждого вида рома является его цвет — от прозрачного до очень темного; виды рома различаются также по содержанию сложных эфиров (от менее 10 г до более 100 г/100 л чистого алкоголя) и по степени потемнения, меняющейся от 1 до 8% в зависимости от цвета и возраста рома. Разным является и содержание высших спиртов (среднее значение — около 60 г/100 л чистого алкоголя, что сравнительно немного по сравнению с некоторыми сортами солодового виски).

Известно, что в роме содержится очень много летучих жирных кислот (около 60 г/100 л чистого алкоголя), 90% которых составляют уксусная кислота, масляная и пропионовая кислоты при явном преобладании пропионовой. К жирным кислотам,

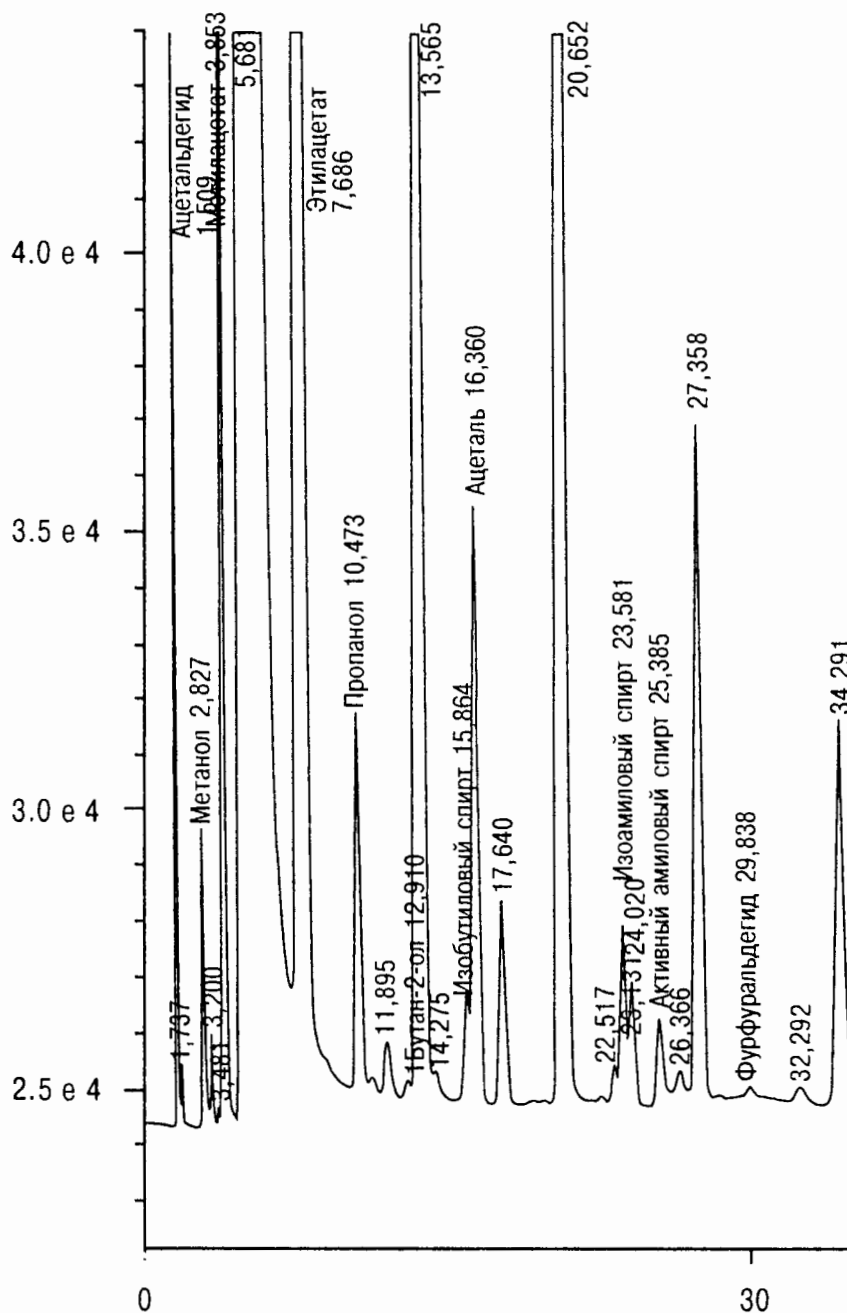


Рис. 12.9. Хроматограмма рома с высоким содержанием сложных эфиров, дистиллированного в перегонном кубе

сложные эфиры которых вызывают образование «холодной мути», относятся мирис-тиновая, пальмитиновая и пальмитолеиновая кислоты [83].

Помимо спиртов, жирных кислот и сложных эфиров в роме также содержатся фенолы, лактоны, углеводороды, ацетали и производные пиразина.

Светлые виды бутилированного рома с низким содержанием сложных эфиров и высших спиртов после начального купаживания требуют небольшой последующей обработки (лишь разбавления деминерализованной водой для снижения крепости до требуемой при розливе). Для поставки рома на местные тропические рынки холодное фильтрование не требуется (оно вообще не требуется для светлых видов рома).

Более «тяжелые» виды рома для снижения воздействия сложных эфиров жирных кислот на крепость при розливе подлежат холодному фильтрованию. Охлаждение обычно проводится при температуре -10°C , намного более низкой, чем для

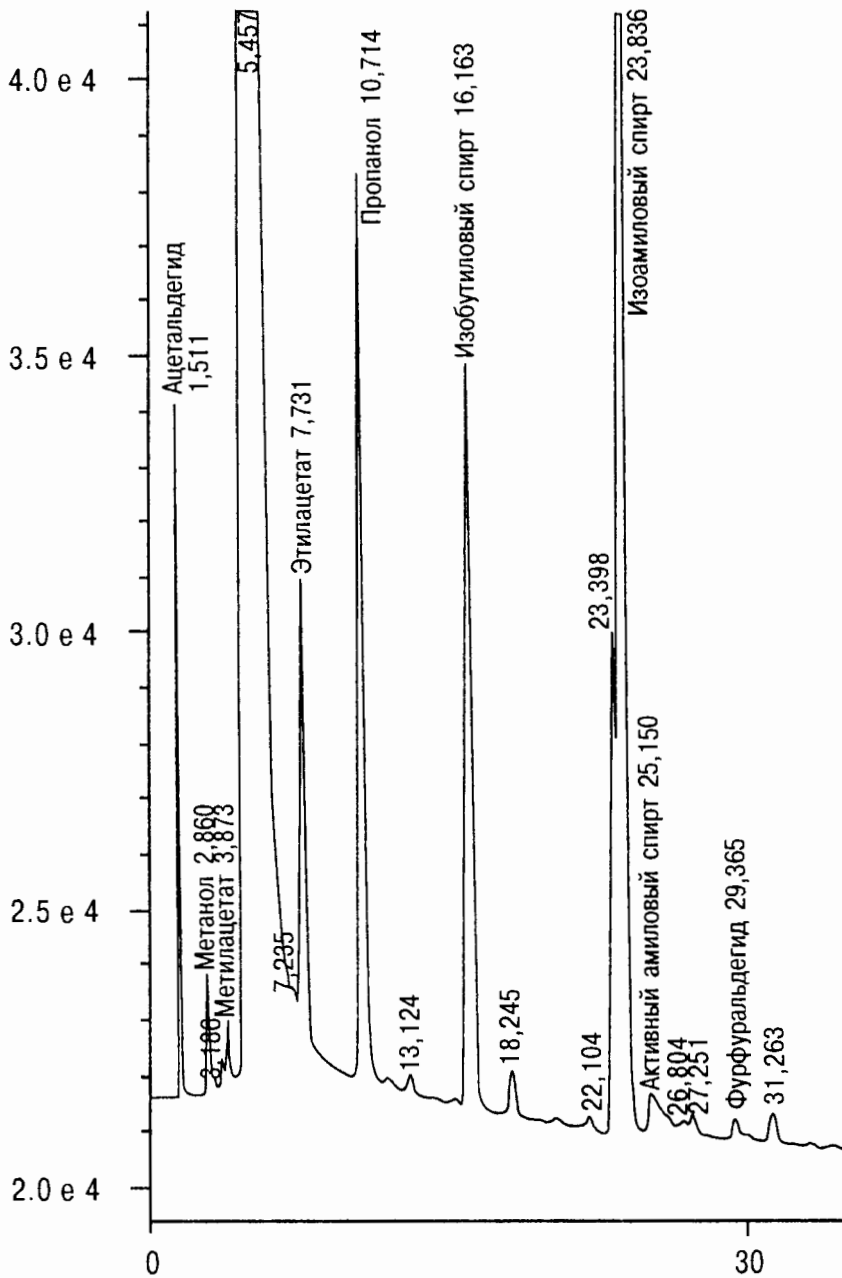


Рис. 12.10. Хроматограмма рома *Demerara* 12-летней выдержки

шотландского виски. Температура охлаждения зависит от требуемой степени удаления сложных эфиров жирных кислот.

Деминерализованная вода для разбавления рома обычно имеет электропроводность, равную 10–15 мкС.

Ром в бутылках подлежит следующим анализам:

- органолептическому;
- на крепость;
- на степени потемнения (матирования);
- на общую кислотность;
- на общее содержание сахара;
- на экстрактивность;
- на плотность по Бриксу;
- на цвет;
- на мутность;

- на значение рН;
- на содержание альдегидов;
- на содержание сложных эфиров (методом омыления);
- на содержание ионов металлов;
- газохроматографическому (табл. 12.3).

Таблица 12.3

Газохроматографический анализ различных видов рома, г/л чистого алкоголя

Компоненты	Ром с высоким содержанием сложных эфиров	Ром, произведенный в дистилляционной колонне	Ром, произведенный в перегонном кубе	Выдержанный ром
Ацетальдегид	16,2	0,6	9,5	5,8
Метанол	4,7	2,3	1,8	2,4
Этилацетат	96,2	—	3,9	0,9
Изобутиловый спирт	6,4	48,1	44,5	51,5
Ацеталь	16,5	0,6	—	—
Изоамиловый спирт	4,7	31,5	47,9	75,4
Амиловый спирт, общее содержание	2,7	—	—	3,1
Фурфурал	0,8	—	0,7	1,2

Показатели газохроматографической колонны: 2 м, наружный диаметр 0,25 дюйма, внутренний диаметр 2,0 мм, фаза А: 5,0% *Carbowax 20M*, размер ячейки: 80/120. *Carbopack BAW Chromatograph: H-P 5890*, температура 70 °С, процесс изотермический.

Технические условия разрабатывают с учетом некоторых допусков по приведенным выше параметрам того или иного типа рома.

Резервуары для купажирования и последующего розлива изготавливают из дерева или нержавеющей стали, используя пластинчатые или рамные фильтры с крупнозернистыми и стерилизующими фильтровальными материалами. На каждом предшествующем розливу этапе продукт проверяют по параметрам качества, основное внимание уделяя резервуару, откуда ром поступает на розлив.

Некоторые выводы и резюме

Названия островов Карибского моря — Пуэрто Рико, Доминика, американские и британские Виргинские острова, Мартиника, Сент-Люсия, Сан-Мартен, Синт Маартен, Сент-Винсент, Антигуа, Гренада, Сент-Китс, Барбадос, Гваделупа, Тринидад и Мария Галанте звучат, как в справочнике курортов. Наряду с Демерарой, находящейся в континентальной Южной Америке, они поставляют на мировой рынок более 230 видов рома.

С момента появления плантаций сахарного тростника, обрабатывавшихся рабами, ром в бутылках и бочках поставлялся во все части земного шара. Иногда его выдерживали в странах назначения, а иногда он поступал уже в бутылках.

Типы рома бывают очень разными — его используют в коктейлях и как послеобеденный напиток типа коньяка или чистого солодового виски, смакуемых после еды.

История рома может напомнить его буйное пиратское и моряцкое прошлое (известна фраза Уинстона Черчилля, что британский флот живет «ромом, содомией и плетью»).

В 1655 г. адмирал Пенн впервые разрешил морякам употреблять ром, подслащенный лаймом. В 1731 г. был установлен дневной рацион моряка, включавший полпинты рома. В 1731–1740 гг. из-за пьянства на кораблях погибло так много моряков, что в 1740 г. адмирал Вернон приказал наполовину разбавлять ром водой, и с тех пор такая смесь получила название «грог»*.

После гибели адмирала Нельсона при Трафальгаре его тело везли в Англию в бочке с ромом. По пути рома для питья стало не хватать, и некоторые сопровождающие позволяли себе опрокинуть рюмку-другую из бочки с телом Нельсона, после чего ром иногда называют «Кровью Нельсона». Дневной рацион моряка с ромом был отменен британским Адмиралтейством лишь в 1970 г.

Несмотря на появление современного оборудования и технологий, качество рома, основанное на ремесленном производстве, остается превосходным. Ром, как и виски, коньяк и арманьяк, считают аристократическим, выдержанным в бочках спиртным напитком. До тех пор пока будет спрос на тростниковый сахар, где бы ни выращивался сахарный тростник, там будут производить ром.

* От англ. *grog* — фай, текстильный материал, из которого был сшит мундир адмирала Вернона.

ВОДКА, ДЖИН И АНАЛОГИЧНЫЕ СПИРТНЫЕ НАПИТКИ*

Р.И. Айлотт (*R.I. Aylott*)

Введение

В качестве основы для приготовления водки, джина и других аналогичных спиртных напитков используется высококачественный спирт. Для придания напиткам особых вкусо-ароматических свойств их подвергают специальной обработке. Спиртные напитки этой категории являются, как правило, бесцветными и, в отличие от виски, бренди и рома, не нуждаются в выдержке. Входящий в их состав спирт является, как правило, дистиллятным (нейтральным) спиртом (известным как этиловый спирт из пищевого сырья), то есть ректификованным продуктом, прошедшим перегонку до крепости свыше 96% об. Водку в основном производят на основе чистого спирта, хотя в состав многих рецептов водок входят вкусо-ароматические добавки. Основу джина составляет спирт, дистиллированный с можжевельником, или можжевельник (а также ряд других компонентов) служит в качестве вкусо-ароматической добавки. Так, известны можжевельная водка (*Genever*) и «Штайнхагер» (*Steinhager*, по названию швейцарского городка). В некоторые такие спиртные напитки добавляют тмин (тминная водка, *aquavit*), анисовое семя (анисовая водка, пастис, узо) и горькие настойки. В промышленном производстве спиртных напитков ликероводочные изделия можно выделить в особую категорию [39]. Научные основы их производства освещены в работах «Классическая водка» [16] и «Классический джин» [5].

Водка, джин и другие ликероводочные изделия обычно поступают в продажу с крепостью 35–40% об. (в зависимости от местных нормативных актов), хотя можно найти и напитки с крепостью, например, 47,3% об. Водку и аналогичные напитки можно употреблять как неразбавленными, так и в составе коктейлей вместе с другими алкогольными напитками, или смешивая с безалкогольными напитками (например, с тоником или содовой). Водка, джин и анисовая водка (пастис) по объемам продаж ликероводочных изделий занимают ведущие позиции в мире, и основное внимание ниже мы уделим именно им.

Водка

Водка представляет собой смесь этилового ректификованного спирта с смягченной водой, прошедшую очистку активированным углем и фильтрацию. Происхождение

* Издательство «Профессия» выражает глубокую признательность проф., д. т. н. Л. В. Рымаревой за помощь, оказанную при редактировании данной главы.

водки относят к России и Польше, где она неотъемлемо связана с социально-культурными и историческими традициями. В настоящее время помимо России и Польши к числу главных производителей водки относятся также Финляндия и Швеция. Во второй половине XX века популярность водки в странах Запада резко возросла, и сейчас водку производят во многих странах, хотя по-прежнему наиболее популярные торговые марки связаны со странами Восточной Европы. Водки иногда ароматизируют различными ингредиентами — например, цедрой цитрусовых, имбирем, гвоздикой, перцем, черной смородиной и сахаром*.

Джин

Джин получают, добавляя в спирт различные растительные добавки. Основными его ингредиентами являются высококачественный дистиллятный спирт, растительные добавки (можжевельник, кориандр, дягиль) и очищенная вода. «Дистиллированный джин» получают путем перегонки ректифицированного спирта и воды в присутствии растительных добавок и последующего разбавления полученного напитка водой до регламентированной в данной местности крепости. Название «Лондонский сухой джин» (*London dry gin*) может означать тип дистиллированного джина, а название «Плимутский джин» (*Plymouth gin*) — место его производства (г. Плимут, Великобритания).

Джин ведет свое происхождение из Голландии и был завезен в Англию воевавшими на территории нынешних Нидерландов солдатами. Название «джин» происходит от искаженного французского слова *genievre* (можжевельник). В скором времени джин в Англии стал конкурировать с двумя другим популярными в то время спиртными напитками — с карибским ромом и с французским бренди. В 1688 г. Вильгельм Оранский стал королем Англии и принял закон, запрещающий ввоз иностранных спиртных напитков, что должно было стимулировать местных фермеров, выращивавших зерновые культуры, заняться изготовлением джина из местного зерна.

В книге «Мировой путеводитель по спиртным напиткам» [23] приводятся цифры, иллюстрирующие рост потребления джина: с 0,5 млн галлонов в 1690 г. до почти 5 млн в 1727 г. Производство джина в одном только Лондоне достигло к 1733 г. 11 млн галлонов. Рост пьянства и связанных с ним беспорядков вызвал появление в 1736 г. ряда законов о джине, которые привели к сокращению количества торговых точек по продаже джина и увеличению цены на него. Их введение, однако, не привело к желаемым результатам, и в 1743 г., когда производство джина достигло 20 млн галлонов, они были отменены. Более разумный закон был принят в 1751 г. Производимый в то время джин был очень резким на вкус, что, несомненно, было результатом недостаточной

* Приоритет России в изобретении водки признан во всем мире. История русской водки начинается с XIV–XV веков, когда происходило зарождение русского винокурения и была изобретена технология получения хлебного спирта из местного сырья (подробнее см.: Похлебкин В. В. Чай и водка в истории России. — Красноярск, 1995; Похлебкин В. В. История водки. — М., 1991). В 1472–1478 гг. Иоанн III устанавливает государственную монополию на производство и продажу «хлебного вина», а в 1533 г. в Москве открывается первый «царев кабак», и торговля водкой сосредоточивается в руках царских чиновников. Во второй половине XVIII века появляется множество сортов водки, а при Екатерине II винокурение становится привилегией дворянского сословия. Многие сорта водки в тот период представляли собой, как правило, ароматизированные спиртные напитки, изготовленные с использованием различных растительных и фруктово-ягодных компонентов. — *Примеч. науч. ред.*

ректификации. Перегонка такого джина осуществлялась в медных перегонных кубах, что насыщало его побочными продуктами брожения (по сравнению с современнымджином). Вкус такого джина корректировался лимоном или подслащивался сахаром (последний тип джина известен как *Old Tom*). Во второй половине XIX века появился неподслащенный «сухой» джин. Этот тип джина наиболее близок к современному популярному сорту джина — *London dry gin*.

Прочие аналогичные спиртные напитки

Среди большого разнообразия производимых в мире ликероводочных изделий большой популярностью пользуются анисовая водка, пастис и узо. Первые два напитка ведут свое происхождение от абсента (полынной водки) — спиртного напитка, созданного во Франции в конце XVIII века с использованием смеси трав, включающей полынь горькую. Абсент стал очень популярен во Франции, но в связи с неумеренным его потреблением и содержанием потенциально опасных для здоровья соединений французское правительство в 1915 г. запретило его производство.

Пастис (в переводе «смесь») производится с использованием полыни горькой и аниса. Производство пастиса также было запрещено во Франции во время первой мировой войны. После ее окончания Поль Рикар (*Paul Ricard*) представил потребителям свою, ныне широко известную, торговую марку. Во время второй мировой войны производство пастиса снова запретили, а после ее окончания напиток обрел всемирную славу. В отличие от большинства видов джина и водки, и анисовая водка, и пастис обладают цветом. При разбавлении водой анисовая водка меняет цвет с желтого на желтовато-зеленый, а пастис — с коричнево-желтого на серый.

Еще одним популярным спиртным напитком, получаемым путем добавления анисового семени, является греческая водка узо. Похожий напиток — южноамериканский «аквадъенте» — готовится из подслащенного тростникового спирта, обработанного экстрактами анисового семени.

Определения и нормативные акты

Водка, джин и другие основные напитки на основе спирта определяются нормативными актами ЕС (Директива ЕС № 1576/89, 1989 г.). Аналогичные положения существуют в США, Канаде и Австралии. Во многих странах-производителях спиртных напитков существует свои нормативные акты, отражающие местные особенности*.

Ректификованный этиловый спирт

По нормативным актам большинства стран в производстве спиртных напитков разрешен к применению только этиловый спирт сельскохозяйственного происхождения, полученный после спиртового брожения сельскохозяйственного продукта

* В России термины и определения спиртных напитков изложены в ГОСТе Р52190–2003 «Водки и изделия ликероводочные. Термины и определения», а их характеристики в следующих стандартах: ГОСТ Р51355–99 «Водки и водки особые. Общие технические условия»; ГОСТ 51625–2000 «Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия»; ГОСТ Р52191–2003 «Ликеры. Общие технические условия»; ГОСТ Р52192–2003 «Изделия ликероводочные. Общие технические условия»; ГОСТ 7190–93 «Изделия ликероводочные. Общие технические условия». — *Примеч. науч. ред.*

(природного источника углеводов) путем дистилляции. Это полностью исключает использование синтетических спиртов, получаемых из ископаемого топлива. Характеристики этилового спирта сельскохозяйственного происхождения (органолептические свойства, минимальное содержание этилового спирта в % об. и максимальное содержание посторонних веществ) согласно Приложению I к Директиве ЕС сведены в табл. 13.1. Установлены минимальная крепость 96% об. и максимальные значения других веществ (Директива ЕС №. 1576/89, 1989). Минимальная крепость спирта-ректификата составляет 95% об. (190° по единицам, принятым в США). Следует отметить, однако, что крепость большинства нейтральных спиртов высшего качества значительно превышает эталонные показатели.

Таблица 13.1

**Характеристики этилового спирта
сельскохозяйственного (природного) происхождения (Директива ЕС №. 1576/89, 1989 г.)**

<i>Органолептические характеристики: отсутствие явных вкусов, отличных от вкуса исходного сырья</i>	
Минимальная крепость, % об.	96
Содержание других веществ, г/100 л спирта при креп. 100% об., не более	
Общая кислотность, в пересчете на уксусную кислоту	1,5
Сложные эфиры, в пересчете на этилацетат	1,3
Альдегиды, в пересчете на ацетальдегид	0,5
Высшие спирты, в пересчете на 2-метил-1-пропанол	0,5
Метанол	50
Сухой экстракт	1,5
Летучие азотистые основания в пересчете на азот	0,1
Фурфурал	Не обнаруживается

Водка

Согласно нормативным документам ЕС по спиртам, водка определяется как «спиртной напиток, получаемый путем ректификации этилового спирта из пищевого сырья или отфильтрованный через активированный уголь... так, чтобы органолептические свойства сырья были соответственно подавлены». Для придания напитку более выраженных органолептических свойств допускается применение вкусо-ароматических добавок.

Согласно нормативным актам Управления США по спиртным напиткам, табачным изделиям и огнестрельному оружию (*The United States Bureau of Alcohol, Tobacco and Firearms, BATF*), водка определяется как «нейтральный спирт, дистиллированный или обработанный активированным углем или другими материалами таким образом, что он не имеет ощутимого вкуса, запаха или цвета». Минимальная крепость при розливе в бутылки составляет 40% об., причем допускается использование различных добавок (в том числе сахара не более 2 г/л и лимонной кислоты не более 150 мг/л). В нормативных актах США существует отдельное определение для ароматизированных водок, крепость которых составляет не менее 35% об.

По канадским нормативным актам, водка — это «спиртосодержащий напиток, полученный путем обработки зернового или картофельного спирта активированным углем и представляющий собой напиток без ярко выраженного вкуса или аромата» (применение добавок не допускается).

Согласно австралийским нормативным актам определение водки напоминает определение джина, причем разрешено применение некоторых добавок, а крепость при розливе должна составлять не менее 37% об.*

Джин

Определение джина согласно нормативным актам ЕС является, пожалуй, наиболее всеобъемлющим. Напиток может называтьсяджином, если он произведен путем ароматизации этилового спирта сельскохозяйственного (природного) происхождения с соответствующими органолептическими характеристиками естественными (или тождественными естественным) вкусовыми добавками таким образом, что преобладающим является вкус можжевельника. Дистиллированный джин — это «продукт, произведенный исключительно путем повторной дистилляции соответствующего этилового спирта сельскохозяйственного происхождения с начальной крепостью 96% об. в дистилляционных аппаратах, обычно используемых для дистилляции джина, в присутствии можжевельника и других растительных экстрактов с преобладанием можжевелового вкуса и аромата». Это определение подходит и для различных вариантов смесей дистиллированного джина и этилового спирта с естественными (или тождественными естественным) вкусовыми добавками. Джин, получаемый простым добавлением к этиловому спирту вкусовых экстрактов и специй, не может считаться дистиллированнымджином и относится к джинам смешанного состава. В странах ЕС минимальная потребительская крепость джина должна составлять 37,5% об., причем существует ряд местных требований. В Великобритании, например, содержание свинца в джине (и в других спиртных напитках) должно быть не более 0,2 ppm [15].

* В соответствии с Национальными стандартами РФ «водка» — это спиртной напиток, представляющий собой бесцветный водно-спиртовой раствор крепостью 40,0–45,0; 50 и 56% об. с мягким, присущим водке вкусом и характерным водочным ароматом. Существует также термин «особая водка» — крепостью 40,0–45,0% с подчеркнуто специфическим ароматом и мягким вкусом, получаемым за счет внесения ингредиентов. По ГОСТу Р 51355–99 водки и водки особые представляют собой спиртные напитки крепостью 40,0–45,0; 50,0 и 56%, полученные обработкой специальным абсорбентом водно-спиртового раствора, с добавлением ингредиентов или без них, с последующим фильтрованием. Процесс производства водки разработан русскими специалистами и учеными в XVI–XX веках. Особенность русской водки заключается в использовании специально приготовленной воды из артезианских скважин и других водных источников России, спирта, получаемого при переработке озимых зерновых культур, произрастающих в почвенно-климатических условиях России, и таких технологических операций, как обработка по специально разработанным режимам водно-спиртового раствора активированным по особой технологии березовым углем, а также внесение в рецептуры русских водок компонентов, характерных для природных условий России. Все эти этапы обеспечивают определенный микросостав примесей, придающий русским водкам характерные вкус и аромат.

Русская водка производится со строгим соблюдением технологического процесса, разработанного специалистами и учеными Всероссийского научно-исследовательского института пищевой биотехнологии (Москва) в соответствии с ГОСТами и рецептурами. Качество водки подтверждается сертификатом соответствия, выданным Всероссийским центром стандартизации и метрологии, и гигиеническим сертификатом российских органов санитарно-эпидемиологического контроля.

В настоящее время имеется множество различных марок водок. Среди наиболее распространенных и признанных в России водок — Столичная, Московская, Русская, Кубанская, Кристалл, Лимонная, Охотничья, Перцовка, Зубровка, Сибирская, Старка, Юбилейная и др. — *Примеч. науч. ред.*

Американское определение джина (*BATF*) отличается от определения ЕС по двум основным аспектам. Во-первых, дистиллированный джин может производиться путем первичной или вторичной перегонки. Во-вторых, розлив джина в бутылки должен производиться при крепости не менее 80° (по мере крепости США, *US proof*), что соответствует европейской крепости 40% об. В канадском определении джина нет понятия «дистиллированный джин», а крепость джина должна быть не менее 40% об. По австралийским нормативным актам джин может содержать сахар, мед, специи, концентрация метилового спирта в нем не должна превышать 0,4 г/л, а крепость при розливе в бутылки должна составлять не менее 37 % об.

Прочие ароматизированные ликероводочные изделия

Законодательство ЕС относительно других ликероводочных изделий достаточно четко регламентирует эти изделия. К напиткам, производимым на основе пищевого этилового спирта сельскохозяйственного происхождения, относятся спиртовые настойки горечавки (генциана), спиртные плодово-ягодные напитки, можжевеловые настойки (кроме джина), спиртные напитки с добавлением тмина и спиртные напитки с добавлением анисового семени.

На основе можжевельника выделяется целый ряд напитков, хотя вкус можжевеловых ягод отдельного описания не требует. К подобным напиткам относят *genievre*, *jenever*, *genever* и *pecket*. Горькие настойки и напитки, настоянные на тмине или анисовом семени, выделены в особую категорию с описанием растительных ингредиентов, технологии их мацерации и/или перегонки, крепости и содержания дистиллята в конечном продукте, содержания сахара, анетола и сухого экстракта.

Спиртные напитки с добавлением анисового семени включают в себя анисовую водку, пастис и узо. Первая приобретает свой характерный вкус в результате добавления в него при приготовлении смеси аниса, звездчатого аниса и фенхеля (укропа). Пастис должен содержать натуральные экстракты корня лакрицы и иметь содержание сахара не более 100 г/л, а анетола — 1,5–2 г/л. Греческая водка узо должна быть произведена в Греции, быть бесцветной и иметь содержание сахара не более 50 г/л (эти требования к составу данных напитков частично приведены в табл. 13.2; подробнее см. Директиву ЕЭС № 1576/89, 1989 г.).

В последнее время правительства ряда стран предпринимают меры к тому, чтобы избежать использования растительных ингредиентов при производстве спиртных напитков (из опасения, что в них могут содержаться токсичные соединения). Несмотря на то что большинство растительных экстрактов, добавляемых для модификации вкуса, при производстве большинства ликероводочных изделий не представляют токсикологической опасности, производителям следует помнить об этой потенциально возможной проблеме. Нормативные акты ЕС определяют список вкусовых добавок, допущенных для производства пищевых продуктов (Директива ЕС от 22 июня 1988 г.). Эта директива применяется и к спиртным напиткам, определяя максимальное содержание некоторых соединений, входящих в состав добавок (например, кумарина, циановодородистой кислоты, сафрولا и туйона). Перед Комиссией ЕС была поставлена задача разработать список существующих добавок и их источников, что привело к появлению рекомендаций по использованию таких добавок в производстве пищевых продуктов [11].

Таблица 13.2

**Основные виды ликероводочных изделий, определенные в нормативных актах ЕС
(Директива ЕЭС № 1576/89, 1989 г.)**

Преобладающий вкус	Ботаническое наименование	Название напитка	Содержание алкоголя, % об., не менее
Можжевельник	<i>Juniperus communis</i>	<i>Wacholder, Ginebra, Genebra, Genievre, Jenever, Genever, Peket gin, Distilled Gin</i>	37,5
Тмин/укроп	<i>Carum carvi L./ Anethum graveolens L.</i>	<i>Akvatit, Aquavit</i>	37,5
Анисовое семя: Звездчатый анис	<i>Illicium verum</i>	<i>Anis</i>	35
Анис	<i>Pimpinella anisum</i>		
Фенхель	<i>Foeniculum</i>		
Анисовое семя + лакрица	<i>Glycyrrhize glabra</i>	<i>Pastis</i>	40*
Анисовое семя + смола мастикового дерева	<i>Pistacia lentiscus</i>	<i>Ouzo</i>	37,5**
Горький		<i>Amer, bitter</i>	15
Безвкусный		Водка	37,5
Мягкий		Водка	37,5

* Плюс сахар, менее 100 г/л.

** Плюс сахар, менее 50 г/л.

В Канаде были предложены поправки к пищевому законодательству относительно растительного сырья и препаратов, продаваемых в качестве пищевых продуктов [3], однако отмечается, что ряд препаратов, классифицируемых как примеси, могут без опаски использоваться в качестве вкусовых добавок в производстве спиртных напитков при условии, что эти биологически активные компоненты отсутствуют в готовом продукте. Кроме того, Австралия предложила запретить использование в пищевой промышленности определенного растительного сырья на том основании, что оно может представлять реальную угрозу здоровью и безопасности потребителей [28].

Бренды, рынки и объемы продаж

Водка

Определить мировой объем продаж водки значительно труднее, чем для джина, из-за особенностей основных рынков сбыта. Общий объем продаж водки в 1990 г. составил 60 млн ящиков и с тех пор рос примерно на 1% в год. Эти данные не включают в себя объемы продаж в странах бывшего социалистического лагеря, в которых продается водки примерно в три раза больше указанного. Основными рынками сбыта водки (без учета стран бывшего социалистического лагеря) являются США (60%) и Великобритания (6%). Другие важные рынки сбыта водки — это Швеция, Финляндия, Германия, Южная Африка и Бразилия. Производство водки в Российской Федерации в 1992 г. составило около 1500 млн л [21].

Среди 120 ведущих брендов спиртных напитков в 1999 г. водка представлена 17 марками с совокупным объемом продаж в 120 млн ящиков [14] (табл. 13.3). Впервые зарегистрированная в качестве международного бренда, российская водка «Столичная» стала самым популярным брендом с объемом продаж в 53 млн ящиков (экспорт — более 10%). Бренд «Смирнофф» занял третье (после *Bacardi Rum*) место и шестое по популярности. К другим крупным международным брендам относятся шведская водка «Абсолют», польская водка «Выборова» и финская «Финляндия». В торговых каталогах присутствуют 108 брендов водки. В 1992 г. в Великобритании самыми популярными стали водочные бренды *Smirnoff*, *Vladivar*, *Zamoyski*, *Cossack* и *Imperial* (давшие 87,9% общего объема продаж), а их эквивалентами во внешней торговле — бренды *Smirnoff*, *Vladivar*, *Grant's*, *Checkov* и «Столичная» (с совокупной долей рынка в 47,5%) [37]. Основными российскими брендами являются «Столичная», «Московская», «Пшеничная», «Сибирская», «Лимонная», «Кристалл», «Охотничья», «Перцовка», «Юбилейная» и др.

Джин

Мировые продажи джина в 1991 г. составили 30 млн ящиков по 9 л и с тех пор сокращаются примерно на 2% в год. Главными рынками сбыта являются США (40%), Испания (22%), Великобритания (11%) и Южная Африка (3%). Производство джина в Великобритании в 1992 г. превысило 38 млн л в пересчете на чистый спирт, из которых свыше 9 млн было экспортировано в страны ЕС, а 15 млн л — в другие страны мира. Большая часть экспортируемого из Великобритании джина поступает в США, Испанию, Францию, Германию и Канаду [41]. Несмотря на то что Великобритания является основным экспортером джина, количество экспортируемого джина составляет лишь около 10% от экспорта шотландского виски [37]. Среди 120 ведущих мировых брендов джин представлен семью наименованиями: *San Miguel*, *Gordon's*, *Seagram's*, *Larios*, *Beefeater*, *Gilbey's* и *Tanqueray* [14] (см. табл. 13.4). В торговых справочниках упоминается 109 торговых марок джина [43]. Торговые марки джина *Gordon's*, *Beefeater*, *Gilbey's* и *Tanqueray* являются международными брендами, а продажи *San Miguel*, *Seagrams* и *Larios* в основном сосредоточены на Филиппинах, в США и в Испании соответственно. В Великобритании ведущими брендами в 1992 г. были *Gordon's*, *Beefeater*, *Gilbey's*, *White Satin* и *Booth's* (93,5% всего объема продаж), а во внешней торговле — *Gordon's*, *White Satin*, *Beefeater (High и Dry)* и *Gilbey's* (52,3% объема продаж) [37].

Таблица 13.3

Водочные бренды, входящие в рейтинг 120 ведущих брендов спиртных напитков (объемы продаж, млн ящиков по 9 л) / По [14]

Позиция в рейтинге	Бренд	Собственник торговой марки	Объемы продаж, млн ящиков по 9 л			Основной рынок
			1997	1998	1999	
1	«Столичная»	«Союзплодимпорт»	52,0	52,8	53,2	Мировой/ Россия
6	«Смирнофф» (<i>Smirnoff</i>)	<i>Diageo</i>	15,5	15,9	16,3	Мировой
7	«Московская»	«Союзплодимпорт»	13,6	13,8	14,0	Россия
11	«Абсолют» (<i>Absolut</i>)	<i>Absolut/Vin & Sprit AB</i>	5,5	5,9	6,4	Мировой

Окончание табл. 13.3

Позиция в рейтинге	Бренд	Собственник торговой марки	1997	1998	1999	Основной рынок
17	«Житна» (<i>Zytna</i>)	<i>Agros/Polmos</i>	6,0	5,0	5,3	Польша
20	«Выборова» (<i>Wyborowa</i>)	<i>Agros/Polmos</i>	6,0	5,5	5,0	Мировой/ Польша
23	«Абсолювент» (<i>Absolwent</i>)	<i>Polmos Bialystok</i>	0,4	3,7	4,0	Польша
42	«Лёдова» (<i>Lodowa</i>)	<i>Polmos/Poznan</i>	2,5	3,2	2,8	Польша
55	«Попов» (<i>Popov</i>)	<i>Diageo</i>	2,7	2,3	2,2	США
56	«Кракус» (<i>Krakus</i>)	<i>Agros/Polmos</i>	2,8	2,3	2,2	Польша
63	«Гордонс» (<i>Gordons</i>)	<i>Diageo</i>	2,2	2,2	2,0	США
75	«Финляндия» (<i>Finlandia</i>)	<i>Primalco</i>	1,6	1,7	1,7	Мировой
81	«Маккормик» (<i>McCormick</i>)	<i>McCormick Distilling</i>	1,3	1,4	1,5	США
86	«Коскенкорва» (<i>Koskenkorva</i>)	<i>Primalco</i>	1,5	1,4	1,3	Финляндия
87	«Бартон» (<i>Barton</i>)	<i>Canandaigua/Barton</i>	1,3	1,3	1,3	США
104	«Премиум» (<i>Premium</i>)	<i>Polmos/Poznan</i>	2,0	1,2	1,1	Польша
110	«Камчатка» (<i>Kamchatka</i>)	<i>JBB Worldwide</i>	1,1	1,1	1,1	США
114	«Скол» (<i>Skol</i>)	<i>Canandaigua</i>	0,9	1,0	1,0	США

Таблица 13.4

**Бренды джина, попавшие в рейтинг 120 ведущих брендов
спиртных напитков
(объемы продаж, млн ящиков по 9 л)**

Позиция в рейтинге	Бренд	Собственник торговой марки	1997	1998	1999	Основной рынок
4	Ginebra San Miguel	La Tondena	26,2	22,8	25,5	Филиппины
15	Gordon's	Diageo	5,4	5,4	5,4	Мировой
26	Seagram's	The Seagram Co.	4,0	3,8	3,6	США
42	Larios	Pernod Ricard	2,7	2,8	2,9	Испания
59	Beefeater	Allied Domeq	2,1	2,2	2,2	Мировой
60	Gilbey's	Diageo	2,5	2,3	2,2	Мировой
71	Tanqueray	Diageo	1,6	1,6	1,8	Мировой

Другие ароматизированные ликероводочные изделия

По данным 1999 г., в рейтинге 120 мировых брендов спиртные напитки категории «Анисовые водки/пастис» занимали 9-е и 53-е места (соответственно *Ricard* и *Pastis 51*, которые продаются под торговой маркой *Pernod Ricard*). Объемы продаж этих напитков составили 7,5 и 2,3 млн ящиков соответственно. *Aguardiente* (нейтральный спирт из сахарного тростника) в Латинской Америке, в частности в Колумбии, ароматизируется анисовым семенем и сахаром и продается по относительно низкой цене в очень больших объемах.

Следующими по популярности являются горькая настойка/аперитив *Fernet Branca* (65-е место в рейтинге), горькие настойки *Fernet Stock* (70-е место), горькая настойка *Suze* (101-е место), *Aalborg Akvavit* (111-е место) и горькая настойка/аперитив *Cynar* (120-е место). Объем продаж этих напитков составляет от 1 до 2 млн ящиков [21].

Существует множество местных торговых марок крепких спиртных напитков с модифицированными вкусом и ароматом. Например, в Бразилии производят кашасу путем перегонки из сахарного тростника по непрерывной технологии. В этом напитке содержится довольно много побочных продуктов, и у него менее нейтральный характер, чем у других спиртных напитков этой категории. Объем продаж одной из разновидностей кашасы, *Pirassanunga 52* (которая занимает 3-е место в рейтинге продаж кашасы), в 1999 г. составил 26 млн ящиков. В Бразилии также производится *conhaques*, подпадающий под местное определение бренди, а *Dreher* и *Presidente* производят из тростникового нейтрального спирта с вкусовыми добавками. В некоторых странах, особенно в Индии, производят свои ароматизированные напитки на базе местных особо чистых спиртов из сахарного тростника (*ENA, extra neutral alcohols*). Согласно местным нормативным актам, такие напитки называют виски, бренди или ромом и обозначают *IMFL (Indian Made Foreign Liquors* — иностранные спиртные напитки, произведенные в Индии), хотя необходимо отметить, что обозначение *IMFL* не допускается нормативными актами других стран. Объем продаж индийского виски (*Bagpiper, McDowellell's №1, Directors Special, Kerala Malted* и *Officer's Choice*) составляет 2–3 млн ящиков [14].

Производство водки, джина и других ароматизированных спиртных напитков

Нейтральный спирт

Для производства крепких ароматизированных спиртных напитков, рассматриваемых в данной главе, общим ингредиентом является нейтральный спирт. Получение нейтрального спирта обусловлено источником углеводов и включает тепловую обработку, затирание, сбраживание и дистилляцию. Спирт для производства крепких ароматизированных напитков получают в ходе отдельного технологического процесса, обычно осуществляемого на других предприятиях.

Как мы уже отмечали выше, химический состав этилового спирта из пищевого сырья задан в Приложении 1 к Директиве ЕС по спирту 1989 г. (см. табл. 13.1). В спирте, используемом для производства крепких ароматизированных спиртных напитков, обычно содержится намного меньше остаточных побочных продуктов, чем это допускается

нормативными актами. Например, в спиртных напитках из зерна и мелассы концентрация метанола существенно меньше максимально допустимого значения (50 г/100 л чистого алкоголя). В нейтральных спиртах из винного спирта концентрация метанола несколько выше, но ее можно снизить при помощи современных процессов ректификации (подробнее см. [6, 33, 34]).

Для производства спирта из зернового сырья (кукурузы или пшеницы) необходимо подготовить крахмал к сбраживанию, то есть осуществить затирание и осахаривание крахмала. Достигается это путем измельчения сырья с последующими вымачиванием (затиранием) и тепловой обработкой, которая осуществляется при повышенном давлении (обычно 2,5–4 атм) и при высоких температурах (135–150 °С) в варочных аппаратах периодического или непрерывного действия. Тепловая обработка с использованием периодических технологий длится около 3 ч, а непрерывных — менее 1 ч. Для способствования разжижению крахмала и улучшения его свойств к нему можно добавить около 1% ячменного солода [6]. Поскольку при производстве нейтрального спирта не обязательно обрабатывать цельные зерна (как при производстве виски), допускается возможность перед затиранием извлекать из зерен отруби и белки, которые могут использоваться в других целях на смежных производствах. Затирание, разложение крахмала на декстрины, а затем — на сбраживаемые сахара происходит при участии либо нативных ферментов солода, либо промышленных ферментов [17]. Получаемое в результате сусло готово к сбраживанию. Если в качестве источника углеводов используется свекольная или тростниковая меласса, то перечисленные выше процедуры не нужны, поскольку углеводы уже находятся в сбраживаемом состоянии.

Брожение с добавлением в сусло дрожжей (обычно используются особые штаммы *Saccharomyces cerevisiae* в количестве около 0,1%) занимает около 40 ч; в результате получается раствор с содержанием спирта 6–10%. Дрожжи для дистилляции обычно поставляются с предприятий по производству дрожжей. Образующуюся во время брожения двуокись углерода можно собирать и использовать в газообразном, жидком или твердом состоянии (или продавать).

Спирт из бражки затем ректифицируют и концентрируют в дистилляционном аппарате непрерывного действия, состоящем из 2–5 колонн (но не менее двух). В первой колонне (бражной) спирт отделяется от бражки. Предварительно нагретая бражка поступает в верхнюю часть колонны, где встречается со встречным паром, идущим снизу колонны. Спиртовые пары поднимаются к верху колонны, а отработанная бражка опускается вниз, откуда перекачивается на установку по переработке побочных продуктов. Отработанная бражка богата белками и маслами, представляя собой ценное сырье для производства кормов. Во второй колонне, ректификаторе, происходит концентрирование спирта до более высокой крепости, и его выгрузка осуществляется сверху ректификатора.

В большинстве дистилляционных аппаратов для получения нейтрального спирта третья ректификационная колонна размещается между бражной колонной и конечным ректификатором; тем самым реализуется технологическое решение, известное как «гидроселекция» или «экстрактивная дистилляция». Дистиллят из бражной колонны поступает в колонну экстрактивной дистилляции примерно посередине, а вода (в 20-кратном объеме) — сверху. Добавление воды влияет на относительную летучесть компонентов дистиллята в бражной колонне, что позволяет удалить остаточные сложные эфиры, альдегиды и другие побочные продукты, собирающиеся сверху колонны.

Большая часть этилового спирта выгружается с большей частью воды через низ колонны. В ходе окончательной ректификации крепость этилового спирта повышается. Дистилляционные колонны обычно достигают высоты 20–40 м и изготавливаются из нержавеющей стали, хотя зачастую для улучшения характеристик спирта в них предусматриваются медные вставки.

Водка

Для производства водки требуется только высококачественный спирт, поэтому все свойства водки обусловлены этиловым спиртом, который получают обычно путем перегонки бражки, полученной в результате сбраживания зерновых культур. В России и Польше в качестве источника углеводов может использоваться картофель, в странах Запада — сахарная свекла и меласса, а в Латинской Америке, Африке, Индии и на Дальнем Востоке — сахарный тростник.

Водочный спирт для уменьшения концентрации микропримесных побочных продуктов, влияющих на органолептические свойства готового продукта, обычно подвергается дальнейшей обработке активированным углем. Такая обработка проводится либо путем диспергирования и активного перемешивания порошкообразного древесного угля в большом количестве спирта с последующим его удалением в ходе фильтрования, либо путем пропускания спирта сверху вниз через одну или более колонн, заполненных гранулированным древесным углем, адсорбирующим мелкопримесные побочные продукты. Требования к качественным характеристикам спирта и воды для производства водки аналогичны изложенным выше требованиям к производству джина.

У некоторых видов водки достижение требуемой крепости обеспечивается просто разбавлением спирта отфильтрованной водой, тогда как в некоторые другие водки добавляют следовые количества сахара, глицерина, пропиленгликоля и других добавок для придания продукту «мягкости», а также для обеспечения требований нормативных актов тех стран, где простое смешивание спирта и воды не допускается (табл. 13.5)*.

Таблица 13.5

Результаты анализа шести различных брендов водки, на основании которых можно проводить анализ их подлинности

	Бренд 1	Бренд 2	Бренд 3	Бренд 4	Бренд 5	Бренд 6
Содержание этилового спирта, % об.	40,0	37,5	37,5	37,5	37,8	37,6
Добавки, мг/л:						
пропиленгликоль	н/о*	н/о	н/о	н/о	н/о	47
глицерин	н/о	н/о	80	н/о	н/о	н/о
глюкоза	н/о	1570	н/о	29	н/о	н/о
фруктоза	н/о	1370	н/о	27	н/о	н/о
сахароза	н/о	3	н/о	39	2200	н/о

* н/о – не обнаружено.

* В России «Можжевельная любительская» (джин) готовится купажированием (смешиванием) ароматного спирта можжевельной ягоды с хлебным ректифицированным спиртом и дистиллированной водой до крепости 45%. — *Примеч. науч. ред.*

Джин

Существуют два способа производства джина: дистилляция с последующим смешиванием или без него и простое смешивание. «Дистиллированный джин» производится путем дистилляции нейтрального спирта и воды в традиционном перегонном кубе для джина в присутствии ягод можжевельника и других растительных ингредиентов. Полученный дистиллят либо разбавляется водой до требуемой крепости, либо сначала дистиллят с сильными вкусовыми характеристиками смешивается с нейтральным спиртом, а затем разбавляется водой. Джин, полученный путем смешивания (который не может называться «дистиллированным джином»), представляет собой обычную смесь нейтрального спирта, вкусовых добавок или эссенций (основным из которых является можжевельник) и воды. Продуктом класса «премиум» считается дистиллированный джин. Перегонка джина в настоящее время производится во многих странах, включая Великобританию, США и Испанию. Смешивание джина и его розлив в бутылки производятся во многих странах в соответствии с местным спросом (более подробно об этом см. [6, 31–33, 42]).

Исходное сырье

Тремя основными ингредиентами для производства джина являются растительное сырье, нейтральный спирт и вода, причем каждый из этих ингредиентов должен соответствовать стандартам качества. Важнейшим растительным сырьем являются ягоды можжевельника (*Juniperus communis*), собираемые в основном в Италии и на территории бывшей Югославии. Вторым по степени значимости растительным сырьем является семя кориандра (*Coriandrum sativum*), поставляемое обычно из Марокко и России, а также дягиль (*Archangelica officinalis*) из Центральной Европы, апельсиновая и лимонная цедра. Точные рецептуры отдельных сортов джина являются коммерческой тайной, но сведения об использовании ягод можжевельника, семени кориандра, коры коричневого дерева, корня дягиля, лимонной цедры и кардамона появлялись в печати [40]. Так, например, известно, что в состав джина *Bombay Sapphire* входят можжевельник, кориандр, дягиль, кора китайской корицы, ягоды кубебы, фиалковый корень, лакрица, миндаль и кардамон африканский, о чем упоминается на этикетке бутылки. Растительное сырье, наиболее часто применяемое при производстве джина, приведено в табл. 13.6.

Производителям джина требуются растительное сырье высокого и постоянного качества, а это означает, что в поступившей партии растительного сырья необходимо оценивать содержание влаги и масел, а также его органолептические свойства. В связи с тем что содержание влаги в ягодах можжевельника во время хранения уменьшается, в их органолептических свойствах происходят некоторые изменения, что следует учитывать при составлении смесей растительного сырья до начала дистилляции [31].

Спирт для дистилляции джина должен быть нейтральным, без вкуса и запаха, так как вкус джина формируется за счет растительных ингредиентов. Некоторые производители джина пользуются собственными спецификациями спирта как с точки зрения его органолептических свойств, так и химической чистоты. В частности, спирт должен быть очищен от любых микропримесных побочных продуктов, способных повлиять на его органолептические свойства. Спирт может быть получен путем сбраживания различных источников углеводов, включая зерновые культуры (кукуруза, пшеница и др.), мелассу, виноград, картофель и лактозу сыворотки. Пшеничный джин зачастую называют продуктом класса «Премиум», однако высококачественный спирт можно

получить и из другого сырья путем соответствующей ректификации. Выбор источника углеводов определяется его качеством, доступностью, брендингом, ценой и местным налогообложением.

Таблица 13.6

Типичное растительное сырье для дистилляции джина. По [6, 19, 31, 33]

Общепринятое название	Ботаническое название	Основные регионы сбора
Ягоды можжевельника	<i>Juniperus communis</i>	Италия, Центральная Европа
Семя кориандра	<i>Coriandrum sativum</i>	Марокко, Восточная Европа
Корень дягиля (ангелики)	<i>Archangelica officinalis</i>	Германия
Сладкая цедра апельсина	<i>Citrus sinensis</i>	Италия
Горькая цедра апельсина	<i>Citrus aurantium</i>	Испания
Цедра лимона	<i>Citrus limon</i>	Средиземноморье
Анисовое семя	<i>Pimpinella anisum</i>	Средиземноморье, Китай
Корень аира тростникового	<i>Acorus calamus</i>	
Тминное семя	<i>Carum carvi</i>	Голландия, Восточная Европа
Кора китайской корицы	<i>Cinnamomum cassia</i>	Вьетнам, Шри Ланка
Семя кардамона	<i>Elettaria cardamomum</i>	Индия, Центральная Америка
Коричное дерево (корица)	<i>Cinnamomum zeylanicum</i>	Шри-Ланка
Семя фенхеля	<i>Foeniculum vulgare</i>	Средиземноморье, регионы с умеренным климатом
Кардамон африканский	<i>Aframomum melegueta</i>	Гана
Рень лакрицы	<i>Glycyrrhiza spp.</i>	Колумбия
Мускатный орех	<i>Myristica fragrans</i>	Страны Карибского бассейна и Индия
Фиалковый корень	<i>Iris pallida</i>	
Трава сатуреи (чабера)	<i>Satureja hortensis</i>	Франция, Средиземноморье

Вода, используемая для дистилляции и последующего разбавления продукта в целях понижения его крепости перед розливом в бутылки, должна быть чистой, беспримесной, без вкуса и запаха. Исторически заводы по производству джина размещались вблизи источников хорошей воды (например, в Клеркенуэлле и Госуелле, неподалеку от Лондона). В настоящее же время хорошую воду можно получить в любом месте при условии соответствующей ее деминерализации. Процесс деминерализации обычно включает в себя деионизацию (в ионообменнике) с последующим фильтрованием через активированный уголь и УФ-облучением для подавления деятельности микроорганизмов. Такая деминерализованная вода подвергается обычно органолептическому и химическому анализу — проба воды исследуется дегустаторами на отсутствие посторонних запахов, а анализы значения pH и электропроводности необходимы для проверки эффективности работы водоочистительной установки.

Дистилляция

Дистилляция джина — это традиционный периодический процесс, в котором используются медные дистилляционные аппараты, по форме напоминающие аппараты для производства шотландского солодового виски. Их конструкция уже долгое время не претерпевает изменений и специфична для каждого вида продукта. Прежде дистил-

ляционные аппараты для джина нагревались открытым пламенем, а в настоящее время используют паровой обогрев. Такие аппараты довольно долговечны, так как ингредиенты для дистилляции образуют среду с нейтральным значением pH (в отличие от более кислых условий брожения солода). О преемственности традиций свидетельствуют два поколения оборудования для дистилляции джина, приведенные на рис. 13.1 [22, 42].

Растительные ингредиенты, их количество и способ дистилляции для разных видов джина разные. Процесс дистилляции начинается с наполнения аппарата водой, после чего в него подается спирт для придания смеси крепости, необходимой для дистилляции. Аппарат обычно наполняют 5000 л спиртового раствора крепостью около 60% об. Затем в дистилляционный аппарат добавляют растительные ингредиенты (в свободном состоянии или в мешочке, подвешиваемом в верхней части аппарата над жидкостью). Затем аппарат закрывают, и в нижнюю его часть через паровой змеевик начинает поступать тепло. По мере нагрева жидкости некоторые из наиболее летучих компонентов растительных ингредиентов начинают кипеть и дистиллируются вместе с этиловым спиртом. Скорость нагрева тщательно регулируется путем контроля расхода пара, а крепость дистиллята отслеживается с помощью гидрометра, размещаемого в сборнике спирта под конденсирующим устройством. Головные фракции дистиллята собирают отдельно от основной партии дистиллированного джина, представляющей собой дистиллят джина крепостью около 80% об. К концу процесса дистилляции крепость дистиллята снижается с изменением характеристик, так как характер дистиллята начинают определять менее летучие компоненты растительных добавок. Эти хвостовые фракции собирают при максимальном нагреве, позволяющем восстановить оставшийся спирт. Головные и хвостовые фракции затем подвергают особой очистке и при необходимости подвергают дополнительной дистилляции для получения нейтрального спирта.

Дистиллированный джин подлежит тщательной органолептической оценке. Перед транспортированием его на участок розлива для получения окончательной смеси дистиллированный джин можно смешать с джином другой партии и спиртом. Такой продукт обычно характеризуется большей крепостью, в связи с чем перед розливом ее следует понизить путем разбавления водой.

Смешивание

Самый простой способ приготовления джина заключается в добавлении в этиловый спирт вкусовых веществ и ароматизаторов. Эти вещества обычно изготавливаются на других предприятиях, а производитель джина смешивает разные вещества и ароматизаторы со спиртом в нужной пропорции с последующим разбавлением напитка до нужной крепости. Натуральные пищевкусные вещества получают в ходе дистилляции паров или спиртовых растворов растительного сырья. Кроме того, их производители для получения добавок с особыми органолептическими свойствами могут использовать искусственные вещества, идентичные натуральным по всем показателям (если это допускается местными нормативными актами). Продукт, полученный с применением таких добавок, не может называться «дистиллированным джином».

Ароматизированный джин

Существует целый ряд ликероводочных изделий, основу которых составляет джин, — «терновый джин», «апельсиновый джин» и «лимонный джин». Первый традиционно изготавливают путем вымачивания ягод терна (*Prunus spinosa*) (известного также как

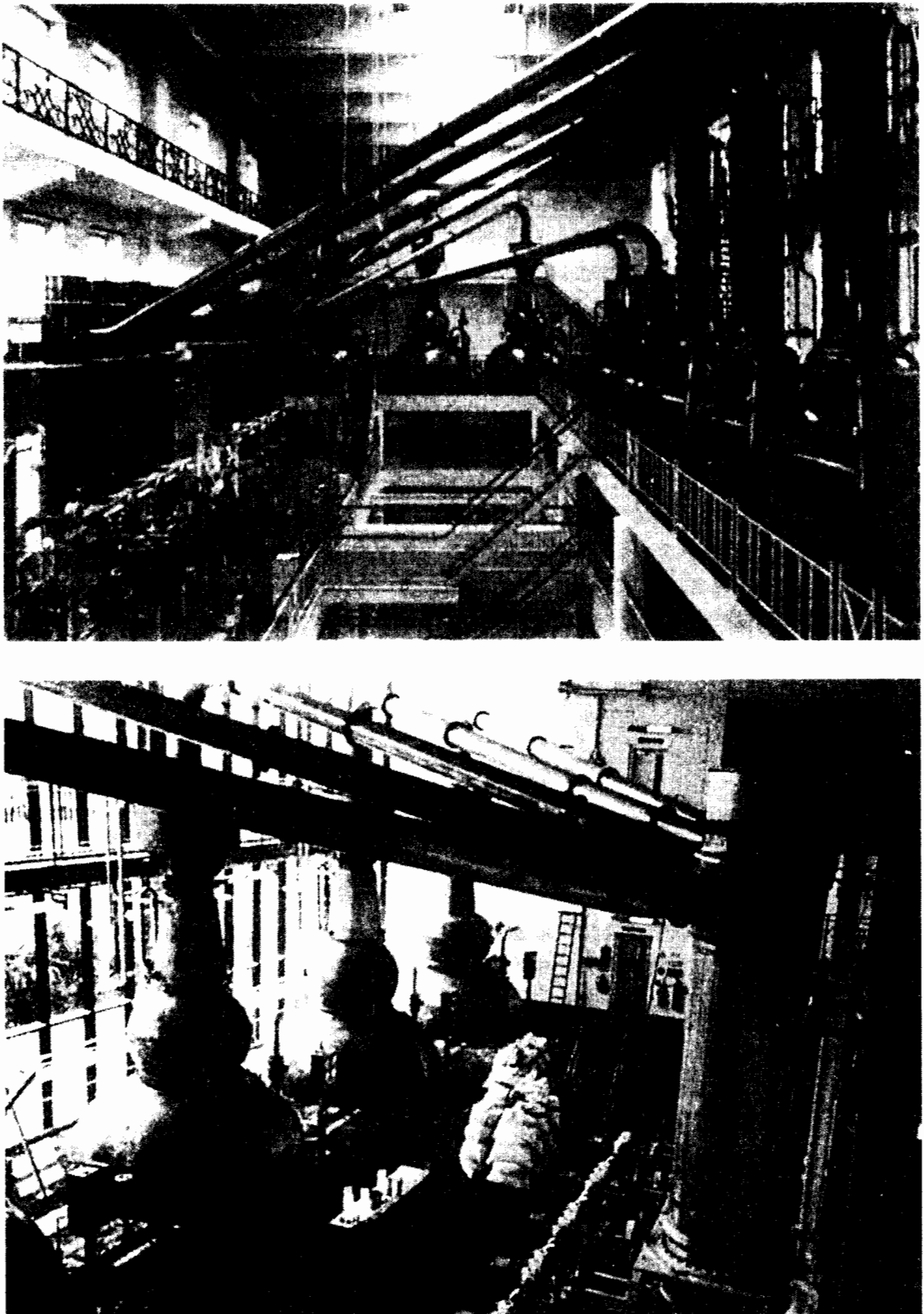


Рис. 13.1. Два поколения оборудования для дистилляции джина.

На фото представлен один и тот же процесс — сверху лондонский завод по производству джина *Tanqueray* фирмы *Gordon & Co. Ltd.*, восстановленный в 1951 г. после бомбардировки прежнего завода во время второй мировой войны, а снизу — современное предприятие в г. Лейдоне (графство Эссекс), пущенное в эксплуатацию в 1989 г.

слива колючая) с последующей экстракцией вкусо-ароматических веществ. Такой джин в небольшом количестве зачастую готовят в домашних условиях, но его производят и в промышленном масштабе. В условиях крупномасштабного производства ягоды терна перед отправкой их на предприятие по производству напитка замораживают. На предприятии ягоды помещают в джин, по мере размораживания кожица их разрывается, и сок смешивается с джином. Затем полученный продукт подслащивают сахаром, фильтруют и разливают в бутылки. В качестве альтернативы можно использовать ароматизирующие добавки из терна, джина и сахара. Приготовление апельсинового и лимонного джина схоже с приготовлением тернового джина — цедра citrusовых вымачивается в джине, а полученный экстракт затем подслащивается сахаром. «Пиммс» (*Pimm's*, спиртной напиток на основе джина) производится путем смешиванием джина, ликеров и других ингредиентов (рецептура представляет собой коммерческую тайну), декорируется обычно фруктами и потребляется с лимонадом.

Другие спиртные напитки на основе можжевельника

Голландский джин (*Hollands, Genever* или *Dutchtype gin*) получают путем повторной дистилляции «мутвийна» (солодового спирта, *moutwijn*) в присутствии ягод можжевельника. Этот напиток, от которого ведет свое происхождение *London dry gin*, традиционно производится в г. Шидам в Нидерландах. Существует два сорта *Genever* — «молодой» и «старый», разница между которыми состоит в разных пропорциях солодового спирта. Для получения нейтрального солодового спирта он дистиллируется в трехколонном аппарате. Для производства «старого» *Genever* применяется последующая повторная дистилляция (иногда с участием другого зернового спирта в присутствии можжевельника и других растительных компонентов). В «молодом» *Genever* содержится меньше солодового и нейтрального спирта, что придает ему более мягкий вкус, и в Нидерландах большая часть рынка приходится именно на его долю.

«Штайнхагер» (*Steinhager*) — это немецкий эквивалент джина. Его производят путем двойной дистилляции сброженных выжимок можжевельника, хотя в его состав могут входить и другие растительные компоненты, и нейтральный спирт. По сравнению с *London gin* количество можжевельника как в *Genever*, так и в *Steinhager* невелико [33].

Прочие ароматизированные спиртные напитки

В этом разделе мы коснемся способов производства ликероводочных изделий в странах ЕС, базирующихся в основном на традиционных методах. В странах с менее жестким законодательством в этой области, где применяются местные регламентирующие акты, ликероводочная продукция может производиться с применением натуральных, синтетических, идентичных натуральным, и синтетических ароматизаторов путем несложных операций смешивания.

Спиртные напитки с добавлением тмина производятся в основном в Дании и скандинавских странах. Эти продукты, называемые «акавит» (*akavit*) или «аквавит» (*aquavit*), изготавливают с использованием продуктов дистилляции тмина (*Carum carvi*) с нейтральным спиртом и/или укропа (*Anethum graveolens*). Можно использовать и другие вкусовые добавки, но с условием, чтобы по вкусу они сочетались с продуктами дистилляции тмина или укропа. Использование эфирных масел не допускается.

Спиртные напитки, ароматизированные анисом, изготавливают из нейтрального спирта с добавлением в различных сочетаниях звездчатого аниса (*Illicium verum*), аниса (*Pimpinella anisum*) и/или фенхеля (*Foeniculum vulgare*) по одной из следующих технологий:

- мацерация и/или дистилляция;
- повторная дистилляция спирта с семенами или другими частями соответствующих растений;
- добавление дистиллированных экстрактов растений со вкусом аниса;
- комбинация трех вышеперечисленных способов.

Можно добавлять и другой растительный материал, но вкус аниса должен быть преобладающим. В пастисе может содержаться натуральный экстракт лакричного корня (*Glycyrrhiza glabra*), который содержит красители, известные как халконы. Пастис в конце технологического процесса подслащивают сахаром (не более 100 г/л), причем концентрация анетола в напитке должна составлять 1,5–2 г/л.

Греческую водку узо производят только в Греции. Ее вкусо-ароматические свойства формируются благодаря дистилляции или мацерации анисового семени и иногда фенхеля, а также смолы мастикового дерева, произрастающего на острове Хиос. Ароматизированный дистиллят получают в ходе дистилляции по периодической технологии в традиционных медных перегонных кубах при крепости спирта 55–80% об.; крепость узо должна быть не менее 20% об. Узо бесцветна и подслащена сахаром (менее 20 г/л).

Горькие спиртные напитки, относящиеся к категории *amer* или *bitter*, для получения требуемого вкуса производят путем добавления к нейтральному спирту пищевых добавок — натуральных или синтетических, но идентичных натуральным.

Упаковка и дистрибуция

Упаковка водки, джина и других ликероводочных изделий может быть произведена на любом заводе соответствующего профиля, имеющем необходимые условия, в частности, наличие восстановительных резервуаров из нержавеющей стали и воды хорошего качества. Это позволяет производить дистилляты на одном предприятии, а осуществлять розлив — на другом. Так, производимый в Великобритании *London gin* часто транспортируют в контейнерах из нержавеющей стали (вместимостью до 20 000 л) при высокой спиртовой крепости в другие регионы, где производится понижение его крепости и розлив в бутылки. Такая технология позволяет снизить себестоимость продукта и налогообложение. Аналогичным образом водки, произведенные в одной стране, могут разливаться в бутылки в другой.

Как и прочие спиртные напитки, получаемые перегонкой, большинство сортов водки и джина разливают в стеклянные бутылки стандартным объемом 0,7 или 0,75 л, хотя встречаются и бутылки объемом 0,5 и 1 л (существуют даже миниатюрные бутылочки в 0,05 л). Пробки для бутылок изготавливают из алюминия или пластмассы (иногда бутылки оснащают специальным перепускным клапаном, позволяющим жидкости вытекать только в одну сторону, что дает возможность снизить риск фальсификации напитка).

В начале 1970-х гг. в качестве материала для бутылок испытывали поливинилхлорид (ПВХ), но результаты оказались отрицательными из-за его плохой совместимости

со спиртом. Частицы пластификатора проникали в продукт, что вызывало в то время беспокойство в связи с канцерогенными свойствами мономеров хлорвинила. В начале 1980-х гг. появились бутылки из полиэтилентерефталата (ПЭТ), которые стали использовать во время авиарейсов. ПЭТ является достаточно инертным пластиком, хорошо зарекомендовавшим себя при контакте со спиртом. ПЭТ-бутылки обычно имеют объем 50 и 500 мл и легче, чем стеклянные; они практически не бьются, что очень важно при использовании на борту самолета.

Водка и джин — продукты, очень стабильные при хранении [38]. Это было достигнуто путем тщательного отбора растительных компонентов так, чтобы побочные продукты оставались растворенными при крепости розлива в бутылки, а также использованием при разбавлении деминерализованной воды (что минимизирует риск образования осадка и посторонних привкусов). При нормальной крепости розлива в бутылки риск возникновения микробиологической активности отсутствует.

В последние годы на рынке появились так называемые «слабоалкогольные напитки», то есть напитки, уже разбавленные и готовые к употреблению, — например, джин (или водка) с тоником или водка с колой. Такие напитки обычно имеют крепость 5–10% об. и продаются в стеклянных бутылках емкостью 150 мл или в двухсекционных алюминиевых банках, а их состав определяется набором ингредиентов. Фасовать их несколько сложнее, так как при розливе в бутылки (банки) требуется карбонизация, а из-за низких крепости и значения рН у этих напитков относительно короткий срок хранения.

Анализ

Органолептический и химический анализ ликероводочных изделий проводится в отношении трех основных компонентов продукта, а именно: спирта, воды и вкусовых добавок. Эти виды анализа включает в себя оценку исходного сырья, качества готового продукта и исследование на подлинность торговой марки, включая анализ продукции конкурентов. Описанные ниже методы анализа пригодны как для анализа компонентов по отдельности, так и для оценки готового продукта. Пищевая ценность не подслащенных спиртных напитков типа джина или водки определяется содержанием в них спирта и обычно составляет 222 ккал или 919 кДж/100 мл [20]. Прочие компоненты присутствуют в продукте в следовых концентрациях.

Спирт

Анализ спирта для производства водки, джина и других ликероводочных изделий включает в себя органолептическое тестирование, измерение крепости и проведение некоторых химических анализов. Органолептическая оценка производится обычно путем сравнения запаха образца спирта с контрольным образцом. На практике обычно образец спирта (25 мл) помещают в тюльпанообразный стакан, накрывают его стеклом на несколько минут, а затем группа опытных дегустаторов оценивает его запах. Некоторые дегустаторы перед тестированием разбавляют опытный образец водой до крепости около 20% об.*

* В России при органолептической оценке спирта учитывают цвет, прозрачность, запах и вкус. — *Примеч. науч. ред.*

Измерение крепости, традиционно производимое посредством гидрометрического или пикнометрического анализа, в настоящее время осуществляют на небольших опытных образцах (5 мл) с использованием точного плотнометра (пикнометра), например, приборами *Anton Parr*[™] 55 and 58 или *Kyoto*[™] DA310 и DA510*. До сих пор широко применяются и гидрометры, особенно при измерении крепости большой партии спиртных напитков.

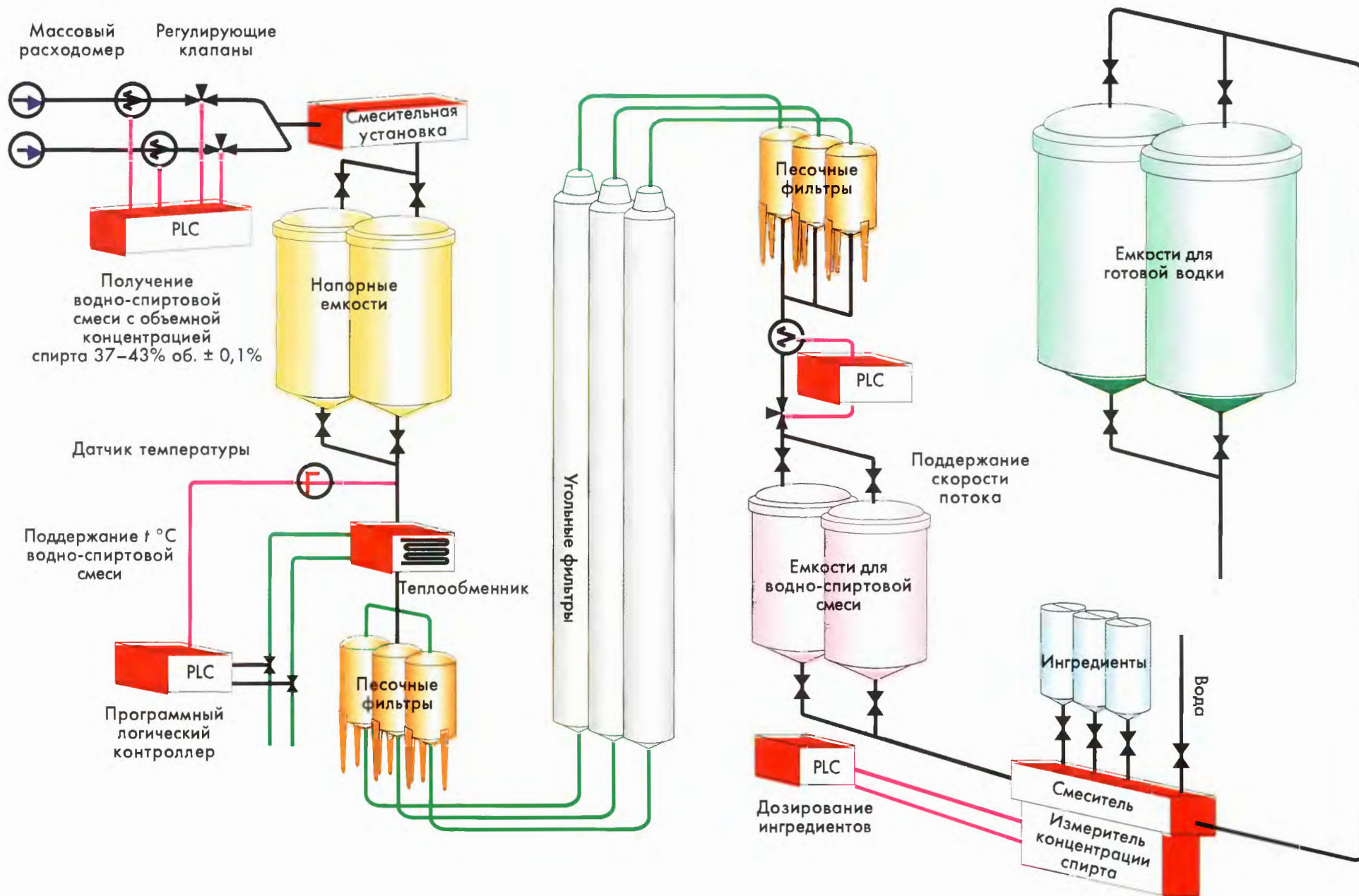
Химические анализы обычно проводят с использованием метода газовой хроматографии. Как было показано выше, спирт для производства джина и водки должен быть нейтральным и свободным от микропримесей побочных продуктов (добавок), способных повлиять на органолептические свойства. Таким образом, при помощи газовой хроматографии со впрыском в цилиндр и с отслеживанием (выявлением) пламенной ионизации можно выявлять содержание миллионных долей метанола, ацетальдегида и высших спиртов. Этот метод анализа полезен при сравнении разных спиртов, проверке качества ректификации и при оценке соответствия техническим требованиям. Существует возможность зафиксировать большое количество стационарных фаз и условий хроматографии. Наиболее популярными приборами являются *Carbowax*[™] 20M и *Carbopack*[™] [26]. На хроматограмме спирта высокого качества появляются лишь два пика, соответствующие этанолу и следам метанола (рис. 13.2). Микропримеси побочных продуктов типа сложных эфиров этила, которые обычно ассоциируются с нежелательными органолептическими свойствами, могут быть обнаружены путем экстракции в неполярный растворитель с последующим проведением газовой хроматографии прибором *Megabore*[™] или в капиллярной колонке.

Соответствие продукции техническим требованиям ЕС можно выявить различными хроматографическими и нехроматографическими методами. Эти требования описаны в Официальном журнале ЕС (*Official Journal of the European Communities*) за 1992 г. («*Community methods applicable in the wine sector for the analysis of neutral alcohol*») и подходят для анализа нейтрального спирта, полученного как из винного спирта, так и других источников углеводов.

Особо следует отметить два метода. Первый метод заключается в установлении времени, требуемого для обесцвечивания обычного раствора перманганата калия в опытном образце спирта до заданной насыщенности цвета при температуре 20 °С. При таком анализе предполагается наличие взаимосвязи между способностью спирта к обесцвечиванию и качеством его запаха, причем на обесцвечивание влияет присутствие микропримесей побочных продуктов (особенно с двойными связями) [33]**. В настоящее время на смену этому традиционному методу оценки качества спирта приходят оценка органолептических свойств и анализ содержания микропримесей с помощью газовой хроматографии. Второй метод состоит в определении наличия в этиловом спирте ¹⁴C. Этот анализ позволяет провести различие между пищевым спиртом сельскохозяйственного происхождения и синтетическим спиртом из ископаемого топлива. Несмотря на то что большинство производителей спиртных напитков этот

* В России широкое применение получил плотномер «Денсимат-Алкомет» итальянской фирмы *Gibertini electronica*. – *Примеч. науч. ред.*

** Показатель окисляемости характеризуется временем, в течение которого происходит окисление примесей в спирт, что соответствует количеству непредельных соединений в образце. – *Примеч. науч. ред.*



Качество водки во многом определяется точностью соблюдения технологических параметров на всей производственной линии. Однако добиться желаемых результатов бывает крайне непросто. Препятствуют этому и оборудование, используемое на большинстве заводов, и так называемый «человеческий фактор».

Проблемы возникают уже при приготовлении сортировки (т.е. при смешивании воды и спирта), т.к. крайне желательно получить крепость этого раствора с высокой точностью. При традиционном способе такое смешивание производится в емкостях с мешалками. В емкость подают спирт и воду, руководствуясь показаниями мерной шкалы. Такой метод не позволяет достигать высокой точности смешивания, т.к. помимо значительной погрешности измерения объема с помощью мерной шкалы, наблюдается изменение температуры спирта и воды, а, соответственно, и их плотности и объема. Это приводит к дополнительным ошибкам и необходимости делать перерасчет объемов с учетом температуры. Каждая партия сортировки, приготовленная таким способом, требует анализа и корректировки.

Эти проблемы полностью исключаются при использовании установки автоматического приготовления сортировки в потоке, предлагаемой компанией «Милеста». Она позволяет получать водно-спиртовую смесь крепостью 37–45 градусов с погрешностью $\pm 0,1\%$. Процесс смешивания управляется логическим контроллером. Перед запуском в него вводятся данные о производительности, концентрации спирта и необходимой крепости раствора на выходе.

Установка берет за основу расчета массу жидкостей, что дает возможность избежать ошибок, связанных с температурным изменением объема, и в постоянном режиме отслеживает концентрацию используемого спирта. При ее изменениях оперативно регулируются зазоры впускных клапанов, меняя соотношение смешиваемых жидкостей. Благодаря этому точность дозировки составляет $\pm 0,1\%$. В смесителе под разными углами закреплены лопатки, при обтекании которых создаются турбулентные завихрения, за счет чего происходит перемешивание.

Заменив купажиста компьютерной системой, удалось добиться высокой точности приготовления сортировки, уйти от «человеческих» ошибок. Кроме того, применяемая система смешивания не требует большого парка емкостного оборудования (купаж воды и спирта происходит за счет перемешивания непосредственно в трубе) и делает цех компактным и экономичным.

Следующим этапом, оказывающим существенное влияние на качество будущей продукции, является процесс фильтрации через угольные колонки. Соблюдение постоянной скорости фильтрации и температурного режима фильтруемой жидкости позволяет достичь наилучших органолептических показателей.

Сортировка из смесительной установки поступает в напорную емкость, оснащенную датчиком уровня. Датчик посылает сигналы на компьютер, который регулирует производительность смесительной установки и поддерживает уровень в напорной емкости. Этим достигается постоянное давление жидкости, самотеком поступающей на угольные колонки. Для поддержания постоянной скорости фильтрации на выходе из колонок установлены расходомеры и регулирующие клапаны, управляемые логическим контроллером.

Для максимальной эффективности фильтрации необходим постоянный температурный режим. Для этого на входе в угольные колонки устанавливается теплообменник, дей-

ствия которого определяются логическим контроллером. Получая информацию о температуре водно-спиртовой смеси, поступающей на фильтрацию, контроллер дает сигнал о подаче в теплообменник либо холодной воды из скважины, либо воды из отопительной системы, и приводит температуру фильтруемой жидкости в соответствие с параметрами, заданными технологом.

Таким образом, функция человека на этапе фильтрации сортировки ограничена контролем показателей приборов. Автоматические системы позволяют задавать оптимальные для производства параметры и четко их придерживаться. Этим достигается очень высокое качество водки.

Известно, что на органолептические показатели водки негативное влияние оказывают вода или спирт, которые обычно приходится добавлять после купажирования для приведения крепости продукта к стандарту. Чем меньше их количество, тем ближе качество водки к идеалу. Свести к минимуму эти объемы позволяет установка автоматического дозирования ингредиентов, которую поставяет компания «Милеста».

На входе дозирующей установки стоят измеритель плотности водно-спиртовой смеси и расходомер. С их помощью система отсчитывает, сколько спирта попало в приемную емкость и какова его концентрация. Запоминая и объемы добавляемых ингредиентов, она рассчитывает крепость получившегося раствора и вычисляет количество воды (обычно оно не превышает 0,1–0,5%), которое надо добавить, чтобы крепость водки равнялась точно 40% об.

Перед началом работы оператору нужно ввести в контроллер, управляющий действиями установки, информацию об объеме партии водки и выбрать рецептуру (контроллер может запоминать несколько десятков рецептов). В первые секунды после запуска система определяет свою готовность к работе: проверяет, есть ли в наличии требуемый объем водно-спиртовой смеси, заполнены ли расходные бачки необходимыми ингредиентами, есть ли пустая емкость, способная принять партию, которую собираются изготовить. Запуск происходит только после получения положительных ответов. Все ингредиенты последовательно вносятся в приемную емкость. Закачивание идет под напором через специальные форсунки, что создает прекрасное перемешивание.

Эту систему удобно использовать как для приготовления различных по объему партий водок разной рецептуры, так и для выпуска очень больших партий одной рецептуры, с условием цикличного воспроизводства этой рецептуры при последовательном заполнении приемных емкостей. Также ее можно применять при производстве слабоалкогольных напитков или ликеров.

Применение системы снимает с обслуживающего персонала необходимость в расчете ингредиентов для производства каждой партии. Задача значительно упрощается, сокращаясь до приготовления стандартных растворов и поддержания их постоянного уровня в емкостях.

После выдержки готовый продукт подается в напорные емкости, из которых водка идет на розлив. На этом этапе также установлены счетчики, показывающие, сколько водки отправлено в емкость и сколько ее ушло на розлив.

Единственной проблемой автоматизации производства водки является необходимость научить сотрудников управлять контролирующей аппаратурой. Несмотря на простоту ее использования, необходимы не только достаточно высокий уровень знаний обслуживающего персонала, но и моральная готовность применять эти знания в производственной практике.

Сташинов Г.Ю.
генеральный директор компании «Милеста»

ВЛИЯНИЕ СОЛЕВОГО СОСТАВА ВОДЫ НА КАЧЕСТВО ВОДКИ И ЛИКЕРОВОДОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ

В последние годы в результате развития техники и технологии стало возможным получение спирта практически без примесей и воды – без солей. Это не всегда положительно отражается на вкусе водки и ликероводочных изделий, так как некоторые вещества, содержащиеся в спирте и воде, делают вкус продукта гармоничным.

В производстве ликероводочных изделий вода является технологическим сырьем. Ее содержание в продукте составляет до 60–85%, поэтому к качеству воды предъявляются повышенные требования. На 1 дал переработанного спирта расходуется 9–12 дал воды, в том числе на приготовление водноспиртовых растворов – 1,5–2 дал.

Технологическая вода должна соответствовать требованиям санитарных правил и норм СанПиН 2.1.4.1076-2001 и иметь общую жесткость не выше 1 мг-экв/дм³.

Известно, что растворенные в воде минеральные вещества оказывают влияние на вкус: хлористый натрий придает солоноватый вкус, сульфаты натрия и магния – горьковатый, сульфат кальция и соли цинка – вяжущий, квасцы – кисловатый, соли двухвалентного железа – железистый, а соли меди – металлический.

Единого мнения о влиянии солей на вкус водки нет, но считают, что, например, гидрокарбонаты влияют на него положительно.

Исследованиями установлено, что вкус водки улучшается, если она содержит следующие соли (по отдельности): бикарбонат кальция от 0,2 до 1,2, бикарбонат натрия от 0,8 до 3, сульфат кальция не более 1, сульфат магния не более 0,8, сульфат натрия не более 2, хлорид кальция не более 3, хлорид магния не более 2 мг-экв/дм³. Считается, что хорошие органолептические показатели имеет водка, содержащая в 1 дм³ 3,6 мг хлорида натрия, 56,4 мг бикарбоната натрия и 5 мг бикарбоната кальция; или сульфата кальция не более 11,46 мг; хлорида калия 4 и гидрокарбоната калия 6 мг-экв/дм³.

Указанные количества солей кальция и магния не могут привести к помутнению водок, так как растворимость их солей в водно-спиртовых растворах больше. Например, даже при минус 25 °С, когда растворимость солей очень низка, для сернокислого кальция она составляет до 35,9 мг/дм³, а для сернокислого магния – до 52,5 мг/дм³ (при отсутствии других солей).

Следует учитывать, что с повышением щелочности воды содержание в ней солей кальция должно уменьшаться.

Снижать жесткость воды и обессоливать ее в производстве ликероводочных изделий можно ионообменным или обратноосмотическим методами. Использование обратного осмоса достигается практически полное обессоливание воды.

Для получения воды с заданным солевым составом следует сначала из воды удалить все соли, а затем вносить рекомендуемые соли. Эта технология постоянно совершенствуется.

В настоящее время метод обратного осмоса технологичнее, чем обработка ионообменными смолами, более эффективен и экономичен (отсутствие вредных стоков, отсутствие регенерантов и т. п.)

В некоторых странах для приготовления водки используют полностью обессоленную воду. Добиться высоких вкусовых качеств таких напитков сложно, так как химически чистая вода безвкусна. Поэтому для ликероводочных производств специалисты рекомендуют частично обессоливать воду, либо добавлять в воду соли после ее полного обессоливания для придания желаемого вкуса технологической воде.

Воду обессоливают на мембранном аппарате с плоскокамерными или трубчатыми (рулонными) фильтрующими элементами и с мембранами в виде полых волокон.

В настоящее время на предприятиях используют три типа мембран в зависимости от их селективности — ацетатцеллюлозные, полиамидные или тонкопленчатые и полисульфоновые. Тип мембраны выбирают в соответствии с составом исходной воды и требованиями к качеству очищенной воды.

Технологическая схема обработки воды включает 3 стадии (предочистки, обратноосмотического разделения, мойки мембранных элементов) и состоит из следующих элементов:

- оборудования подачи исходной воды, включая насос высокого давления;
- системы предварительной подготовки воды;
- набора корпусов с мембранными обратноосмотическими модулями, состоящими из мембранных рулонных элементов;
- насоса для промывки;
- насоса-дозатора ингибитора (для высокопроизводительных установок);
- контрольно-измерительных приборов и пульта управления насосами;
- оборудования обработки фильтрата и его хранения;
- комплекса для очистки мембран;
- трубопроводов с арматурой для подачи исходной и отвода обработанной воды, промывки и регенерации мембранных модулей.

Основная часть системы обратного осмоса — мембранный модуль, состоящий из корпуса с заключенными в нем мембранными элементами, соединительных трубок и входных или выходных патрубков питающей воды, концентрата и фильтрата. Каждый корпус установки может содержать от одного до семи соединенных последовательно мембранных элементов.

Трубчатые сборники фильтрата каждого мембранного элемента соединены между собой соединительными трубками, образующими магистральную линию фильтрата. Первый и последний мембранные элементы соединены концевыми пластинами корпуса. На одной стороне каждого мембранного элемента имеется солевая прокладка, которая препятствует прохождению потока воды между краем мембранного элемента и внутренней стенкой корпуса, что заставляет входной поток питающей воды проходить через следующий мембранный элемент. Так как входной поток питающей воды на каждом мембранном элементе теряет часть воды в виде фильтрата, то входном потоке каждого следующего мембранного элемента содержание солей выше предыдущего. В каждом следующем мембранном элементе содержание солей фильтрата растет от входного патрубка питающей воды к выходному патрубку концентрата. Фильтрат первого мембранного элемента от входного патрубка питающей воды имеет самое низкое содержание солей. Пермеат отводится от каждого элемента.

Эффективность процесса обработки воды определяется качеством мембран, которые должны удовлетворять следующим требованиям: обладать высокой селективностью и проницаемостью, химической стойкостью к действию обрабатываемой среды и механической прочностью. Достоинство таких установок по сравнению с деминерализаторами — отсутствие образования агрессивных отходов и простота обслуживания.

Обратноосмотическая обработка воды может применяться как для подготовки технологической воды, так и воды, предназначенной для паровых котлов и водогрейных установок в теплосиловом хозяйстве промышленных предприятий.

ООО «КФ Центр»

Оборудование и технологии водоподготовки

Тел./факс: (495) 482-17-83, 92, 94, 97

www.kfcentr.ru, e-mail: info@kfcentr.ru

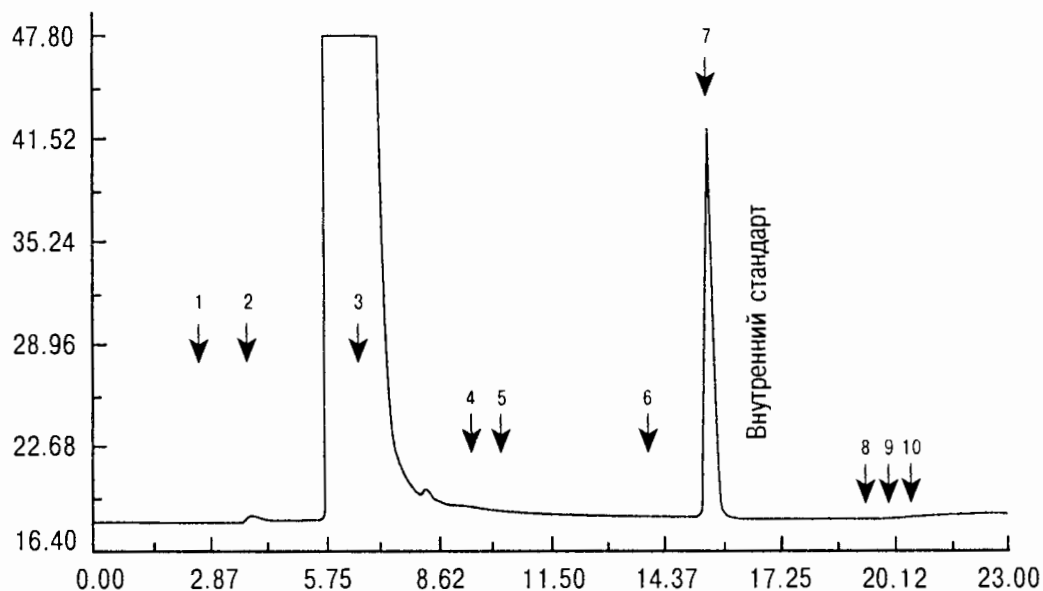


Рис. 13.2. Хроматограмма высших спиртов, свидетельствующая об отсутствии в спирте высокого качества побочных продуктов.

Отмечено время удержания побочных продуктов: 1 — ацетальдегид; 2 — метанол; 3 — этанол; 4 — этилацетат; 5 — *n*-пропанол; 6 — изобутанол; 7 — 3-пентанол (внутренний стандарт); 8 — уксусная кислота; 9 — 2-метилбутанол; 10 — 3-метилбутанол.
Порог обнаружения < 0,5 г/100 л спирта

анализ проводят довольно редко, его можно использовать наряду с другими анализами, особенно при получении спирта от нового поставщика, так как содержание изотопа ^{14}C в растительном сырье и нефтепродуктах различно и отношение $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ можно использовать для определения источника спирта.

Вода

Вода, составляющая около 60% об. пробы спиртного напитка, представляет собой воду из дистиллята или купажа и воду, используемую для снижения крепости при розливе. Обработанная вода, поступающая с установки деминерализации, обычно контролируется в онлайн-режиме путем измерения удельной проводимости согласно заданным техническим условиям (при увеличении концентрации анионов и катионов проводимость воды возрастает). Деминерализированная вода из резервуара для подтверждения ее прозрачности и отсутствия посторонних запахов и взвесей перед использованием обычно подвергается органолептическому анализу. Значение pH деминерализованной воды обычно составляет от 5 до 8. Значение pH джина и водки обычно находится в тех же пределах (за исключением случаев, когда на стадии смешивания в напиток добавляется подкислитель). При проведении атомно-абсорбционной спектрофотометрии с пламенной атомизацией в технологической воде обнаруживаются следовые количества катионов натрия, калия, кальция и магния в очень низкой концентрации (мкг/л), а для отслеживания следовых количеств анионов все чаще применяется ионная хроматография.

Вкус и аромат

В группе ароматизированных спиртных напитков наблюдается большое разнообразие органолептических свойств. Так, джин может иметь разные вкусовые и ароматические

свойства в зависимости от крепости и можжевельной основы. Каждый растительный компонент вносит свой вклад во вкус и аромат напитка в зависимости от источника его получения, концентрации и взаимосвязи с другими растительными компонентами. Особо следует упомянуть цитрусовый аромат от цедры апельсина и лимона, остроту, придаваемую кориандром, землистый привкус от дягиля (дудника). Органолептические свойства водки обусловлены ее крепостью и менее интенсивны, чем у джина и других ликероводочных изделий, хотя явно различимы и связаны с наличием в дистиллированном спирте микропримесных субстанций. Другие спиртные напитки, особенно анисовые, обладают очень сильными вкусо-ароматическими характеристиками.

Для оценки органолептических характеристик джина специально для непрофессиональных дегустаторов был разработан словарь понятий, включающий 21 описательный термин. На основе эксперимента стало понятно, что для более точного объяснения и определения каждого термина этот словарь нуждается в уточнении [30].

Хотя органолептический анализ является основным средством оценки качества ликероводочных изделий, ценный материал для анализа качества джина и других крепких напитков предоставляет анализ содержания растительных компонентов. Такой анализ не столь важен для оценки качества водки (за исключением необходимости обнаружения микропримесных загрязнений дистиллята и ароматических добавок). Анализ содержания растительных компонентов обычно проводится путем их экстракции в неполярный растворитель с последующим проведением газовой хроматографии в капиллярной колонке с пламенной ионизацией.

Данный подход с использованием хлорфторуглеродов (типа фреона 11) в качестве растворителя и последующей газовой хроматографии и масс-спектрометрии был применен для исследования основных летучих ароматических соединений в джине *London dry gin* [7]. Это позволило выявить ряд соединений — терпены (α -пинен, сабинен, мирцен, (+)-лимонен, γ -терпинен), терпинеолы (линалоол, терпинен-4-ол, α -терпинеол) и сесквитерпены (α -гумулен, γ -мууролен и δ -кадинен) и др., некоторые из которых ассоциируются с можжевельником, некоторые — с кориандровым маслом, а некоторые — с тем и другим [7, 31].

Роль отдельных растительных компонентов в формировании аромата дистиллированного джина приведен на рис. 13.3. Показано, что большинство монотерпенов восходит к можжевельнику и кориандру, тогда как терпинен-4-ол — в основном к можжевельнику, а линалоол, камфора и геранилацетат — в основном к кориандру. Можжевельник и кориандр были дистиллированы по отдельности из растворов этилового спирта.

Известно, что летучие компоненты спиртового экстракта ягод можжевельника содержат этиловые эфиры длинноцепочечных жирных кислот [35], и при их дистилляции с водяным паром получен аналогичный ряд терпенов [2]. Сходным образом исследовались основные летучие ароматические соединения кориандрового масла (получаемого из семян), и преобладающим оказался линалоол [18]. Интересно, что листья кориандра богаты альдегидами [25]. В другой работе отмечается, что в *London dry gin* гораздо больше вкусо-ароматических соединений, чем в *Genievre* или *Steinhager*, в которых высшие сивушные спирты преобладают над растительными компонентами [33].

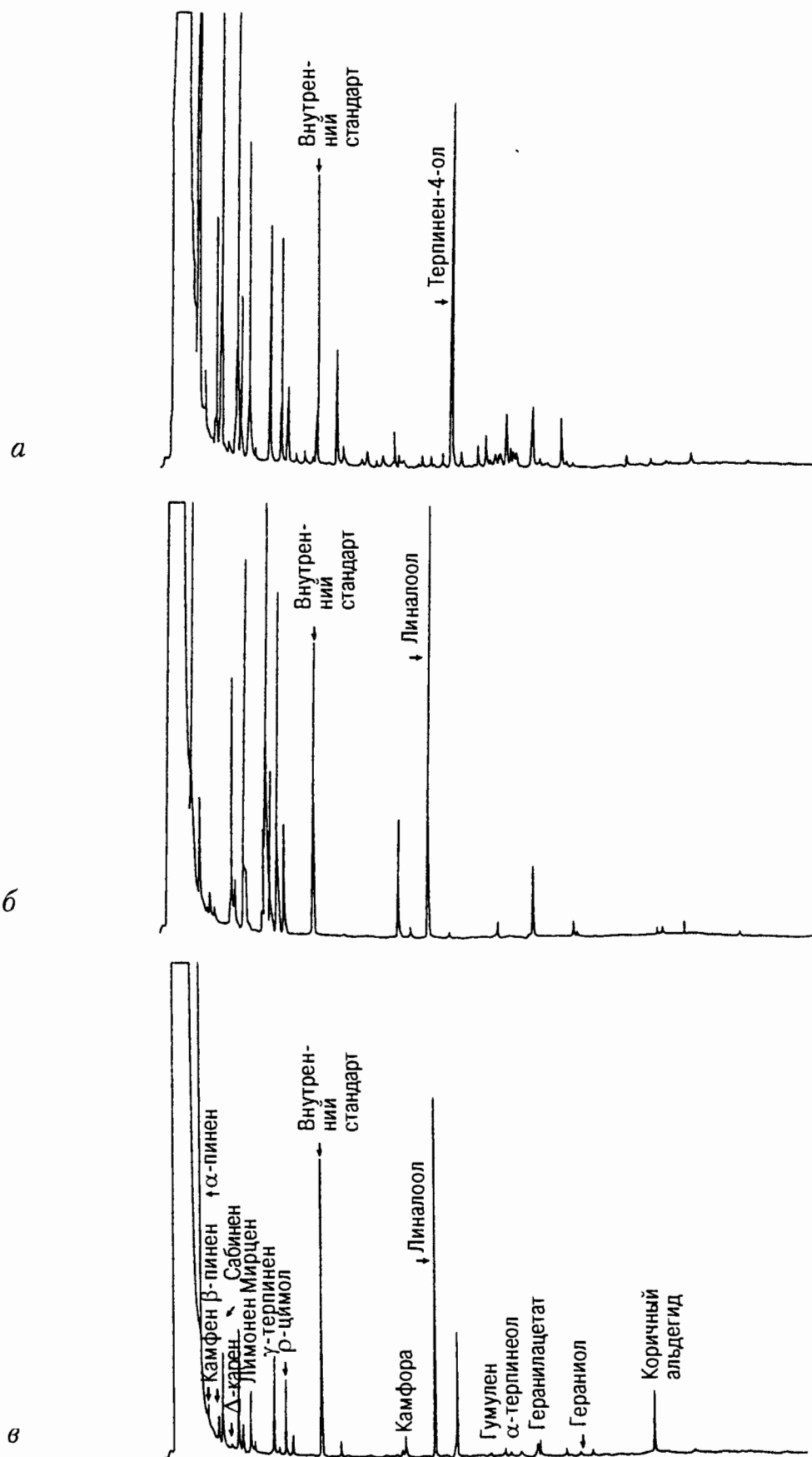


Рис. 13.3. Примеры газовых хроматограмм дистиллятов этилового спирта: а — с можжевельником, б — с кориандром, в — с тем и другим.

Применялась пламенная ионизация со впрыском в кварцевой капиллярной колонке высотой 25 м и внутренним диаметром 0,2 мм (CP57 CB, Chrompack). Температурный режим: 40 °С в течение 3 мин и 40–180 °С при изменении температуры 6 °С/мин. Все дистилляты экстрагировались в раствор четыреххлористого углерода в присутствии этилгептаноата (в качестве внутреннего стандарта)

Анисовые напитки характеризуются высоким содержанием анетола — соединения, обнаруживаемого методами либо газовой хроматографии, либо противофазной УФ-хроматографии высокого разрешения. Соединения, выявляемые в джине, водке и других спиртных напитках, классифицируют как по типу продукта [24, 36], так и по химическому составу [29]. О масс-спектрометрии и газовой хроматографии эфирных масел большинства растительных компонентов ароматизированных ликероводочных изделий см. [27].

Анализы на подлинность

Большое значение имеют анализы на подлинность того или иного пищевого продукта или напитка. Популярные бренды водки и джина могут быть фальсифицированы и заменены другими, обычно более дешевыми напитками. Это ведет к обману потребителей и к убыткам законных производителей истинного бренда. Чтобы компетентные органы могли применять четкие законы по охране прав потребителей, необходимо иметь возможность проводить анализ вызывающих сомнение продуктов.

Особенно трудно проводить такой анализ для водки, так как в ней нет особых компонентов, служащих индикаторами аутентичности. Тем не менее, как уже отмечалось выше, в некоторых популярных марках водки присутствуют такие добавки, как глицерин, полипропиленгликоль и сахар, что несколько облегчает анализ их подлинности (см. табл. 13.6).

Для оценки аутентичности джина были разработаны органолептические профили отдельных растительных компонентов, позволяющие проводить специфический хроматографический анализ по заданным моделям и получать количественные данные относительно содержания компонентов в отдельных партиях. Данные относительно сомнительных партий (образцов) сравниваются с модельными характеристиками. При визуальном сравнении модельных (эталонных) характеристик с характеристиками проб особое внимание следует уделять нелетучим соединениям (рис. 13.4), которые (в основном терпинеолы и сесквитерпены) при хроматографическом разделении смываются после этилгептаноата (внутреннего стандарта) и в джине стабильны. Монотерпены более летучи и со временем испаряются из готового продукта, в связи с чем они хуже подходят для анализа на подлинность [1].

Анализ на аутентичность необходимо проводить и в тех случаях, когда требуется определить правомерность отнесения данного напитка к той категории, в которой он продается. При этом данные описанного выше анализа сопоставляются с данными, присущими той или иной категории напитков. Иными словами, для производства водки необходимо использовать нейтральный спирт, а для производства джина — растительные добавки, полученные из можжевельника.

Выражение признательности

Автор хотел бы поблагодарить Клива Вилкинсона (*Clive Wilkinson*) из Ассоциации производителей джина и водки Великобритании и Петера Кройтцнера (*Peter Kreutzner*) из Немецкого союза производителей напитков за предоставленные сведения о состоянии рынка, продажах и др. Отдельная признательность — коллегам из компании *United Distillers & Vintners*: Майку Роджерсу (*Mike Rogers*) — за фотографии и справочный

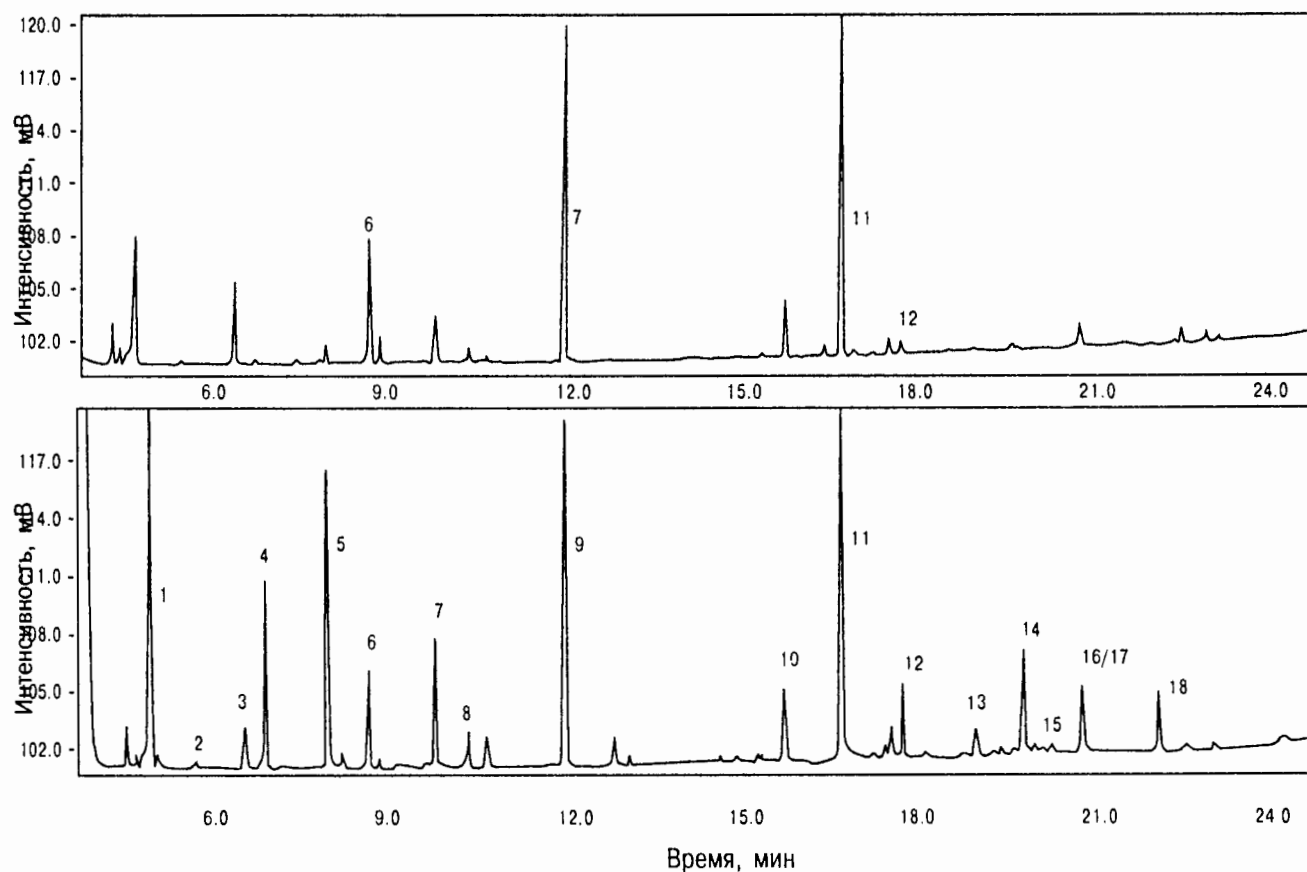


Рис. 13.4. Пример анализа на подлинность с хроматограммами экстрактов из пробы сомнительного джина (вверху) и эталонного образца джина *Gordon's* (внизу)

материал, Уолтеру МакАдаму (*Walter McAdam*) и Дугласу Мейкле (*Douglas Meikle*) — за консультации по нормативным актам, а Анне Лочлен (*Anne Lauchlan*) — за помощь в сборе библиографической информации.

Литература

1. *Aylott, R.I.*, Analytical strategies to confirm gin authenticity, *Journal of the Association of Public Analysts*, 1995, 31, 179–192.
2. *Bonager, G., Galletti, G.C.*, (1985) *Ann Chim (Rome)*, 75, 131–136.
3. *Canada Gazette* (1992) Part 1, 3908 dated 19/12/92, Food and Drugs Regulations—Amendment (Schedule No 705).
4. *Canada Gazette* (1993) Part II, Vol.127, No.7, 1451–1460 dated 23/3/93, Food and Drug Regulations, amendment (Schedule 757).
5. *Coates, G.* *Classic Gin*, 2000, Prion Books Ltd., London.
6. *Clutton, D.W.* (1979) The production of gin and vodka. *Brewers Guardian*, 108(10), 25–30.
7. *Clutton, D.W., Evans, M.B.* (1978) The flavour constituents of gin. *J. Chromatogr.*, 167, 409–119.
8. Code of Federal Regulations (1991) 27, Ch. 1, Part 5.21–, Washington, Subpart C — Standards of Identity for Distilled Spirits.
9. Commission Regulation (EEC) No 1238/92 of 8 May (1992) determining the Community Methods Applicable in the Wine Sector for the Analysis of Neutral Alcohol. *Official Journal of the European Communities*, 1992, No L 130/13–30, dated 15/5/92.

ЛИКЕРЫ И АНАЛОГИЧНЫЕ ЛИКЕРОВОДОЧНЫЕ ИЗДЕЛИЯ

Дэвид В. Глаттон (*David W. Glutton*)

Введение

«Ликероводочные изделия» — термин универсальный, и его можно использовать применительно к совершенно разным спиртным напиткам, коктейлям, аперитивам и т. п. Любой спиртосодержащий продукт, не подпадающий под какое-либо официальное определение и не классифицируемый иначе, может быть причислен к «ликероводочным изделиям».

Одним из наиболее распространенных видов таких спиртных напитков являются ликеры. Считается, что слово «ликер» восходит к латинскому *lique facere*, означающему «растопливать» или «растворять» [14]. Ликеры обычно производят путем растворения или смешивания нескольких компонентов. Ликеров существует великое множество — от крепких «традиционных» до менее крепких «особых» напитков (сливочных ликеров, аперитивов и смешанных коктейлей). Крепость большинства традиционных ликеров составляет 35,5% об., но в последнее время появилось много новых, менее крепких напитков. Сливочные ликеры, занимающие довольно большой сектор рынка ликероводочных изделий, зачастую считаются «напитками для удовольствия», причем большинство ликеров воспринимается потребителями как «предмет роскоши». В настоящее время широко развивается производство безалкогольных аперитивов, к которым можно отнести бельгийский *Funny Light* и американские коктейли *Arrow* фирмы *UDV*. В Центральной и Восточной Европе популярны горькие настойки, и некоторые их бренды продаются в значительных количествах (в 1998 г., например, *Campari* — 2,90 млн ящиков; *Jagermeister* — 2,47 млн ящиков; *Fernet Branca* — 2,00 млн ящиков).

Большинство традиционных ликеров чаще всего употребляют после обеда или в определенное время года (например, на Рождество), и период основных продаж многих ликеров по-прежнему приходится на ноябрь и декабрь. Тем не менее в настоящее время поведение потребителей при выборе спиртных напитков становится более гибким, а большое разнообразие продукции и возможность смешивать разные ликеры приводят к увеличению спроса на них. Вместе с тем для увеличения доли традиционных ликеров на рынке необходимо попытаться ликвидировать сезонные колебания потребительского спроса, что остается основной целью многих представителей индустрии напитков. Основной потребитель ликеров — это незамужняя женщина в возрасте 25–45 лет с доходом выше среднего.

«Особые» ликероводочные изделия — это в основном вопрос брендинга. Данный термин зачастую применяется к ликерам и другим ликероводочным изделиям, которые разработаны и оформлены с учетом того, что они должны восприниматься как

«не просто ликер». Позиционирование ликеров и аналогичных ликероводочных изделий на рынке особенно важно для ухода от имиджа «слишком серьезных» напитков. Здесь уместно вспомнить, что для некоторых слабоалкогольных напитков, готовых к употреблению и изготовленных на основе ликеров или других известных спиртных напитков, предусматривается особый маркетинг, формирующий у потребителя хорошее настроение. Ассортимент ликеров и особых ликероводочных изделий огромен — они обычно приятны на вкус, и большинство людей потребляют их с удовольствием (в отличие от некоторых более традиционных спиртных напитков, например, виски).

Данный сектор рынка очень непостоянен, и после быстро преходящего пика популярности многие продукты уходят с рынка (здесь можно вспомнить такие бренды, как *Monterez, Misty, Beziq, Greensleeves* и *Topaz*). Специалистами по маркетингу вырабатывается огромное количество творческих, интересных идей по продвижению на рынок тех или иных ликероводочных изделий, но которые могут никогда туда не попасть, не говоря уже о том, чтобы преуспеть на нем. Для завоевания рынка и признания потребителей всем брендам необходимы особые методы продвижения. Смешать спирт, сахар, вкусовые добавки и красители, придумать «фантазийное» название большого труда не составляет, но без «изюминки», которая будет отличать такой продукт от других, судьба его на рынке будет незавидной. Основные составляющие успеха — это хорошая репутация торговой марки и целенаправленное продвижение. Убедить потребителей попробовать новые напитки бывает непросто — большинство покупателей просто не отдают себе отчет, чего бы им хотелось, и именно поэтому важна эффективность маркетинговой политики.

Фактически срок «жизни на рынке» некоторых видов ликеров и «особых» ликероводочных изделий может составлять 3–4 года, хотя у некоторых брендов он может быть и большим (например, у сливочного ликера *Bailey's*), что приводит к выработке у потребителей ощущения «традиционности». Процесс развития каждого бренда должен тщательно отслеживаться и управляться специалистами по маркетингу. Можно утверждать, что на долю «продукта-лидера» того или иного сектора рынка обычно приходится наибольший объем продаж. Мода на «необычные» спиртные напитки (например, на прозрачные) очень изменчива. Многих потребителей не особо волнует истинная «чистота продукта» (отсутствие добавок) — хотя они и заявляют, что следуют философии «чистоты», лишь очень немногие следуют ей в реальной жизни.

Все более важную роль в успешности новых брендов ликеров и «особых» ликероводочных изделий играют новаторский дизайн и упаковка, и в этом секторе рынка широко распространены нестандартные бутылки (например, *Malibu* и *Sheridan's*). Тем не менее усиливающееся давление со стороны защитников окружающей среды требует серьезных изменений в дизайне и выборе материалов для упаковки. При создании нового вида напитка должны учитываться масса бутылок, их пригодность для вторичного использования и многочисленные экологические факторы.

В рекламе ликеров и «особых» ликероводочных изделий широко распространено спонсорство с привлечением огромных финансовых средств, но нормативные акты разных стран в отношении рекламы спиртных напитков существенно различаются (например, до недавнего времени в Великобритании была запрещена реклама спиртных напитков на телевидении). Следует учитывать также рекламу в кино и на кабельном телевидении, особенно с учетом появления цифровых спутниковых каналов.

Некоторые статистические данные

Мировое потребление ликеров и «особых» ликероводочных изделий поражает воображение. В 1998 г. было продано около 70 млн ящиков (по 12 бутылок по 0,75 л, то есть по 9 л в ящике). Наиболее продаваемые бренды сведены в табл. 14.1.

Таблица 14.1

Ведущие торговые марки ликеров
и «особых» ликероводочных изделий. По [6]

Бренд	Категория напитков	Фирма-производитель	Объем продаж, 1998 г., млн ящиков по 9 л
<i>De Kuiper</i>	Ликер/Шнапс	<i>Koninklijke De Kuiper BV</i>	4,29
<i>Bailey's Original Irish Cream</i>	Ликер	<i>Diageo</i>	4,20
<i>Kahlua</i>	Ликер	<i>Allied Domecq</i>	2,90
<i>Campari</i>	Горькая настойка/ аперитив	<i>Davide Campari</i>	2,90
<i>Jagermeister</i>	Горькая настойка/ аперитив	<i>Mast-Jagermeister AG</i>	2,47
<i>Berentzen</i>	Ликер	<i>Berentzen</i>	2,40
<i>Southern Comfort</i>	Напиток на основе ликера	<i>Brown-Forman</i>	2,17
<i>Fernet Branca</i>	Горькая настойка/ аперитив	<i>Fratelli Branca Distillerie</i>	2,00
<i>Malibu</i>	Ликер	<i>Diageo</i>	1,80
<i>Di Saronno Amaretto</i>	Ликер	<i>ILLVA Saronno SpA</i>	1,61
<i>Fernet Stock</i>	Горькая настойка	<i>Eckes AG</i>	1,60
<i>Bols</i>	Ликер	<i>Koninklijke Bols NV</i>	1,53
<i>Marie Brizard</i>	Ликер	<i>Marie Brizard et Roger Intl</i>	1,40
<i>Grand Marnier</i>	Ликер	<i>Marnier-Lapostolle</i>	1,30
<i>Suze</i>	Горькая настойка/ аперитив	<i>Pernod Ricard</i>	1,15
<i>Hiram Walker</i>	Ликер	<i>Allied Domecq</i>	1,15
<i>Cointreau</i>	Ликер	<i>Remy Cointreau</i>	1,06

Среди ликеров на мировом рынке доминирует *Bailey's Original Irish Cream*, ежегодные продажи которого составляют около 4,2 млн ящиков. Продажи сливочных ликеров на мировом рынке по статистике *Euromonitor* составляют около 150 млн л.

Предпочтения относительно тех или иных видов ликероводочных изделий зависят от конкретного рынка. К счастью, в разных странах у потребителей разные вкусовые предпочтения, что позволяет во всей красе проявить себя специалистам по маркетингу и профессиональным разработчикам напитков.

США. 20 ведущих американских брендов (по состоянию на 1998 г.) представлены в табл. 14.2. Многие компании производят несколько брендов ликеров и аналогичных ликероводочных изделий. В США, например, бренд *De Kuiper*, под которым в 1998 г. было продано 2 млн 446 тыс. ящиков, включает 44 вида ликера разных вкусовых

характеристик, среди которых лидером продаж является *Peachtree Schnapps* (персиковый). К другим подобным брендам относятся *Hiram Walker* (1,04 млн ящиков), *Jacquin*, *Arrow*, *Bols* (29 видов), *Gaetano*, *Phillips*, *Boston*, *Allens* и *Paramount*. Объем американского рынка ликеров и аналогичных напитков в 1998 г. составлял 16,17 млн ящиков. В конце 1980-х гг. ежегодно выпускалось около 25 новых видов ликеров и «особых» ликероводочных изделий, что подтверждает сильную конкуренцию и возможности этого сектора рынка. В США ликеры составляют около 11% общего объема производства спиртных напитков, а по объему продаж уступают только водке (1-е место) и канадскому виски (2-е место).

Таблица 14.2

**20 ведущих брендов ликеров и «особых» ликероводочных изделий в США
(объем продаж, млн ящиков по 9 л). По [1]**

<i>Kahlua</i>	1,335
<i>Southern Comfort</i>	1,185
<i>Bailey's Original Irish Cream</i>	0,890
<i>Alize</i>	0,600
<i>Jagermeister</i>	0,600
<i>Grand Marnier</i>	0,380
<i>Di Saronno Amaretto</i>	0,265
<i>Rumpleminze</i>	0,252
<i>Yukon Jack</i>	0,250
<i>E&J Cask & Cream</i>	0,235
<i>Goldschlager</i>	0,235
<i>Carolans</i>	0,232
<i>Romana Sambuca</i>	0,223
<i>Kamora</i>	0,216
<i>Frangelico</i>	0,192
<i>Emmet's</i>	0,190
<i>Tequila Rose</i>	0,186
<i>DuBouchett</i>	0,165
<i>Mohawk</i>	0,160
<i>Dr. McGillicudy's</i>	0,140

Европа в целом. На европейском рынке ликеров существует около 500 разных напитков, среди которых явно доминируют несколько ведущих брендов типа *Tia Maria* (более 30%) и *Cointreau* (20%). В целях увеличения их потребления в течение всего года, в частности, с мороженым, оба этих бренда сильно рекламировались и продвигались.

Испания. Преобладают местные бренды — *Ponches*, представляющие собой сладкие напитки на основе вина (около 1 млн ящиков в год), и *Pacharán* (1,3 млн ящиков). В каждой испанской провинции существует свой, особый, тип ликера, и многие из них производятся специально для религиозных празднеств. Сладкие ликеры *Chupitos* во многих ресторанах сервируют бесплатно (обычно это напитки типа яблочной или персиковой настойки местного производства).

Италия. Хорошо зарекомендовали себя такие бренды, как *Genepi*, *Strega*, *Mandarinetto*. Объем продаж «граппы» (виноградной водки, произведенной на основе выжимок винограда) составляет около 20 млн л в год. Популярны также горькие настойки *Amari* (например, *Averna*) и многие другие их бренды. В моде также травяные

пунши и ароматизированные водки. В секторе ликеров лидером является *Sambuca*, но очень популярны и бренды *Cointreau*, *Di Saronno Amaretto*, *Zabov* и *Bailey's*.

Франция. На французском рынке хорошо продаются и местные, и зарубежные бренды. 90% всех продаж пастиса приходится на французский рынок, где доминирует *Pernod Ricard*. Популярен также *GET 27* (с перечной мятой), занимающий 9% французского рынка ликеров. Особого «национального» вкуса спиртных напитков не существует, вкусовые предпочтения связаны, скорее, с региональными особенностями. Все более популярным становится персиковый аромат, бренд *Cassis* по-прежнему пользуется успехом и используется для производства классического аперитива *Kir* (*Cassis* плюс шампанское). Рынок ликеров во Франции составляет 11% общего рынка спиртных напитков, из которых наибольшую долю рынка занимают анисовые напитки типа пастиса.

Германия. Существенную часть рынка занимают зерновые спиртные напитки крепостью 32% об. и выше. Многие спиртные напитки типа шнапса изготавливают из зерновых культур или на основе водки и смешивают с фруктовыми экстрактами. Крепость таких напитков составляет обычно 17–29% об. Лидером рынка является яблочный *Apfelkorn*, хотя популярны и напитки с вишневым, клубничным, черносмородиновым и сливовым ароматами. Существенную долю рынка составляют также «полугорькие» напитки, фруктовые и горькие настойки, *Advocaat*, сливочные и кокосовые ликеры.

Великобритания. Наиболее высокими темпами развивается рынок ликеров и «особых» ликероводочных изделий, составляющий около 10% общего рынка спиртных напитков. В общем количестве произведенных спиртных напитков крепостью 40% об. (2 млн 39 тыс. гл) ликеры и «особые» ликероводочные изделия составляют 198 тыс. гл; коктейли и аперитивы — 16 тыс. гл. (по данным Управления по акцизам и сборам Великобритании). В данном секторе ключевыми являются разработка новых напитков и активный маркетинг. Особенно популярны сливочные ликеры и такие напитки, как *Mirage* и *Taboo*.

Слабоалкогольные напитки на основе премиксов

В большинстве европейских стран растет популярность слабоалкогольных напитков на основе премиксов. К ним относят «напитки, готовые к употреблению» (*RTD, Ready-To-Drink*), газированные слабоалкогольные напитки (*Alcocarbonates*), ароматизированные слабоалкогольные напитки (*FAB, Flavoured Alcoholic Beverages*), а также фасованные напитки класса «Премиум» (*PPS, Premium Packaged Spirits*) крепостью около 5% об. Продажи их в Великобритании в 1998 г. составили 4,8 млн ящиков. Несмотря на перепады спроса и особенности брендинга, этот сектор постоянно развивался, причем некоторые бренды класса «Премиум» дают очень высокие продажи. Наиболее популярный бренд среди *PPS, Bacardi Breezer*, с арбузным, персиковым и лаймовым ароматами продается в количестве 3 млн ящиков в год. Наиболее успешно продаются слабоалкогольные напитки на основе премиксов «Джин с тоником» (*Gin & Tonic*) (10% об.), «Баккарди с кока-колой» (*Bacardi & Cola*), «виски с кока-колой» (*Jim Beam & Cola*) (5% об.) и мартини *Anytime (Vermouth & Tonic)*. Известными брендами являются также *Hooch*, *Smirnoff Mule* и *Malibu Spice*. Бренд *Two Dogs*, некогда очень популярный в Великобритании в категории *RTD*, практически прекратил свое существование.

Привлекательность готовых к употреблению слабоалкогольных напитков заключается в удобстве их потребления и освежающих свойствах. Будучи веселящими и бодрящими, они предназначены в основном для молодежи, позволяя экспериментировать

с разными вкусовыми ощущениями. Несмотря на высказываемое общественностью время от времени недовольство по поводу употребления спиртного молодежью, якобы возросшего с ростом продаж слабоалкогольных напитков, большинство молодежи «пьет в меру». Появление же в продаже упакованных слабоалкогольных напитков класса «Премиум» постепенно подготавливает потребителей к покупке крепких спиртных напитков основных брендов, некоторым образом выстраивая мосты между пристрастиями молодежи и взрослых. Некоторые потребители-новички считают, что многие крепкие спиртные напитки типа шотландского виски, бренди и рома «трудно» употреблять из-за их специфических вкуса и аромата. Возможно, что при потреблении шотландского виски следует некоторое время привыкать к его своеобразному вкусу, но, если крепкий спиртной напиток одного из ведущих брендов используется в качестве префикса для изготовления слабоалкогольных напитков, его вкус корректируется. Из-за растущей конкуренции с пивом готовые слабоалкогольные напитки (особенно фасованные напитки класса «Премиум») позволяют в некоторой степени восстановить былую популярность крепких спиртных напитков известных брендов, в частности, среди новых групп потребителей. В США ежегодно продается около 5,9 млн ящиков фасованных слабоалкогольных коктейлей, среди которых ведущее место занимают *TGI Friday, Chi-Chi, Club, IceBox, Drinks-to-Go* и некоторые другие бренды типа охлажденного вина.

Нормативно-правовые акты

Согласно определению, ликеры — это сладкие ароматизированные (с модифицированным вкусом) спиртные напитки, которые могут быть бесцветными или подкрашенными. В США их обычно называют *cordials*, а во Франции — *digestifs*. Многие классические ликеры ведут свое начало от монастырей, где их производят сотни лет, и их происхождение теряется во мгле веков. До недавних пор ликеры производили традиционными способами без особого контроля со стороны официальных органов, однако в последнее время их классификация стала более определенной, особенно в Европе и США.

В соответствии с Директивами ЕС (*EEC 1576/1989*) ликер определяется как «алкогольный напиток с содержанием сахара (в пересчете на инвертный) не менее 100 г/л, изготовленный путем ароматизации или этилового спирта из сельскохозяйственного сырья, или дистиллята из сельскохозяйственного сырья, или из одного или нескольких спиртных напитков и подслащенный с возможным добавлением продуктов из сельскохозяйственного сырья, например, сливок, молока и других молочных продуктов, фруктов или вина». Дополнительное обозначение *Crème de ...* («Крем чего-либо»), после которого идет название фрукта или сырья (не молочного), присваивается ликерам с содержанием сахара (в пересчете на инвертный) не менее 250 г/л. Название *Crème de Cassis* может быть использовано только для ликеров из черной смородины с содержанием сахара не менее 400 г/л. Поскольку ликеры — это спиртные напитки, содержание этилового спирта в них должно составлять не менее 15% об. (при 20 °С). Практически их производят с крепостью от 15 до 60% об., хотя крепость большинства ликеров — 20–50% об.

В США производство ликеров контролируется Управлением по спиртным напиткам, табачным изделиям и огнестрельному оружию (*BATF*). В соответствии с

федеральным законодательством ликеры и *cordials* — это «напитки, получаемые путем смешивания или повторной перегонки дистиллированных спиртов с возможным включением фруктов, цветочного и растительного материала или натуральных соков, а также других натуральных ароматизирующих веществ или их экстрактов, получаемых путем настаивания, процеживания или мацерации, содержащих сахарозу, декстрозу, левулозу или их смесь в количестве не менее 2,2% масс. по готовому продукту».

Таким образом, европейское и американское определения ликеров существенно различаются, особенно по минимальному содержанию сахара, но они настолько расплывчаты, что позволяют производить широкий диапазон ликеров.

Что касается состава слабоалкогольных, смешанных и напитков коктейльного типа, то в настоящее время он в ЕС не регламентируется. В Великобритании такие напитки должны соответствовать требованиям «Закона о пищевой безопасности» [18] и «Закона о маркировке пищевых продуктов» [20]. Нормативные акты постоянно совершенствуются в целях недопущения введения потребителей в заблуждение. Особенно это необходимо в тех случаях, когда в качестве спиртовой основы используются такие популярные напитки, как виски, бренди, ром и т. п.

В производстве ликеров и других ликероводочных изделий существуют особые требования к применению ароматизаторов (вкусовых добавок) [10]. В ЕС применение ароматизаторов (вкусовых добавок) строго регламентируется [8]. Если в описании ликера присутствует упоминание о входящих в его состав фруктах или другом растительном материале (включая их изображение на этикетке), то эти вещества должны быть на 100% натуральными и не менее 90% из них должны быть получены из данного растительного сырья. Если особое указание на «натуральность» ароматизатора отсутствует, то могут применяться искусственные (синтетические) ароматизаторы. В США *BATF* допускает использование «натуральных пищевых добавок» [2, 3], что означает возможность применения добавок, содержащих не более 0,1% синтетических компонентов (при таком содержании они считаются «натуральными»). Это допущение позволяет обеспечивать большую гибкость, чем при европейской системе. Законодательство разных стран в этом вопросе также различается, в связи с чем при разработке новых ликеров и «особых» ликероводочных изделий обязательно следует проверять возможность легального использования тех или иных ароматизаторов (вкусовых добавок).

Состав

Все ликеры и аналогичные ликероводочные изделия производят в основном на основе ограниченного списка базовых ингредиентов: *спирта, сахара, вкусовых добавок, красителей и воды*.

Их сочетание определяет характеристики и баланс компонентов. В некоторые ликеры и аналогичные напитки могут входить и другие ингредиенты — например, сливки, фруктовые соки, эмульгаторы, растительное сырье и т. п. Слабоалкогольные напитки могут также содержать двуокись углерода, консерванты, антиоксиданты и т. д. Само собой разумеется, что все добавки должны соответствовать действующим нормативным актам [9].

Спиртовая основа (этиловый спирт) может быть произведена из любого сбраживаемого сельскохозяйственного сырья. В ЕС действует Римское соглашение [7]. Для производства алкогольных напитков запрещено использовать синтетический спирт, получаемый из нефти, присутствие которого легко обнаруживается современными изотопными методами [19]. Спиртовая основа может влиять на вкусо-ароматические характеристики получаемого ликера. В некоторых дистиллированных спиртах (в бренди, роме или виски) содержится большое количество натуральных ароматических соединений, образующихся в процессе брожения и перегонки, и при их сочетании с другими ингредиентами вкус и аромат готового продукта может стать очень сложным и неповторимым. Спиртовая основа может быть и нейтральной (после многоступенчатой перегонки в колоннах до крепости 96% об.), и в этом случае органолептические характеристики получаемого ликера целиком зависят от вводимых в процессе производства вкусовых добавок.

Сахарную основу для ликера можно получить из многих источников, выбор которых зависит от их доступности, соответствия нормативным требованиям, цены, степени очистки и цвета, а также требуемых органолептических свойств (в частности, «ощущения во рту»). Например, при использовании сахарозы ликер получается более вязким, чем в случае применения глюкозы. К применяемым сахарам относятся: кристаллическая сахароза (из сахарного тростника или свеклы), жидкий глюкозный сироп (декстроза), кукурузный сироп с высоким содержанием фруктозы; мед; ректифицированное концентрированное виноградное сусло. Так как большинство видов сахара не очень хорошо растворяется в спирте высокой крепости, в основном способе производства ликеров требуется, чтобы спиртовая основа со вкусо-ароматическими ингредиентами перед смешиванием с сахаром была не слишком крепкой (иначе может образоваться нестабильный осадок). Применение искусственных подсластителей в производстве ликеров и ликероводочных изделий в настоящее время не допускается [12].

Вкусовые добавки в производстве ликеров могут применяться лишь в виде натурального растительного сырья, например, коры, корней, семян, цветков или плодов (полностью или только кожицы). Иногда допускается применение добавок натуральных масел или экстрактов, получаемых методом паровой дистилляции.

Натуральные экстракты получают методами:

- *настаивания*, то есть вымачивания в теплом (40–60 °С) спирте в течение нескольких дней;
- *процеживания*, то есть пропускания холодного или горячего спирта через растительный материал (по порционной или непрерывной технологии);
- *дистилляции*, то есть растительный материал после мацерации подвергается экстракции путем дистилляции с нейтральным спиртом в перегонном кубе;
- *комбинирования указанных способов*; некоторые экстракты перед внесением выдерживают в дубовых бочках.

Для производства некоторых более дешевых типов ликеров используются искусственные (синтетические) вкусовые добавки, но и здесь наблюдается тенденция к расширению применения натуральных ингредиентов, так как это сулит лучший сбыт. Правда, потребители зачастую понятия не имеют, что искусственные вкусовые добавки гораздо строже проверяются на наличие токсикогенных веществ, чем многие «натуральные», так что «натуральность» отнюдь не означает «безопасность».

Цвет ликеров может быть обусловлен использованием как растительного сырья (например, настоем фруктов, семян, листьев и т. д.), так и допущенных пищевых красителей (запрет на использование тех или иных красителей устанавливается особыми нормативными актами). В ЕС, например, существует узаконенный список пищевых красителей [12], в котором указаны правила их применения и максимально допустимое количество. Термин «пищевой» официального определения в странах ЕС не имеет, но используется довольно часто. По существу, все пищевые красители должны соответствовать «Директиве о чистоте продуктов» [13], а по законам Великобритании производитель всегда должен гарантировать, что они соответствуют «Закону о безопасных пищевых продуктах» 1990 г. Чаще всего для окрашивания применяют карамельный колер (E150a), придающий напиткам и ликерам стабильный цвет. Для производства ликероводочных изделий его можно использовать в достаточно большом количестве. Для получения более необычных цветов (красного, голубого, зеленого и т. д.) можно использовать некоторые синтетические красители — соответственно, кармуазин (E122), «патентованный голубой» V (E131), хлорофилл (E140) и др.

Вода, используемая на предварительных стадиях производства (для перегонки, мацерации, экстракции и т. д.), может быть обычной питьевой или ключевой (скважинной) водой, не нуждающейся в особой обработке, если она соответствует европейским стандартам (см. Директивы ЕС 80/778/ЕЕС; 98/83/ЕС). При использовании воды для снижения крепости напитков при розливе в бутылки во избежание проблем со стабильностью в ходе хранения, возникающих из-за ионов неорганических соединений, требуется повышенный уровень чистоты воды [4].

Типичные требования к составу воды, используемой для производства ликеров и других ликероводочных изделий приведены в табл. 14.3, а вода, применяемая для уменьшения крепости напитка при розливе в бутылки (до 20–40% об.), должна быть чистой настолько, чтобы в *готовом продукте* содержалось не более:

2,0 мг/л кальция;

1,0 мг/л меди;

0,3 мг/л железа (для темных напитков — 0,2 мг/л);

3,0 мг/л магния;

3,0 мг/л цинка;

10,0 мг/л натрия*;

1,0 мг/л алюминия.

Эти данные о «безопасном» содержании базируются на уровнях, принятых для основных спиртов, и зависят от значения рН напитка, его крепости, количества сахара и т. д. На практике каждый напиток следует отдельно проверять на срок годности, то есть на его стабильность при хранении.

Относительно состава ликерных брендов опубликованных данных очень мало. Нет сомнений, что многие международные компании, производящие вкусо-ароматические добавки, в своих попытках разработать соответствующие заменители провели большое количество серьезных исследований по изучению состава ликерных брендов и аналогичных им напитков. Тем не менее сложность рецептуры многих ликеров делает такой анализ и последующее применение информации об их составе очень сложной задачей.

* Такое содержание натрия достигается лишь путем деминерализации воды, а не ее умягчением. — *Примеч. автора.*

Состав многих напитков является коммерческой тайной. Если состав основных спиртных напитков (виски, бренди, рома и др.) хорошо известен и описан в соответствующей литературе [20, 22]; см. также гл. 11 в данной книге (то же относится и к составу многих эфирных масел и растительного сырья [15]), то ликеры изучены в этом отношении еще не достаточно (здесь необходима особая коммерческая щепетильность).

Таблица 14.3

**Требования к воде, используемой для производства ликеров
и аналогичных ликероводочных изделий**

Вкус	Нейтральный; отсутствие землистого, металлического или соленого привкусов
Запах	Отсутствие выраженного запаха, а также побочных запахов хлора, земли или рыбы
Прозрачность	Содержание кремния — не более 1 ppm
Цвет	Отсутствие выраженного цвета; оптическая плотность — не более 0,04 при длине волны 420 нм)
Бактерии/водоросли	При содержании в пробе воды 0,01 М этилового спирта после инкубации в течение 7 дней при температуре 25 °С рост бактерий должен отсутствовать; пробы для бактериологического анализа следует брать в асептических условиях и проверять в течение 24 ч
Электропроводность	Не более 10 мкС (желательно менее 5 мкС)
Свободный хлор	Отсутствует
Значение pH	Не более 5,0–7,5 (значения, выходящие за пределы этого диапазона, свидетельствуют о том, что ресурс ионообменных смол исчерпывается)

Обобщенные данные о составе многих ликеров и аналогичных ликероводочных напитков с указаниями о странах происхождения и/или производства приведены в Приложении к данной главе (табл. 14.4). Крепость напитков приводится в % об. при температуре 20 °С. Некоторые напитки уже не производятся и указаны лишь в справочных целях.

Сливочные ликеры

Сливочные ликеры с середины 1970-х гг. стали очень популярны. Лидером среди них является *Bailey's Original Irish Cream Liqueur*. В 1999 г. мировой рынок сливочных ликеров составил около 150 млн л, из которых 36% было продано в Восточной Европе, 24% — в Западной Европе, а 32% — в Северной и Южной Америке.

В последнее время технология производства сливочных ликеров тщательно изучалась [21]. Сливочные ликеры содержат молочный жир, казеинат натрия, сахар, спирт, вкусовые добавки и в большинстве случаев — красители и эмульгаторы. В большинстве таких напитков содержание сухих веществ составляет около 40–15% молочного жира, 3% казеината натрия, 20% сахара и 2% СОМО (сухого обезжиренного молочного остатка). Стабильность сливочных ликеров обусловлена эффективностью гомогенизации, в ходе которой жировые шарики уменьшаются до размеров, обеспечивающих стабильность эмульсии и препятствующих образованию сливок. Жировые шарики в сливках обычно имеют размер 1–12 мкм. Если в нестабильном сливочном ликере образуются скопления сливок, то это происходит в основном из-за неправильно проведенной гомогенизации [5].

При уменьшении размера жировых шариков вдвое стабильность эмульсии повышается в 4 раза. Для обеспечения приемлемого срока годности размеры жировых шариков должны быть около 2 мкм, а если их размеры уменьшить до $< 0,84$ мкм, то сливкообразование в сливочных ликерах при обычной температуре не произойдет в течение 3 лет.

Срок годности сливочных ликеров, особенно при повышенной температуре, можно также увеличить, исключив возможность агрегирования под воздействием кальция. Это достигается путем комплексообразования остаточных ионов кальция в сливочной фазе, для чего используют тринатрийцитрат в количестве около 10 ммоль/л. Цитрат особенно эффективен при значении рН 6,8–7,0 (при более низких значениях рН его эффективность снижается). При смешивании сливочных ликеров с кислыми газированными напитками (например, с лимонадом) в них может наблюдаться сильное хлопьеобразование.

Основная технология производства сливочных ликеров заключается в добавлении к раствору казеината натрия сливок, сахара и спирта с последующей гомогенизацией при температуре около 55 °С и давлении в 300 бар. Гомогенизацию обычно проводят дважды, обеспечивая тем самым стабильность эмульсии. Затем смесь охлаждают, добавляют красители и вкусовые добавки, и готовый продукт разливают в бутылки. Большинство сливочных ликеров имеет крепость 17% об., в связи с чем особых микробиологических проблем не возникает. Обычный срок годности большинства таких ликеров при обычной температуре составляет примерно 18–24 мес. Хранить сливочные ликеры в холодильнике, как правило, не требуется. Успех сливочных ликеров на рынке существенно ослабил позиции ликера *Advocaat*, продажи которого в 1984–92 гг. снизились на 56%. Данные о некоторых марках сливочных ликеров приведены в Приложении к данной главе (табл. 14.4).

Коктейли

Коктейли особенно подвержены влиянию моды и духа времени. В 1920-е годы появились *Stinger* и *Silver Bullet*, в 1960-е — *Gimlet* и *Vodkatini*, в диско-эпоху 1970-х — *Zombie* и *Harvey Wallbanger*, а в 1980-е — *Tequila Slammer* и *Margarita*. В 1990-е гг. в моду вошло потребление более крепких напитков. Канадские и американские ликерные напитки представляют из себя либо отдельные крепкие ликеры, либо «слоистые» коктейли, подаваемые в небольших бокалах и рассчитанные «на один глоток». К подобным напиткам типа коктейлей можно отнести:

Наименование	Примерный состав
<i>Fuzzy Navel</i>	Персиковый шнапс, водка и апельсиновый сок
<i>DOA</i>	<i>Parfait Amour</i> , <i>Anisette</i> , текила
<i>Earthquake</i>	Джин, ржаное виски, перно
<i>B-52</i>	<i>Kahlua</i> , <i>Grand Marnier</i> , <i>Bailey's Irish Cream</i>
<i>Killer Bee</i>	Водка, <i>Jagermeister</i> , <i>Baren-jager</i>
<i>Mind Eraser</i>	Водка, <i>Kahlua</i> , содовая
<i>Sex on the Beach</i>	Водка, персиковый шнапс, клюквенный и апельсиновый соки
<i>Zipperhead</i>	Водка, <i>Chambord</i> , содовая
<i>Jawbreaker</i>	Шнапс с корицей, табаско
<i>Russian Rush</i>	Водка, <i>Frangelico</i> , <i>Bailey's Irish Cream</i>
<i>BBC</i>	<i>Bailey's Irish Cream</i> , бенедиктин, <i>Cointreau</i>

Очень популярны и слоистые напитки, называемые *Pousse-Cafés* и состоящие из нескольких слоев всех цветов радуги. Их получают, наливая по очереди в высокие бокалы ликеры и другие спиртные напитки. Примером может служить *Flaming Lamborghini*, в который входят сироп *Grenadine*, *Galliano*, *Sambuca* и шартрез *Green Chartreuse*. Этот напиток в бокале поджигают, а потребитель старается выпить его через соломинку как можно быстрее; иногда бармен добавляет в него *Blue Curaçao*, *Kahlua* и мускатный орех.

Краткое резюме

Ликеры и схожие с ними ликероводочные изделия образуют очень разнообразный сектор спиртных напитков. В связи с усилением внимания к слабоалкогольным и освежающим напиткам перед технологами встала сложная задача разработки новых продуктов. Для дорогих брендов всегда останется своя ниша, но вопросы сроков годности, соответствия нормативным актам, охраны окружающей среды и т. д. неизбежно потребуют самого серьезного рассмотрения.

Приложение

Таблица 14.4

Состав некоторых ликеров и аналогичных ликероводочных изделий

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
<i>Abricotine</i>	Франция	Абрикосы и сладкий миндаль на основе бренди. Цвет желтый. Создан в 1859 году в Нойоне (<i>Noyon</i>)
<i>Absinthe</i> (абсент)	Франция	Настоящий абсент содержал ядовитую горькую полынь <i>Artemisia absinthum</i> ; в настоящее время его производство в странах ЕС запрещено, но в других странах он по-прежнему производится; содержание алкоголя 60–85% об. На смену абсенту в настоящее время пришли анисовые ликеры
<i>Adam Tas</i> (<i>Van der Hum</i>)	ЮАР	Танжерин
<i>Advocaat</i>	Нидерланды	Яичные желтки (не менее 140 г/л), содержание сахара не менее 150 г/л, бренди и ваниль. Содержание алкоголя не менее 14% об. Популярны следующие бренды: <i>Warninks</i> , <i>Cooymans</i> , <i>De Kuiper</i> , <i>Keelings</i> и <i>Bols</i> . Изначально изготавливался из авокадо
<i>Afrikoko</i>	Сьерра-Леоне	Шоколад и кокос
<i>Aftershock</i>	США	Напиток с корицей, подаваемый горячим или охлажденным. Цвет красный. Вариант с лимоном имеет голубой цвет. Содержание алкоголя 40% об. Включены кристаллы сахара, растущие со временем. Популярный бренд — <i>Jim Beam</i>
<i>AGVV</i>	Нидерланды	Дистиллируется с листьями боливийского дерева какао, включает бразильскую гуарану, женьшень и травы. Содержание алкоголя 30% об.
<i>Aiguebelle</i>	Франция	Включает 50 трав, бывает зеленым и желтым. Популярен ликер <i>Frère Jean</i>
<i>Alchermes</i> <i>Alkermes</i>	Италия	Включает экстракт цветков апельсина, мускатный орех, корицу, гвоздику, кориандр; основа — бренди. Изначально содержал плоды кермесоносного дуба (впоследствии оказалось, что это были насекомые).
<i>Alizé</i>	Франция	Маракуйя (плод страсти)/Коньяк
<i>Allash</i>	Россия	Сладкая тминная настойка (кюммель) с горьким миндалем и анисовым семенем. Название происходит от замка в Латвии
<i>Alpen Cream</i>	Швейцария	Напиток на основе из бренди и виски с добавлением кофе
<i>Amadeus</i>	Австрия	Дистилляты миндаля и апельсина с выдержанным коньяком; содержание алкоголя — 26% об.
<i>Amanda</i>	Нидерланды	Основа — нейтральный спирт с карамельным колером; жирность 2%
<i>Amaretto</i>	Италия	Горький миндаль (<i>Prunus amygdalus amara</i>) и ядра абрикосовых косточек. Наиболее известны бренды <i>Di Saronno</i> , <i>Barbero</i> , <i>Giffard</i> , <i>Luxardo</i> и <i>Stock</i>

Продолжение табл. 14.4

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
<i>Amaro</i>	Италия	Ликерные горькие настойки. Цвет темно-коричневый. Включают травы, экстракты коры и другие растительные материалы. Наиболее популярный бренд в Италии — <i>Averna</i> (содержание алкоголя 35% об.)
<i>Amarula Cream</i>	ЮАР	Напиток начали выпускать в 1989 г. из плодов африканского дерева марула (похожих на манго). Плоды очищают от кожуры, добавляют сахар, сбрасывают и дистиллируют в медных перегонных кубах до крепости 65% об., после чего 3 года выдерживают в дубовых бочках. Окончательная крепость — 17% об.
<i>Amour en Cage</i>	Канада	Вишневый ликер (шерри)
<i>Amourette</i>	Франция	Цвет фиолетовый
<i>Anesone</i>	Италия/США	Анис и лакрица (корень солодки)
<i>Angelica</i>	Испания (провинция басков)	Ангелика (дудник) и растения, произрастающие на Пиренеях
<i>Angelikalkoer</i>	Германия	Настойка ангелики (дудника)
<i>Angostura</i>	Тринидад	Ароматическая горькая настойка, изобретенная в 1824 г. д-ром Йоханом Готтлибом Бенджамином Зигертом (<i>Siegert</i>), военным хирургом, служившим в Ангостуре (Венесуэла). Традиционно использовалась для приготовления «розового джина» крепостью 45% об. Включает экстракт горечавки и другие растительные экстракты
<i>Anis</i>	Разные страны	Готовится из простого (<i>Pimpinella anisum</i>) и/или звездчатого аниса (<i>Illicium verum</i>) и/или фенхеля (<i>Foeniculum vulgare</i>). Анисовые настойки могут быть сухими (<i>secco</i>) или сладкими (<i>dulce</i>)
<i>Anise del Mono</i>	Испания	Напиток на основе анисового семени
<i>Anisette</i>	Франция	Включает анисовое семя и ароматические травы (с кориандром). Вкус лакричный (солодки). Цвет белый или красный. Бренд <i>Marie Brizard</i> содержит зеленый анис, укроп, фенхель, плоды ириса (касатика) и цитрусовых
<i>Aperol</i>	Италия	Горькая апельсиновая настойка с травами. Аперитив крепостью 11% об.
<i>Apry</i>	Франция	Абрикосы с бренди
<i>Archer's Peach County</i>	Великобритания Канада	Персиковый шнапс
<i>Ardine</i>	Франция	Абрикосы, вымоченные в спирте. Выпускает компания <i>Bardinet</i>
<i>Arquebuse</i>	Франция	Ликер с травами типа <i>digestif</i>
<i>Arrack (Arack; Arraki; Aruk; Arrak; Raki)</i>	Арабские страны	Это арабское слово означает «сок» или «пот/потеть». Изначально напиток готовили из сока финиковых пальм. В настоящее время производится из подвергнутого дистилляции винограда, сахарного тростника, риса или фиников, а также из пальмового вина. Может быть сухим или сладким

Продолжение табл. 14.4

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
<i>Ashanti Gold</i>	Дания	Шоколадный ликер
<i>Atholl Brose</i>	Шотландия	Изобретен в 1475 г. В состав входили солодовое виски, овсяная мука, мед и сливки; в настоящее время состоит из трав и виски 12-летней выдержки.
<i>Aurum</i>	Италия	Травы и апельсины на основе бренди. Цвет бледно золотистый
<i>Avalanche Blue Beam</i>	США	Шнапс из перечной мяты; крепость 40% об.; <i>Jim</i>
<i>Averna</i>	Италия	Ликер с травами <i>Amaro Siciliano</i>
<i>Baerenfang</i>	Германия	Используются мед, цветы лайма и коровяка
<i>Bahia</i>	Бразилия	Используются кофе и зерновой спирт
<i>Bailey's Original Irish Cream</i>	Ирландия	Шоколад и ирландский виски. Первый сливочный ликер, приобретший мировую популярность
<i>Bailey's Light</i>	Ирландия	Разновидность популярного <i>Bailey's Original Irish Cream</i> с пониженной жирностью
<i>Banadry</i>	Франция	Напиток на основе бананов
<i>Barack Palinka</i>	Венгрия	Абрикосовая настойка
<i>Barenjager</i>	Германия	Медовая настойка; в средние века получила название «капкан на медведя»
<i>Baska</i>	Франция	Кофейный ликер
<i>B+B DOM</i>	Франция	Бенедиктин DOM плюс коньяк в пропорции 1 : 1
<i>Becher</i>	Чехия	Ликер на основе горькой настойки, производимый в Карловых Варах
<i>Becherovka</i> , «Бехеровка»	Чехия	Ликер на основе горькой настойки, производимый в Карловых Варах (компания «Перно Рикар»)
<i>Beerenburg</i>	Нидерланды	Горькая настойка из 15 трав, включая ангелику, горечавку, фиалку и лавр. Содержание алкоголя — 30% об.
<i>Benedictine DOM</i>	Франция	Бренди с добавкой трав. В состав входит 27 видов растений, в частности алоэ, ядра абрикосов, арника, болиголов, Melissa, кардамон, корица, гвоздика, можжевельник, лимон, мускатный орех, чай, тмин, ваниль, мирра, шафран, ангелика, кориандр, тысячелистник, иссоп с медом и др. Был изобретен монахом-бенедиктинцем Бернардо Винчелли из Фекампа в 1510 г.; аббатство было уничтожено пожаром в 1789 г. В 1863 г. русский император Александр II возродил и несколько изменил этот продукт. <i>DOM</i> — это аббревиатура от <i>Deo Optimo Maximo</i> («самому хорошему, самому великому Богу»). Крепость — 40% об. Содержит 320 г/л сахара. Подкрашен с помощью карамельного колера и шафрана
<i>Berentzen</i> (<i>Apfel Korn</i>)	Германия	Яблочная водка (шнапс) из пшеничного спирта. Крепость — 20% об. Существуют разновидности <i>Grüner Apfel</i> , <i>Säurer Apfel</i> и <i>Winter Apfel</i>
<i>Berenburg</i>	Германия	Корень горечавки, ягоды можжевельника и лавровые листья; не более 20 г/л инвертного сахара; крепость не менее 30 % об.

Продолжение табл. 14.4

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
<i>Bescen</i>	Нидерланды	Напиток из черносмородинового джина и ликера <i>De Kuiper</i> .
<i>Black Mountain</i>	Уэльс	Напиток из фруктов с травами; крепость 30% об.
<i>Black Russian</i>	Нидерланды	Премикс из кофе и зерновой водки (шнапса) с ликером <i>De Kuiper</i> . Крепость 14,5% об.
<i>Black Sun</i>	Германия	Водочная настойка корня сибирского женьшеня и дикой ежевики. Крепость 16,6% об. Торговая марка <i>Puschkin</i> .
<i>Bocksbeeren</i>	Латвия, Эстония, Финляндия	Черносмородиновая настойка
<i>Boggs</i>	США	Клюквенный ликер красного цвета
<i>Bols</i>	Нидерланды	Компания <i>Bols</i> , основанная в 1575 г. Лукасом Бол сом, производит широкий ассортимент ликеров, включая <i>Bols Blue</i> (в рецептурный ликер <i>Curaçao</i> входит пакистанский мандарин). В ассортимент <i>Bols</i> входят 29 напитков с разным вкусом и ароматом, включая <i>Cherry Brandy</i> , <i>Red orange</i> , <i>Coconut</i> , <i>Raspberry</i> , <i>Strawberry</i> , <i>Kiwi</i> , <i>Vanilla</i> , <i>Lychee</i> и др. Крепость обычно 24% об.
<i>Boswandelings</i>	Нидерланды	Включает кокос, бананы, гуарани и сметану; крепость 15% об.
<i>Boukha</i>	Тунис	Включает фиги
<i>Brancamenta</i>	Италия	Мятная разновидность <i>Fernet Branca</i>
<i>Braulio</i>	Италия	Включает альпийские травы, вкус горько-сладкий
<i>Brûle</i>	Великобритания	Включает сливки с шоколадом
<i>Brontë</i>	Великобритания	Йоркширский ликер, в который входят бренди, мед, травы и специи
<i>Buttershots</i>	США	Шнапс с карамельным ароматом на основе ликера <i>De Kuiper</i>
<i>Cacao mit Nuss</i>	Германия	Орехово-шоколадный бесцветный напиток
<i>Cactus Juice</i>	Нидерланды	Шнапс для последующего приготовления коктейля <i>Margaritas</i> на основе текилы
<i>Café Marakesh</i>	Нидерланды	Кофейный ликер крепостью 23% об.
<i>Cafka</i>	Мексика	Кофейный ликер из мексиканской провинции Кордоба
<i>Calisaya</i>	Испания	Горькая настойка с корой хинного дерева и травами на основе бренди; цвет — бледно-коричневато-золотистый
<i>Campari</i> (горькая настойка)	Италия	Производится на основе смеси 68 разных ароматических трав, настоянных на нейтральном спирте с горькими апельсиновыми корками, китайским ревенем, корой хинного дерева и хинином; цвет красный
<i>Canton Delicate Ginger</i>	Китай	Существует 6 разновидностей <i>Ginger</i> с разными травами, медом и женьшенем; основа — спирт и бренди, крепость 20% об. Производится в провинции Гуандун

Продолжение табл. 14.4

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
<i>Can-y-Delyn</i>	Уэльс	Травяная настойка на основе виски
<i>Capucine</i>	Австрия	Кофейно-сливочный ликер
<i>Capricornia</i>	Австралия	Напиток на основе тропических фруктов из стран тропика Козерога
<i>Caramela</i>	Франция	Напиток на основе бургундского <i>Fran Vedrenne</i>
<i>Cardamaro</i>	Италия	Горькая травяная тонизирующая настойка
<i>Carlsbad</i>	Чехия	Особая горькая настойка, известная с 1805 г. как средство от желудочных болей
<i>Carlsberg</i>	Чехия	Легкая горькая настойка
<i>Carmeline</i>	Франция	Травяная спиртовая настойка. Цвет — зеленый или желтый; в последнее время не выпускается
<i>Carmelitano</i>	Испания	Травяная настойка на бренди
<i>Cartron No. 7</i>	Франция	Настойка малины, вишни, черной смородины и других красных бургундских ягод
<i>Cassis*</i>	Франция	Черносмородиновый ликер. Производится с 1841 г. Название признано по месту производства в 1923 г. Должен иметь крепость 15% об. Черная смородина настаивается в нейтральном спирте или бренди в течение 2 мес. Впервые стал производиться в 1841 г.
<i>Caymana</i>	Ирландия	Сливочный ликер с бананом. Крепость 17% об.
<i>Cédratine</i>	Корсика	Сладкий лимонный ликер
<i>Cerassella</i>	Италия	Красная вишневая настойка с горными травами (горы Аbruцци)
<i>Chambord</i>	Франция	Ликер из фрамбуаз (мелких ягод черной малины) и других ягод и травы; включает мед. «Королевский ликер Франции»
<i>Charleston Follies</i>	Франция	Ликер <i>Marie Brizard</i> в хромированной упаковке с шейкером для коктейлей
<i>Chartreuse</i> (шартрез)	Франция	Ликерная настойка 130 трав; дистиллированных с бренди и смешанных с медом. Цвет в основном зеленый (крепость 55% об.), но более сладкая разновидность желтая (крепость 40% об.) Содержание сахара — 200 г/л. В желтую разновидность включают апельсины и мирт. Перед розливом в бутылки выдерживается в течение 2 лет. Производится с 1605 г. монахами Вуарона и Таррагоны. «Заново открыт» в 1848 г.
<i>Chéri-Suisse</i>	Швейцария	Вишнево-шоколадный ликер
<i>Cherry Bestle</i>	Дания	Шерри из района <i>Stevnsbaerret</i>
<i>Cherry Blossom</i>	Япония	Ликер из цветков сакуры розового цвета
<i>Cherry Brandy</i>	Страны ЕС	Шерри бренди получают перегонкой из вишневого сока; брожение осуществляется в контакте с дроблеными вишневыми косточками; некоторые виды напитка смешивают с Арманьяком. Цвет — красный

* Точнее, *Cassis de Dijon* (из Дижона). — *Примеч. науч. ред.*

Продолжение табл. 14.4

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
<i>Cherry Heering</i>	Дания	Темно-красный вишневый ликер. Содержание сахара — 420 г/л. Выдерживается 3 года. Производится уже в течение 170 лет. Его производят также из апельсинов, персиков и черной смородины
<i>Cherry Marnier</i>	Франция	Шерри из далматской вишни, настоянной на коньяке. Бутылка в футляре из красного фетра
<i>Cherry Rocher</i>	Франция	Вишневый ликер
<i>Cherry Whisky</i>	Разные страны	Вишневое виски, известное в викторианские времена как <i>gean</i>
<i>Cherry Gin</i>	Разные страны	Вишневый напиток на основе джина
<i>Cherry Nalivka</i>	Россия	Вишневая наливка
<i>Chicoutai</i>	Канада	Настойка из морошки
<i>Chocla Menthe</i>	Нидерланды	Включает перечную мяту и шоколад
<i>Chocolat Royal</i>	Франция	Крепость 18 % об. Какао поставляется из Африки и Южной Америки
<i>Chocolat Suisse</i>	Швейцария	Шоколадный ликер
<i>Chokalu</i>	Мексика	Шоколадный ликер
<i>Choya Umeshu</i>	Япония	Ликер из японской сливы (<i>ume</i>) 12-летней выдержки
<i>CLOC</i>	Дания	Бесцветная тминная настойка крепостью 31 % об. Название представляет собой аббревиатуру от <i>Cumin Liquidum Optimum Castellii</i> («лучшая замковая тминная настойка»)
<i>Cobana</i>	Канарские острова (<i>Gran Canaria</i>)	Бананы; бутылка по форме напоминает гроздь бананов
<i>Cock O' The North</i>	Великобритания	Основан на рецептуре <i>Gordon's</i> . Солодовое виски области Спейсайд с ароматом голубики и других ягод
<i>Coco Ribe</i>		Бесцветный ром с Кокосовых и Виргинских островов; похож на ром <i>Malibu</i>
<i>Coffee Bestle</i>	Дания	Кофейный ликер
<i>Cointreau</i>	Франция	Апельсиновая настойка, представляющая собой смесь дистиллятов настоянных сладкой и горькой апельсиновой кожуры. Крепость 40 % об.; Содержание сахара — 250 г/л; бесцветный. Разновидность — французский «Кюрасао» (<i>triple sec</i>). Настойка изобретена в 1849 г.
<i>Coloma</i>	Колумбия	Кофейный ликер
<i>Congo</i>	Голландия	Африканский ликер крепостью 22% об.
<i>Cordial Campari</i>	Италия	Коньячная настойка на малине светло-желтого цвета
<i>Cordial Medoc</i>	Франция	В состав входят «Кюрасао», сливочный какао-ликер и коньяк
<i>Cordial Reby</i>	Франция	Коньячная настойка янтарного цвета
<i>Cream Liqueurs</i> (сливочные ликеры)	Ирландия/ разные страны	Ликеры, состоящие из свежих сливок, спиртовой основы (ирландского виски, бренди, рома и др.) и вкусовых добавок (мяты, орехов, меда, виски,

Продолжение табл. 14.4

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
		кофе, шоколада, карамели, апельсинов и персиков). Лидирующий бренд — <i>Bailey's</i> . Известны также бренды <i>Ashbourne</i> , <i>Myer's</i> , <i>Cadbury's</i> , <i>Heather</i> , <i>Chantre</i> , <i>Waterford</i> , <i>Carolans</i> , <i>Emmet's</i> , <i>Devonshire</i> , <i>Dubliner</i> , <i>O'Darby</i> , <i>St. Brendan's</i> , <i>Feeney's</i> , <i>Merry's</i> , <i>McCormick's</i> , <i>Terry's Chocolate</i> и др. Не так давно появился новый ассортимент категории «легких» сливочных ликеров с пониженным содержанием жира, в частности, <i>Bailey's Light</i> ; <i>Creamlight</i> и т. д.
<i>Crème de Alba</i>	Испания	Сливочный ликер на основе бренди
<i>Crème d'Allash</i>	Франция	Сливочный ликер с тмином (кюммелем)
<i>Crème d'Amandes</i>	Франция	Миндальный сливочный ликер
<i>Crème d'Ananas</i>	Франция	Сливочный ликер на ромовой основе с ароматом ананасов
<i>Crème de Banane</i>	Франция	Сливочный ликер желтого цвета со свежими спелыми бананами
<i>Crème des Barbades</i>	Франция	Ликер с ароматом гвоздики, корицы, мациса и цитрусовых
<i>Crème de Cacao</i>	Франция	Сливочный какао-ликер с ванилью, насыщенный ароматом шоколада. Цвет — коричневый или бесцветный
<i>Crème de Cafe</i>	Франция	Кофейный сливочный ликер
<i>Crème de Cassis</i>	Франция (г. Дижон)	См. <i>Cassis</i>
<i>Crème de Ciel</i>	Нидерланды	Подобен «Кюрасао», бледно-голубого цвета
<i>Crème de Fraises</i>	Франция	Сливочный земляничный ликер красного цвета. <i>Crème de Fraises des Bois</i> готовится из дикой земляники
<i>Crème de Framboises</i>	Франция	Малиновый сливочный ликер
<i>Crème de Genièvre</i>	Франция	Сливочный ликер с ягодами можжевельника
<i>Crème de Grand Marnier</i>	Франция	Сливочный ликер на основе <i>Grand Marnier</i>
<i>Crème de Griotte</i>	Франция	Сливочный ликер с темной кислой вишней <i>Morello</i>
<i>Crème de Guignolet</i>	Франция	Вишневый сливочный ликер
<i>Crème de Kobai</i>	Япония	Сливовый сливочный ликер
<i>Crème de Mandarine (Mandarine de Blidah)</i>	Франция	Сливочный ликер с мандаринами или танжеринами
<i>Crème de Menthe</i>	Франция	Мятный сливочный ликер с травами зеленоватого цвета или бесцветный
<i>Crème de Mirabelle</i>	Франция	Сливовый сливочный ликер (слива сорта <i>Mirabel</i>)
<i>Crème de Mocha (Mokka)</i>	Франция	Кофейный сливочный ликер
<i>Crème de Mure</i>	Франция	Ежевичный сливочный ликер
<i>Crème de Myrtilles</i>	Франция	Черничный сливочный ликер
<i>Crème de Noisettes</i>	Франция	Сливочный ликер с орехами
<i>Crème de Noix</i>	Франция	Сливочный ликер с грецкими орехами

Продолжение табл. 14.4

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
<i>Crème de Noyau</i>	Франция	Сливочный ликер с ядрами миндаля или абрикосов. Цвет розовый или бесцветный
<i>Crème de Nuits</i>	Франция	Черносмородиновый сливочный ликер
<i>Crème de Pecco</i>	Нидерланды	Бесцветный сливочный ликер с ароматом чая
<i>Crème de Pêche</i>	Франция	Сливочный ликер с персиковым ароматом <i>de Vigne de Bourgogne</i>
<i>Crème de Poire</i>	Франция	Грушевый сливочный ликер
<i>Crème de Prunelle</i>	Франция	Зеленоватый сливочный сливовый ликер
<i>Crème de Rosés</i>	Франция	Сливочный ликер розового цвета с лепестками роз, цитрусовыми и ванилью
<i>Crème de Thé</i>	Франция	Чайный сливочный ликер
<i>Crème de Vanille</i>	Франция	Ванильный сливочный ликер
<i>Crème de Violettes</i>	Франция	Сливочный ликер светло-фиолетового цвета с ароматом фиалки и ванили
<i>Crème Yvette</i>	США	Сливочный ликер с ароматом пармской фиалки. Назван в честь французской актрисы Иветт Жильбер (<i>Yvette Gilbert</i>)
<i>Cremibellota</i>	Испания	Испанский (каталонский) сливочный ликер с орехово-желудевым ароматом
<i>Cremocha</i>	США	Кофейный сливочный ликер
<i>Crystal Comfort</i>	США	Бесцветная разновидность ликера <i>Southern Comfort</i> крепостью 36% об.
<i>Cuarante y Très (Licor 43)</i>	Испания	Картагенский ликер на основе ванили, цитрусовых и 43 видов трав и ягод. Цвет — желтый
<i>Curaçao</i>	Разные страны	Ликер разного цвета (голубой, зеленый, оранжевый, — бесцветный и т. д.) на основе апельсинов горько-сладких «зеленых» сортов (<i>Citrus aurantium curassuviensis</i>) с острова Кюрасао
<i>Cusenier Orange</i>	Франция	Настойка на основе дистилляции и мацерации горько-сладких апельсинов
<i>Cynar</i>	Италия	Аперитив на основе артишоков и хинина золотисто-коричневатого цвета. Крепость — 18% об.
<i>Damson Gin</i>	Великобритания	Настойка на основе джина темно-красного цвета
<i>Danzy Jones</i>	Уэйлс	Ликер на основе виски крепостью 40% об.
<i>D'Avellans</i>	Испания	Ореховый ликер
<i>Della Notte</i>	Италия	Черный ликер «Самбука»
<i>De Kuyper</i>	Нидерланды	Известный бренд голландских ликеров и аперитивов. Включает <i>Cherry Brandy</i> , который готовится из вишни разных видов, трав и сиропа, <i>Blue Curaçao</i> , <i>Crème de Bananes</i> , <i>Crème de Cassis</i> , <i>Crème de Menthe</i> , <i>Apricot</i> , <i>Brandy</i> и др.
<i>Der Lachs</i>	Германия	Оригинальный тминно-анисовый ликер с хлопьями из 22-каратного золота
<i>Originale Amaretto Di Saronno</i>	Италия	Амаретто ди Саронно, ликер из вымоченных в спирте ядер абрикосов. Создан в 1525 г., продается с XVIII в. Содержание сахара — 290 г/л.

Продолжение табл. 14.4

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
<i>Dojon</i>	Франция	Коньячный ликер с ароматом миндаля
<i>Domanier</i>	Нидерланды	Апельсиновый ликер
<i>Donauwalzer</i>	Австрия	Яичный сливочно-молочный ликер
<i>Donjon</i>	Франция	Ликер на основе бренди с ароматом миндаля
<i>Dooley's</i>	Великобритания	Ликер на основе ирисовой массы, основа — несливочная
<i>Dr. McGillicuddy's</i>	США	Широкий ассортимент шнапсов, в частности, <i>Menthol mint</i>
<i>Drambuie</i>	Шотландия	Ликер <i>Bonnie Prince Charlie</i> на основе шотландского виски с травами, вересковым медом и пряностями. Название происходит от гэльского <i>an dram buidheach</i> , означающего «Напиток, который доставляет удовольствие». Один из самых старых ликеров (1745 г.). Содержание сахара — 340 г/л
<i>Drambuie Cream</i>	Шотландия	Сливочный ликер с низким содержанием жиров на основе солодового виски с вересковым медом
<i>Duchalet Chocolat Mousse</i>	Швейцария	Швейцарский темный шоколадный ликер на основе яблочного и грушевого шнапса в бутылках цвета старого золота. Крепость — 20% об.
<i>Dutch Delight</i>	Нидерланды	Сливочный шоколадный ликер с ванилью
<i>Eau de Noix-Serres</i>	Франция	Ликер на основе бренди с зелеными грецкими орехами
<i>Echte Kroatzbeere</i>	Германия	Ликер из дикой ежевики крепостью 30% об.
<i>Edelweis</i>	Италия	Ликер с экстрактом альпийских цветов из провинции Морони
<i>Elixir d'Amorique</i>	Франция	Травяная настойка
<i>Elixir d'Anvers</i>	Бельгия	Дистиллят на основе бренди из смеси трав, корней и фруктов. Цвет зеленый или желтый, крепость 37% об. (аналогичен шартрезу). Производится с 1863 г. и продается в восьмигранных бутылках.
<i>Elixir di China</i>	Италия	Анисовая настойка
<i>Elixir dell'Eremita</i>	Италия	Травяная настойка по монастырскому рецепту
<i>Elixir de Garrus</i>	Франция	Настойка с ароматом ванили, шафрана и папоротника
<i>Elixir de Rotterdam</i>	Нидерланды	Травяная настойка
<i>Elixir de Spa</i>	Бельгия	Травяная настойка на основе бренди с примерно 40 травами. Производится с 1858 г. монахами-капуцинами в зеленых каплеобразных бутылках. Крепость 40 % об.
<i>Elixir Vegetal (Chartreuse)</i>	Франция	Травяной ликер крепостью 71% об. Производится с 1737 г. Перед розливом в бутылки должен быть выдержан не менее 13 лет
<i>English Rose</i>	Великобритания	Сливочный ликер бледно-розового цвета с эссенцией розы. Крепость — 17% об.
<i>Enzian</i>	Германия (Бавария)	Настойка горной горечавки
<i>Escarchado</i>	Португалия	Анисовый ликер с кристаллами сахара в бутылке
<i>Espresso</i>	Италия	Кофейный ликер

Продолжение табл. 14.4

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
<i>Ettaler</i>	Германия	Травяная настойка желтого цвета имеет крепость 42% об., а зеленого — 44 % об.
<i>Fantasia</i>	Италия	Банановый ликер
<i>Fernet Branca</i>	Италия	Травяная горькая настойка для улучшения пищеварения на основе 30 трав, включая ромашку, шафран, горечавку и ревень. Производится с 1845 г.
<i>Figaro (The)</i>	Австрия	Сливочный ликер на основе марципана с миндалем и сладкой вишни
<i>Filfar</i>	Кипр	Апельсиновый ликер с травами
<i>Fine Sève</i>	Канада	Ликер на основе водки с кленовым сиропом (трехлетней выдержки)
<i>Fine Pyrénées</i>	Франция	Настойка из ангелики (дудника)
<i>Fior d'Alpi</i>	Италия	Ликер с альпийскими цветами и травами; в бутылке кристаллы сахара ветвистой формы
<i>Forbidden Fruit</i>	США	Ликер на основе бренди с помпельмусом (фруктом семейства грейпфрутов), медом и апельсинами огненно-красного цвета; сладкий, с терпким ароматом
<i>Fraise de Bois</i>	Франция	Ликер из дикой земляники
<i>Fraisia</i>	Франция	Клубничный ликер красного цвета
<i>Frangelico</i>	Италия	Настойка из лесных орехов, ягод, трав и цветов. Рецепт восходит к рецепту 300-летней давности пьемонтского отшельника (Северная Италия). Продается с 1978 г. в бутылках, имеющих форму «монаха». Крепость — 24% об.
<i>Freezomint</i>	Франция	Мятный сливочный ликер из Кузенье (<i>Cusenier</i>) зеленого или белого цвета в шарообразной бутылке
<i>Frigola</i>	Балеарские острова	Тминная настойка
<i>Frostbite</i>	Шотландия	Мятная настойка с сильным ароматом мяты крепостью 50% об.
<i>Fruyquina Aperitif Bourguignon</i>	Франция	Аперитив из виноградного сусла, ароматического растительного сырья и <i>Cassis</i>
<i>Galliano</i>	Италия	Ликер на основе 40 трав, корней и цветов, включая лаванду, анис, тысячелистник, мускус, корицу и ваниль, золотисто-желтого цвета. Продается в характерных высоких бутылках. Впервые приготовлен Артуро Ваккари (<i>Arturo Vaccari</i>) из Ливорно. Основной ингредиент коктейля <i>Harvey Wallbanger</i> . Содержание сахара — 340 г/л
<i>Gallwey's Irish Coffee</i>	Ирландия	Напиток на основе ирландского виски, трав, меда и кофе, выдерживаемый в дубовых бочках
<i>Genepi</i>	Италия	Настойка на основе экстракта горечавки
<i>Ginger Lady</i>	Франция	Имбирная настойка
<i>Glavya</i>	Шотландия	Настойка на основе шотландского виски, трав и меда, по составу аналогичная <i>Drambuie</i>
<i>Glen Mist</i>	Шотландия	Настойка на основе шотландского виски, трав,

Продолжение табл. 14.4

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
		пряностей и меда. В бутылках с красной печатью — крепость 40% об., а с золотой печатью — 26% об.
<i>Godet</i>	Ирландия	Коньячный ликер на основе бельгийского белого шоколада
<i>Godfrey's</i>	Великобритания	Ассортимент шнапсов, включая напитки с ароматом кофе, ириса, персика, яблок, лимона и клюквы. Крепость — 20% об.
<i>Godiva</i>	США	Шоколадный ликер (<i>Seagram</i>)
<i>Goldkenn</i>	Швейцария	Шоколадный ликер в бутылках, напоминающих по форме слиток золота
<i>Goldwasser</i>	Германия	Настойка из трав, кореньев, семян и цедры цитрусовых (как правило, анис, тмин и апельсин). Бесцветный напиток с плавающими хлопьями золотой фольги (считается, что золото обладает целительными свойствами). Первой торговой маркой считается <i>Der Lachs</i> (1598 г.). Ведущий польский бренд — <i>Danziger</i>
<i>Goldschläger</i>	Швейцария	Шнапс с корицей и крупинками сусального золота
<i>Горный дубняк</i>	Россия	Настойка на основе имбиря, дудника, длинной сыти, гвоздики и желудей
<i>Gran Cala</i>	Италия	Тройная апельсиновая настойка
<i>Grand Cumberland</i>	Австралия	Ликер на основе маракуйи
<i>Grande Liqueur</i>	Франция	Ликер, аналогичный шартрезу; бывает желтым и зеленым
<i>Grand Marnier</i>	Франция	Коньячная настойка с дистиллятом горьких апельсинов янтарного цвета. Разновидности — <i>Cordon Rouge</i> и <i>Cordon Jaune</i> . Содержание сахара — 254 г/л; впервые представлена в 1827 г. в <i>Neauphle-le-Château</i> . В ассортимент также входят <i>Cent Cinquantaenaire</i> , <i>Centenaire</i> и <i>Marnier-Lapostolle</i>
<i>Grano d'Oro</i>	Испания	Финиковый ликер
<i>Green Tea</i>	Япония	Настойка зеленого чая <i>Matcha</i> и <i>Gyokuro</i> в бренди и нейтральном спирте
<i>Guignolet</i>	Франция	Вишневый бренди из мелкой кислой и горько-сладкой вишни <i>Burlat Bigarreau</i>
<i>Gyokuro Rikyu</i>	Япония	Настойка с ароматом зеленого чая
<i>Halb Schimmege-spann</i>	Германия	Горько-сладкая травяная настойка
<i>Half-om-Half</i>	Нидерланды	Кюрасао с горькой апельсиновой настойкой; цвет красновато-коричневый
<i>Halb und Halb</i>	Германия	То же
<i>Hallelujah</i>	Израиль	Апельсиновая настойка на основе бренди
<i>Heering</i>	Дания	Вишневый ликер, разработанный в 1818 г. Готовится из датской вишни Стивенса. Для придания легкого привкуса миндаля косточки дробят. Перед купажированием выдерживается три года в дубовых бочках. Прежде был известен под названием <i>Peter Heering Cherry Brandy</i>

Продолжение табл. 14.4

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
<i>Heidebitt</i>	Бельгия	Травяная настойка на основе <i>Hasseltse Brandewijn</i> с ароматом красного вереска и крепостью 40% об.
<i>Herbsaint</i>	США	Анисовая настойка (имитация абсента) крепостью 45% об.
<i>Herman Jansen</i>	Нидерланды	Ассортимент ликероводочных изделий (вишневый бренди, абрикосовый бренди и т. д.). Фирма основана Питером Янсенем (<i>Pieter Jansen</i>) в 1777 г.
<i>Herukka</i>	Финляндия	Черносмородиновая наливка
<i>Himbeergeist</i>	Германия	Малиновая наливка
<i>Holunderbeerlikoer</i>	Германия	Настойка на бузине
<i>Honey Blonde</i>	Дания	Настойка с медом
<i>Hoppe</i>	Нидерланды	Апельсиновая горькая настойка
<i>Hot Damn!</i>	США	Настойка с корицей
<i>Hot Irishman</i>	Ирландия	Кофейный ликер на основе ирландского виски крепостью 22% об.
<i>Irish Mist</i>	Ирландия	Настойка на основе виски из вереска, гвоздики, 12 других трав и меда из наперстянки (янтарного цвета)
<i>Irish Moss</i>	США	Ржаное виски с каррагеном (ирландским мхом)
<i>Irish Velvet</i>	Ирландия	Напиток на основе ирландского виски, используемый для приготовления ирландского кофейного ликера (<i>Irish Coffee</i>)
<i>Isolabella</i>	Италия	Травяная настойка
<i>Izarra (Izzarra)</i>	Франция	Коньячный напиток, получаемый дистилляцией с арманьяком цветов, растений и трав; включает сахарный сироп и мед из акации; бывает зеленого (крепостью 48% об.) и желтого цвета (35 % об.). На баскском языке <i>Izarra</i> означает «звезда». Производится с 1835 г.
<i>Jägermeister</i>	Германия	Настойка на основе 56 трав, корней и фруктов темно-красного цвета. Крепость 35% об.
<i>Johann Strauss</i>	Швейцария	Сливовый ликер
<i>Johnnie Walker Liqueur</i>	Шотландия	Ликер на основе соответствующего шотландского виски с травяным и дымным ароматом
<i>Kahlúa</i>	Мексика	Наиболее продаваемый кофейный ликер темно-коричневого цвета (<i>Hiram Walker</i>). Содержание сахара — 490 г/л
<i>Kahlúa Royale</i>	США	Сливочный ликер на основе ликера <i>Kahlúa Cream</i>
<i>Kakao mit Nuss</i>	Германия	Какао-ликер с лесным орехом
<i>Kamasutra</i>	Германия	Настойка женьшеня с абрикосами и/или кокосом
<i>Kamok</i>	Франция	Кофейный ликер, подаваемый как в горячем, так и в холодном виде
<i>Kamora</i>	США	Кофейный ликер
<i>Karpi</i>	Финляндия	Настойка из клюквы и других ягод
<i>KëKë Beach</i>	США	Сливочный ликер с лаймом

Продолжение табл. 14.4

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
<i>KeKe Beach</i>	США	Сливочный ликер с лаймом фирмы <i>McCormick</i> крепостью 15% об. с добавлением небольшого количества пшеничной муки грубого помола
<i>Kenya Gold</i>	Кения	Кенийский кофейный ликер
<i>King's Ginger Liqueur</i>	Великобритания	Спиртовой настой имбирного корня
<i>Kingston Black</i>	Великобритания	Яблочный аперитив на основе бренди из сомерсетского сидра и яблочного сока (из сорта <i>Kingston Black</i>)
<i>Kirsberry</i>	Дания	Оригинальный датский шерри крепостью 17,5% об.
<i>Kirsi Nalivka</i>	Эстония	Сладкая вишневая наливка
<i>Kitron</i>	Греция	Дистиллят бренди и лимонных листьев
<i>Klareis</i>	Германия	Ликер <i>Black Forest</i>
<i>Kloster Ettal</i>	Германия	Травяная настойка зеленого и желтого цвета известного бенедиктинского монастыря недалеко от Обераммергау (<i>Oberammergau</i>)
<i>Kokomo</i>		Настойка из танжеринов и ананасов
<i>Kola</i>		Настой из орехов колы, цедры, бобов «тонка» и ванили
<i>Krambambuli</i>	Германия	Ликер с экстрактом вишни, дудника и фиалки
<i>Krupuik</i>	Польша	Медовая настойка
<i>Kümmel</i>	Нидерланды	Бесцветная тминная настойка с добавлением аниса, фиалкового корня и фенхеля. Крепость — не менее 35% об. Основа — нейтральный зерновой или картофельный спирт. Одна из старейших настоек, улучшающих пищеварение. С 1575 г. производится под торговой маркой <i>Bols</i> . Известны также бренды <i>Wolfschmidt</i> , <i>Fockink</i> , <i>Mentzendorff</i> и <i>Nicholoff</i> .
<i>Kwai Feh (De Kuyper)</i>	Нидерланды	Настойка с ароматам плодов личи крепостью 20% об. Перевод названия — «Драгоценная наложница»
<i>La Grande Passion</i>	Франция	Ликер их маракуйи на основе арманьяка
<i>La Sénancole</i>	Франция	Травяная настойка желтого цвета. Название — от цистерцианского аббатства в Сенанке в Провансе
<i>La Tintaine</i>	Франция	Анисовая настойка с веточкой фенхеля в каждой бутылке
<i>Lakeland</i>	Великобритания	Напиток на основе шотландского виски (крепость 20% об.) с карамельной добавкой
<i>Lakka</i>	Финляндия	Наливка из арктической морошки. Известна и как <i>Suomuurain</i>
<i>Lapponia</i>	Финляндия	Наливка из логановой ягоды (гибрида малины и ежевики)
<i>Lava</i>	США	Шнапс ярко-красного цвета с корицей
<i>Lemoncello</i>	Италия	Лимонная наливка крепостью 32% об., производимая компанией <i>Toschi</i>
<i>Lemonello</i>	Италия	Лимонная наливка из провинции Аверна крепостью 30% об.
<i>Lemonier</i>	Франция	Настойка цедры лимона
<i>Licor 43</i>	Испания	См. <i>Cuarante y Très</i>

Продолжение табл. 14.4

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
<i>Limoncè</i>	Италия	Лимонный ликер. Существует и сливочная разновидность
<i>Lindisfarne</i>	Великобритания	Настойка на основе шотландского виски с травами и медом
<i>Liqueur d'Angélique</i>	Франция	Коньячная настойка с дудником
<i>Liqueur des Moines</i>	Франция	Спиртовая травяная настойка («Напиток монахов»)
<i>Liqueur de Noix Vertes</i>	Франция	Наливка из грецких орехов
<i>Liqueur d'Or</i>	Франция	Ликер с лимонным ароматом золотистого цвета с плавающими хлопьями сусального золота
<i>Liqueur Jaune/(Verte)</i>	Франция	Аналог шартреза желтого (зеленого) цвета
<i>Liqueur de Sapins</i>	Франция	Ликер с экстрактом сосновой хвои
<i>Liqueur de Thé Vert</i>	Голландия	Ликер с ароматом зеленого чая
<i>Liqueur de Violette</i>	Франция	Пурпурный ликер с корнем и листьями фиалки
<i>Lochan Ora</i>	Великобритания	Травяная настойка с медом на основе шотландского виски
<i>L'Orléane</i>	Канада	Черносмородиновая настойка
<i>Lune de Miel</i>	Остров Реюньон	Сливочный ликер на основе рома с ароматом орхидеи или белой ванили; в каждой бутылке — камушек аметиста
<i>Mad Monkey</i>	Швейцария	Настойка лайма на основе текилы. Крепость 18% об. Бутылки по 20 мл
<i>Magma</i>	Великобритания	Шнапс с корицей с перечным послевкусием. Крепость — 24% об.
<i>Malabari</i>	Индия	Сливочный ликер с кардамоном (торговая марка <i>Neera</i>)
<i>Malibu</i>	Барбадос, Великобритания	Ликер на основе светлого карибского рома с кокосом. Продается с 1981 г. в запоминающейся белой бутылке
<i>Mandarine</i>	Франция	Мандариновый ликер
<i>Mandarine Napoléon</i>	Бельгия	Настойка их сицилийских мандаринов, мацерированных с 21 наименованием трав, на основе коньяка и французского бренди. Производится с 1892 г.; крепость — 38% об., содержание сахара — 240 г/л
<i>Mandarinetto</i>	Италия	Мандариновый ликер из средиземноморских мандаринов
<i>Mandorla</i>	Италия	Миндальный ликер
<i>Mangalore</i>	Франция	Настойка красного цвета из душистого перца с кардамоном и корицей; крепость 40% об.
<i>Manzana Verde</i>	Франция	Яблочная настойка из <i>Nuits Saint Georges</i> крепостью 18% об.
<i>Maple</i>	Канада	Ликер на основе бренди с кленовым сиропом
<i>Maraschino</i>	Италия	Бесцветный ликер из молотых косточек мараскиновой вишни; крепость не менее 24% об., содержание инвертного сахара — 250 г/л
<i>Marie Brizard</i>	Франция	Наименование нескольких традиционных французских ликеров — <i>Anisette, Curaçao, Melon Watermelon</i> и <i>Apry</i> ; фирма основана в 1755 г.

Продолжение табл. 14.4

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
<i>Marnique</i>	Австралия	Ликер из айвы на основе бренди
<i>Mastic (Masticha)</i>	Греция/Кипр	Анисовая настойка с соком анакардового дерева на основе бренди. Производится на греческом острове Хиос
<i>Mazarin</i>	Франция	Ликер, сходный с бенедиктином, янтарного цвета
<i>Mei Kuei Lu Chiew</i>	Китай	Ликер из лепестков розы
<i>Melette</i>	Италия	Анисовая настойка
<i>Méliste</i>	Франция	Белый шартрез; с 1900 г. не выпускается
<i>Menthe Pastille</i>	Франция	Мятная настойка
<i>Mentuccia (Centerbe)</i>	Италия	Настойка из мяты и ста трав с гор Аbruцци
<i>Mersin</i>	Турция	Разновидность <i>Triple Sec</i> с травами
<i>Mesimarja</i>	Финляндия	Ликер из арктической ежевики (<i>Rubus arcticus</i>)
<i>Metz 40</i>	Великобритания	Шнапс с ароматом цитрусовых крепостью 40% об.
<i>Midori</i>	Япония	Дынный ликер компании <i>Suntory's Honeydew</i> . Цвет зеленый, крепость 21% об., разработан в Японии в 1964 г. Продается в США с 1978 г.
<i>Mille Fiori</i>	Италия	Ликер на основе 1000 цветочных экстрактов, вариант <i>Flor d'Alpi</i>
<i>Minaki</i>	Канада	Голубичная наливка
<i>Mirabelle</i>	Франция	Вишневый ликер
<i>Mirage</i>	Великобритания	Настойка на основе вина и водки с цитрусовым ароматом. Крепость 14,9% об.
<i>Mirto di Sardegna Rosso</i>	Италия (о-в Сардиния)	Настойка из миртовых ягод и трав
<i>Mirtocë</i>	Италия	Настойка из миртовых ягод
<i>Mistrë</i>	Италия	Анисовая настойка с травами крепостью 40–47% об.
<i>Misty</i>	Великобритания	Коктейль из тропических фруктов на основе йогурта
<i>Mohola</i>	Япония	Манговый ликер
<i>Molinari</i>	Италия	Ведущий бренд ликеров <i>Sambuca</i>
<i>Monastine Abbaye St. Gratien</i>	Франция	Ликер бледно-желтого цвета, сходный с шартрезом
<i>Monastique</i>	Южная Америка	Сходен с бенедиктином
<i>Monin Original</i>	Франция	Дистиллят кожуры лайма с пряностями; был популярен среди американских солдат во Франции в период первой мировой войны
<i>Monte Aguila</i>	Ямайка	Настойка красного ямайского перца и гвоздики на основе рома
<i>Monte Teca</i>	Мексика	Настойка на основе текилы
<i>Monterez</i>	Великобритания	Белое вино, бренди и фруктовый сок; крепость 17,5% об.
<i>Mozart</i>	Австрия	Оригинал — шоколадный ликер с нугой в золотистой бутылке в форме земного шара. Разновидности — из белого молочного шоколада и черного шоколада с ванилью
<i>Mus</i>	Турция	Банановый ликер
<i>Nabana</i>	Франция	То же

Продолжение табл. 14.4

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
Нежинская Рябина	Россия	Рябиновая настойка
Nocello	Италия	Ликер из грецких орехов крепостью 24% об., производимой фирмой <i>Toschi</i>
Nocino	Италия	Ликер из цельных ядер зеленых грецких орехов (<i>Jugians regia</i>); содержание инвертного сахара не менее 100 г/л, крепость 30% об.
Norwegian Punch	Норвегия	Изготавливается из <i>Batavian arrak</i> , крепость 27% об.
Noyau (Rosé)	Франция	Белый или розовый ликер из косточек персиков и абрикосов
Ocha	Япония	Ликер с ароматом зеленого чая
Old Pulteney	Шотландия	Настойка на основе старого шотландского виски <i>Pulteney</i>
OP	Швеция	Настойка на основе <i>Aguavit</i> из апельсинов, персиков и имбиря
Opal Nera	Италия	Черный <i>Sambuca</i> ; в состав входят звездчатый анис, цветы бузины и лимонная цедра. Черный цвет частично обусловлен кожицей ягод бузины
Orange brandy	Разные страны	Бренди с апельсиновым экстрактом янтарного цвета
Oro di Mazetti	Италия	Ликер фирмы <i>Mazzetti</i> (г. Альтавилля)
Otelo	Мексика	Лаймовый ликер из г. Веракрус
Ouzo (Узо)	Греция	Настойка на основе греческой водки с анисовым семенем (и обычно фенхелем), а также смолой мастикового дерева (<i>Pistacia lentiscus Chia</i>), произрастающего на острове Хиос. Суше и крепче <i>Anisette</i> . Содержание сахара — не менее 50 г/л. Дистилляция осуществляется в традиционных медных перегонных кубах вместимостью менее 1000 л
Oxygén	Франция/США	Анисовая настойка
Paan	Нидерланды	Настойка листьев бетеля, трав и пряностей по индийскому рецепту, крепость 37,5% об.
Pacharán	Испания	Спиртовая настойка терновника (<i>Prunus spinosa L.</i> , не менее 250 г ягод на 1 л чистого спирта) на анисовой основе. Цвет розовый или красный. Ведущая марка — <i>Zoco (Pernod Ricard)</i>
Palo	Балеарские о-ва	Тимьяновая настойка
Parfait Amour	Франция, Нидерланды	Ликер «Кюрасао», ароматизированный розовой водой, цитрусовыми, ванилью, фиалковыми маслами и миндалем, с запоминающимся запахом. Цвет розовый или фиолетовый
Pasha	Турция	Кофейный ликер
Passione Nera	Италия	Черная <i>Sambuca</i> с лакрицей
Passoa	Франция	Ликер из маракуйи («плода страсти») кораллового цвета. Крепость 20% об., изготавливается на основе <i>Cointreau</i>
Pastis	Франция	Пастис, спиртовая настойка корня лакрицы (<i>Glycyrrhiza glabra</i>). Содержание сахара не более 100 г/л

Продолжение табл. 14.4

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
<i>Peach brandy</i>	Разные страны	Персиковое бренди янтарного цвета
<i>Peachtree</i>	Нидерланды	Персиковый шнапс, приготовленный на основе <i>DeKuuper</i> . Производится с 1984 г., схож с <i>Archer's</i> . Из него и апельсинового сока приготавливают популярный коктейль <i>Fuzzy Navel</i>
<i>Pêcher Mignon</i>	Франция	Персиковый ликер из г. Ундерберг (<i>Underberg</i>)
<i>Peppermint Pastille</i>	Франция	Мятная настойка зеленого цвета
<i>Pernod</i>	Франция	Перно — анисовая настойка с добавлением фенхеля, трав (включая ромашку, кориандр и веронику) и ароматизаторов, на спиртовой основе. В перно меньше лакрицы, чем в <i>Ricard Pastis 51</i> . Изначально в напитке XVIII века присутствовала горькая полынь (как и в абсенте)
<i>Petite Liqueur</i>	Франция	Янтарного цвета коктейль из коньяка, игристого вина и кофе
<i>Peychaud's</i>	США	Ароматическая горькая настойка
<i>Pihlajanmarja</i>	Финляндия	Рябиновая настойка
<i>Pimento Dram</i>	Ямайка	Настойка зеленых и спелых плодов пименто (душистого перца) в роме. Цвет темно-красный
<i>Pimm's (No. 1 Cup)</i>	Великобритания	Производится с 1840-х гг. Пунш из фруктов и пряностей на основе <i>London dry gin</i> , популярного в Великобритании и в странах Британского содружества. Изначально крепость составляла 31,1% об., в настоящее время — 25% об.
<i>Pimpeltjens</i>	Нидерланды	«Кюрасао» с травами и вкусом горьких апельсинов; рецептура представляет коммерческую тайну
<i>Pineau des Charentes</i>	Франция	Смесь свежего виноградного сока и коньяка (2 : 1) из области Шарант (<i>Charentes</i>). Контролируемое название по «свидетельству о происхождении». Крепость обычно 14,5% об.
<i>Pippermint Get (GET 27)</i>	Франция	Разработан в 1796 г. в г. Ревеле (ныне Таллин) братьями <i>Get</i> . Бывает зеленого или белого цвета. Второй по популярности ликер во Франции, производимый фирмой <i>Bacardi-Martini</i>
<i>Pisa</i>	Италия	Ореховый ликер крепостью 22% об. Бутылка с наклоном, напоминающая падающую пизанскую башню
<i>Pisang Ambon</i>	Нидерланды	Ликер по индонезийскому рецепту с зелеными бананами, экзотическими фруктами и травами зеленого цвета и крепостью 21% об.
<i>Pomeranzen</i>	Германия	Апельсиновый ликер из зеленых апельсинов, изготавливаемый также в странах Балтии. Был любимым ликером короля Эдуарда VII
<i>Ponche</i>	Испания	Дистиллят вишневой основы с добавлением цедры апельсинов, слив, изюма и ванили коричневого цвета. Под брендом <i>Soto</i> выпускается в бутылках серебристого цвета
<i>Praline</i>	США	Оригинальный ряд ликероводочных изделий из Нового Орлеана с ванилью и орехами пекан

Продолжение табл. 14.4

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
<i>Premier (Bols)</i>	Нидерланды	Ликер на основе нейтрального спирта, коньяка, джина <i>Old Genever</i> , трав и цедры цитрусовых. Крепость 40% об. Продается с 1992 г.
<i>Prunelle (de Bourgogne)</i>	Франция	Сливовый или терновый ликер бледно-зеленого цвета
<i>Pucker</i>	Нидерланды	Ликер на основе шнапсов <i>Grape Pucker</i> и <i>Cheri-Beri Pucker</i> под брендом <i>De Kuuper</i> . Кислое фруктовое послевкусие, крепость 16% об.
<i>Punchetta</i>	Великобритания	Ликер на основе рома и фруктов
<i>Puschkin Black Sun</i>	Германия	Настойка водки с лесными ягодами черного цвета
<i>Puschkin Red</i>	Германия	Настойка водки с красным апельсином («Королек») и травами
<i>Queen</i>	Германия	Производится на основе шерри <i>Behn Co</i> из мараскиновой вишни с шотландским виски. В состав входят грейпфрут, ямайский ром, перечная мята и шоколад
<i>R (Ór)</i>	Ирландия	Ирландский шнапс крепостью 22% об. с фруктами и растительными экстрактами
<i>Rabinowka</i>	Страны Восточной Европы	Рябиновая настойка; бывает сухой и сладкой, розового или пурпурно-красного цвета
<i>Raki</i>	Турция	Анисовая настойка с лакрицей
<i>Raspail</i>	Франция	Травяная настойка желтого цвета с дудником, миррой, аиром тростниковым и другими травами. Обладает свойствами, улучшающими пищеварение; производится с 1847 г.
<i>Ratafia</i>	Разные страны	Настойка виноградного спирта (или бренди из выжимок) со вкусом миндаля, персиковых или вишневых косточек
<i>Razzmatazz</i>	Нидерланды	Малиновый ликер на основе <i>De Kuuper</i>
<i>Ricard</i>	Франция	Пастис (анисовая настойка с травами)
<i>Rock & Rye</i>	Северная Америка	Настойка виски с фруктовым ароматом. Часто содержит кристаллы леденцовой карамели или кусочки фруктов
<i>Rohöl</i>	США, импорт	Настойка, в состав которой входят корица, мята, травы, можжевельник и перец-чили. Крепость — 35% об. Поставляется в черных коробках (пакетах)
<i>Romana Sambuca</i>	Италия	Коктейль с цветками бузины и анисом; происходит из г. Чивитавеккья. Традиционно подается горящим в бокале с тремя кофейными зернами
<i>Royal</i> , шоколадные ликеры	Франция	Различные виды шоколадных ликеров с апельсиновым, вишневым, имбирным, мятным и другими ароматами
<i>Rumpleminze</i>	Германия	Шнапс с перечной мятой крепостью 50% об.
<i>Rute Grütze</i>	Германия	Настойка малины, клубники, вишни и красной смородины
<i>Sabra</i>	Израиль	Апельсиновый ликер красного цвета с горьким шоколадом. Название происходит от пустыни Сабра

Продолжение табл. 14.4

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
<i>Sacco</i>	Италия	Настойка мяты перечной
<i>Safari</i>	Нидерланды	Африканский напиток на основе экзотических фруктов (манго, папайи, маракуйи и дикого лимона); крепость — 20% об.
<i>St. Hallvard</i>	Норвегия	Настойка трав в картофельном спирте ярко-желтого цвета
<i>Sakura Cherry Blossom</i>	Япония	Вишневая спиртовая настойка на цветках сакуры
<i>Sambuca</i>	Италия	Бесцветный ликер с ароматом аниса (<i>Pimpinella anisum</i>), звездчатого аниса (<i>Illicium verum</i>) и цветов бузины (<i>Sambucus nigra</i>). Содержание инвертного сахара — не менее 350 г/л, крепость — 38% об. Наиболее продаваемые ликеры в Италии
<i>San Michele</i>	Дания	Мандариновый ликер
<i>San Silvestro (Mentuccia, Centerbe)</i>	Италия	Травяная настойка бледно-зеленого цвета на основе 100 трав
<i>Sapin d'Or</i>	Франция	Ликер зеленого цвета с ароматом сосны. Производится в г. Понтарлье с 1825 г. и сходен с бенедиктином. Бутылки в форме дерева
<i>Sazerac</i>	США	Коктейль на основе бурбона
<i>Schnapps</i>	Европейские страны	Шнапс характеризуется легким освежающим вкусом и широким спектром ароматов. В настоящее время моден и, в отличие от традиционных ликеров, менее сладкий. Часто используется для коктейлей с соком (см. <i>Archers</i> , <i>Rumpleminze</i> и др.)
<i>Sevoco</i>	Франция	Какао-ликер светло-коричневого цвета с пряностями
<i>Sheridan's</i>	Ирландия	Уникальный ликер в двойной бутылке — в одной части шоколадно-кофейный ликер крепостью 26% об., а в другой — ванильно-сливочный крепостью 17% об. Используется для приготовления более крепкого <i>Irish Coffee</i>
<i>Silberwasser</i>	Германия	Бесцветная анисовая настойка с апельсиновым ароматом, в которой плавают серебряные чешуйки (ср. <i>Goldwasser</i>)
<i>Sidekick</i>	Великобритания	Ряд настоек и наливок на основе шнапса с ароматом клюквы, грейпфрута, кислых яблок и ванили. Подаются в небольших рюмках по 30 мл на одной подставке с кружкой (бокалом) пива
<i>Soho</i>	Великобритания	Ликер из сливы-личи крепостью 24% об.
<i>Sloe Gin</i>	Великобритания	Настойка из джина с терновником (<i>Prunus spinosa</i> ; слива колючая) насыщенного красного цвета с ароматом дикой вишни
<i>Snowstorm</i>	США	Ментоловый шнапс с добавлением зимолюбки. При переворачивании бутылки создается впечатление падающего снега
<i>Solbaerum</i>	Дания	Настойка черной смородины в роме
<i>Sonnema Berenberg</i>	Нидерланды	Горькая настойка на основе <i>Geneva Gin</i> с ароматом 71 травы и пряностей

Продолжение табл. 14.4

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
<i>Sortilége</i>	Канада	Ягодный ликер
<i>Sour Apple Pucker</i>	Нидерланды	Шнапс с ароматом кислых яблок из ассортимента <i>de Kuuper</i>
<i>Sourz</i>	Великобритания	Настойка с ароматом яблок крепостью 15% об. из ассортимента <i>JBB</i> . Производится также с ароматом персиков и ананасов
<i>Southern Comfort</i>	США	Персиковая и апельсиновая настойка на основе зернового спирта. Часто воспринимается как виски. Содержание сахара — 120 г/л
<i>Stag's Breath</i>	Великобритания	Шотландское виски с медовыми сотами. Название связано с книгой Мак-Кензи «Изобилие виски» (<i>Whisky Galore</i>)
<i>Starry Night</i>	США	Апельсиновый ликер
<i>Stönsforder</i>	Германия	Темный, слегка горьковатый ликер
<i>Strega</i>	Италия	Дистиллят плодово-ягодного спирта с более чем 70 травами бледно-желтого цвета (из-за шафрана). Дистилляция осуществляется в перегонном кубе, после чего продукт выдерживается в деревянных бочках. <i>Strega</i> означает «ведьма»
<i>Stroh Cream</i>	Швейцария	Сливочный ликер на основе рома и молока с альпийских лугов
<i>Suomuurain</i>	Финляндия	Наливка из морошки
<i>Surfers</i>	Нидерланды	Ряд ликероводочных изделий крепостью 14,5% об., в частности, <i>Green Banana</i>
<i>Suze</i>	Франция	Горькая настойка из горечавки крепостью 16% об. Продается с 1889 г.
<i>Swedish Punsch</i>	Швеция	Пунш на ромовой основе с ароматом пряностей. Потребляется в горячем и холодном виде
<i>Taboo</i>	Великобритания	Коктейль из вина и водки с натуральными эссенциями персика, абрикоса и экзотических фруктов. Крепость 14,9% об.
<i>Tamakari</i>	Мальта	Ликер с травами
<i>Tangerine TTE</i>	Франция	Ликер из красных танжерин
<i>Tangoa</i>	Великобритания	Коньяк с мандаринами и апельсинами
<i>Tapio</i>	Финляндия	Бесцветный ликер на основе трав и ягод можжевельника
<i>Teichenne</i>	Испания	13 видов шнапсов с ароматами ириса, персика, дыни, банана, киви и яблока
<i>Terry's Chocolate Orange</i>	Великобритания	Ликерная версия изделий под торговой маркой <i>Terry's</i>
<i>Tia Maria</i>	Ямайка	Кофейный ликер темно-коричневого цвета на основе кофе <i>Blue Mountain</i> , пряностей и рома. Содержание сахара — 340 г/л
<i>Toussaint</i>	Германия	Кофейный ликер с содержанием сахара 250 г/л. Назван в честь генерала Туассена Л'Увертюра, героя борьбы за независимость Гаити в начале XIX в.

Продолжение табл. 14.4

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
<i>Trappistine</i>	Франция	Ликер бледного зеленовато-желтого цвета на основе трав. В состав входит арманьяк из <i>Abbey de la Grâce de Dieu</i>
<i>Très Bourbon</i>	О-в Реюньон	Ванильный ликер в бутылке, украшенной золотом
<i>Très Castillos</i>	О-в Пуэрто-Рико	Анисовая настойка с леденцовой карамелью
<i>Triple Sec</i>	Разные страны	Апельсиновый ликер, сходный с <i>Curaçao</i> , но более сухой и крепкий. Производится как смесь горько-сладкого зеленого <i>Curaçao</i> и цедры сладких апельсинов
<i>Tropico</i>	США	Ром <i>Bacardi Gold</i> с натуральными соками экзотических фруктов
<i>Truffles</i>	США	Шоколадный ликер на основе белого и темного шоколада
<i>Tuaca</i>	Италия	Апельсиново-ванильный ликер золотисто-желтого цвета на основе бренди крепостью 35% об.
<i>Tuica</i>	Румыния	Сливовая наливка
<i>Underberg</i>	Швейцария	Травяная горькая настойка, производящаяся с 1846 г. в характерной коричневой миниатюрной бутылке, завернутой в бумагу. Крепость — 44% об.
<i>Unicum</i>	Италия	Горький аперитив, способствующий пищеварению
<i>Utu</i>	Дания	Апельсиновый ликер
<i>Van der Hum</i>	ЮАР	Готовится из южноафриканских мандаринов (<i>Naartje</i>) с травами, семенами, корой и т. д., мацерированными в винном спирте с сахаром и глюкозой. <i>Van der Hum</i> переводится «А как его зовут?», поскольку никто не мог вспомнить, кто этот напиток изобрел. Производится с XVII в., в том числе как сливочный ликер
<i>Vandermint</i>	Нидерланды	Шоколадный ликер с мятным вкусом
<i>Vanilchina</i>	Италия	Аперитив с хинином и ванилью
<i>VeraMint de Ricqlès</i>	Франция	Мятная настойка
<i>Verveine du Velay</i>	Франция	Дистиллят 33 трав, включая вербену, желтого или зеленого цвета; крепость 55% об. Производится с 1859 г. на основе бренди, полученного по шарантской технологии
<i>(La) Vieille Cure</i>	Франция	Настойка на основе 50 трав, мацерированных в арманьяке и коньяке. Происходит из аббатства в Сеноне
<i>Villa Massa</i>	Италия	Лимонный ликер из г. Сорренто (бывает также мандариновым, апельсиновым и из грецких орехов)
<i>Вишневая наливка</i>	Россия	Вишневая наливка
<i>Viva Lemon</i>		Светлый ром с тропическими фруктами и цитрусовыми
<i>Wallace Single Malt</i>	Шотландия	Готовится из шотландского солодового виски и назван в честь Уильяма Уоллеса. Крепость 35% об.
<i>Wiener Walzer</i>	Австрия	Ликер на основе коньяка с шоколадом и виноградом

Окончание табл. 14.4

Наименование/ бренд	Страна происхождения	Описание
<i>Wild Turkey</i>	США	Настойка трав, пряностей и других вкусовых добавок на бурбоне. Цвет янтарный, крепость 30% об.
<i>Wildebraam</i>	ЮАР	Настойка янгберри (гибрида ежевики и черной смородины)
<i>Wisniowka</i>	Польша	Вишневая наливка
<i>Wolfschmidt</i>	Нидерланды	Тип кюммеля (тминной настойки) латвийского происхождения
<i>Wurzelpeter</i>	Германия	Травяная настойка
<i>Yukon Jack</i>	Канада	Настойка из смеси разных сортов канадского виски с цитрусовым вкусом и ароматом. Производится с 1974 г. и зачастую употребляется «к пиву». Смесь этой настойки с пивом называется «Гризли». Существуют также шнапсы типа <i>Yukon Jack</i> под названием <i>Perma Frost</i>
<i>Zafaran</i>	Индия	Травяная настойка шафрана и других трав
<i>Zwack Unicum</i>	Австрия	Ряд венских фруктовых ликеров (грушевый, абрикосовый, кофейный и др.)

КАШАСА, ПИСКО И ТЕКИЛА

Л. Б. Фариа , Эдуардо Лойола, Мерседес Г. Лопес, Жан Пьер Дюфор
(*I. B. Faria, Eduardo Loyola, Mercedes G. López, Jean Pierre Dufour*)

Кашаса — крепкий бразильский алкогольный напиток из сахарного тростника

Исторический экскурс

Крепкий алкогольный напиток из сахарного тростника, известный под названиями «кашаса», «канинья» или «пинга», в Бразилии является старейшим и наиболее востребованным на потребительском рынке спиртным напитком, занимавшим в 1993 г. первое место по объемам производства отдельных брендов [30].

Этот напиток из сахарного тростника в Бразилии сначала производили из отходов сахарного тростника, «борры», сахарных заводов (сахар из сахарного тростника начали получать с 1534 г.). Сохранилось немного сведений о том, где и когда жившие в Бразилии португальцы начали дистиллировать сброженную «борру» для получения «кашасы». Известно лишь, что ее перегонка началась где-то между 1543 и 1550 гг. с использованием знаний о получении «багасейры».

Слово «кашаса» (*cachaça*) может происходить или от иберийского «кашацца» (*cachazza*) (иберы населяли современную территорию Испании и Португалии), обозначавшего дешевый испанско-португальский спиртной напиток, или от «кашасо» (*cachaço*), названия жесткого мяса самок кабанов, обитавших в северной части Бразилии, для смягчения которого использовали кашасу [24].

Первоначально кашасу производили для рабов, но со временем употреблять ее стало все больше и больше людей, и это послужило поводом к началу промышленного сбраживания сока сахарного тростника. В начале XVII века кашасой и сахаром успешно торговали во всей Северной Бразилии; их также выменивали на рабов, которых привозили из Африки бразильские корабли.

Вплоть до конца второй мировой войны кашасу производили в основном в сельской местности, где работало огромное число мелких предприятий, занимавшихся выращиванием сахарного тростника, производством кашасы и ее продажей. Розлив кашасы иногда осуществляли сами производители, а иногда ее передавали на розлив другим предприятиям. Сознательной специальной выдержки не производили, но из-за невысокого уровня и темпов потребления ее зачастую приходилось долго хранить в деревянных бочках, и в ходе хранения органолептические свойства кашасы улучшались.

В послевоенный период с ростом населения и его привыкания к кашасе производители увеличили площадь плантаций сахарного тростника и объема производства этого

напитка. Мелкомасштабное производство было вытеснено крупными заводами с дистилляционными аппаратами непрерывного действия и компаниями, занимавшимися только розливом под собственной торговой маркой [51].

Примерные объемы производства кашасы составляют (по оценкам Бразильской ассоциации производителей спиртных напитков) 1,3 млрд л в год, но если учитывать ее производство на огромном числе небольших заводиков, продукция которых не входит в официальную статистику, то эти цифры окажутся намного больше.

Если в прежние времена кашасу производили из отходов переработки сахарного тростника на сахар, то в настоящее время ее большая часть производится из сброженного сока сахарного тростника. Существовавшие прежде разрозненные нормативные акты после внесения в них изменений были сведены в Декрет № 2314, в котором определяются спиртные напитки из сока сахарного тростника, называемые «кашаса» (*cachaça*), «канинья» (*caninha*) или «акварденте де кана» (*aguardente de cana*) [17]. Согласно более новому Декрету № 4072, термин «кашаса» должен применяться только к соответствующим напиткам на основе спирта из сахарного тростника, произведенным на территории Бразилии, а термин «кайпиринья» (*caipirinha*) — для бразильского напитка, приготовленного из лайма с добавлением кашасы [18].

Нормативные акты относительно кашасы

Согласно бразильским нормативным актам, кашаса — это крепкий алкогольный напиток с содержанием спирта 38–48% об. при температуре 20 °С, полученный путем дистилляции сброженного сока сахарного тростника с добавлением не более 6 г/л сахара для корректировки вкуса. Если сахар добавляется в количестве 6–30 г/л, то такой напиток пазывается «подслащенной кашасой».

Показатель содержания побочных продуктов дистилляции (вторичных соединений или побочных летучих веществ) должен находиться в интервале 200–650 мг/100 мл абсолютного спирта с учетом нижеприведенных верхних пределов содержания отдельных групп соединений (мг/100 мл абс. спирта):

Кислотность летучих соединений (в пересчете на уксусную кислоту)	150
Сложные эфиры (в пересчете на этилацетат)	200
Альдегиды (в пересчете на ацетальдегид)	30
Фурфурал	5
Высшие спирты	300

В кашасе может содержаться не более 200 мг метанола на 100 мл абс. спирта и 5 мг меди/л. «Выдержанная кашаса» — это кашаса, если в ней содержится не менее 50% спирта из сахарного тростника, выдержанного не менее 1 года [17].

Сырье

Сахарный тростник (*Saccharum spp.*) для производства кашасы должен быть зрелым, свежесобраным, без признаков порчи и удовлетворять фитосанитарным требованиям.

Экстрагирование сока сахарного тростника

Экстрагирование сока осуществляется прессованием на оборудовании разной конфигурации с производительностью, обеспечивающей наилучшие с экономической точки зрения показатели. От выбора прессовального оборудования зависит общая произво-

дительность завода. На небольших предприятиях обычно работает один трехвалковый пресс с ручной загрузкой необработанного тростника.

Подготовка сусла

Полученный сок сахарного тростника представляет собой натуральное сусло. Для лучшего его сбраживания и из экономических соображений рекомендуется это сусло подвергнуть соответствующей обработке в целях уменьшения степени его контаминации микроорганизмами, получения необходимой концентрации сахара и повышения активности дрожжей по сравнению с деятельностью других микроорганизмов. Кроме того, при внедрении принятых гигиенических стандартов для всех стадий производственного процесса (с учетом обработки сырья, мойки и дезинфекции оборудования, вступающего в контакт с соком) до начала сбраживания сок необходимо соответствующим образом подготовить [51].

Одной из таких процедур является удаление из сока под действием силы тяжести крупных и тяжелых инородных частиц. Кроме того, для регулирования содержания сахара и активности дрожжей (способной уменьшаться при росте содержания спирта) сок обычно разбавляют. При этом сокращаются потери сахаров и предотвращается последующее брожение под действием бактерий, которое может начаться после окончания дрожжевого брожения.

Для повышения активности дрожжей применяются также изменение значений рН с нормальных 5,5 до 4,5 (путем добавления серной кислоты) и повышение температуры до 30 °С.

И, наконец, для уменьшения содержания нежелательных микроорганизмов в бродильную среду добавляют дезинфектанты и антибиотики, а для поддержания процесса брожения — минеральные вещества, витамины и другие нутриенты. После такой обработки сок, называемый уже суслом, готов для проведения спиртового брожения.

Брожение

Брожение сока сахарного тростника — процесс очень стабильный, успешно протекающий даже при не очень благоприятных условиях, что объясняется адаптивными свойствами дрожжей. Такая стабильность зачастую приводит к тому, что некоторые мелкие производители пренебрегают контролем брожения, что приводит к экономическим потерям и сказывается на органолептических свойствах продукта.

Брожение желательно вести в специально оборудованных цехах, хорошо освещенных, проветриваемых и оснащенных средствами удаления отходов с соблюдением предписанных санитарно-гигиенических условий. Бродильные чаны (танки) и все другое оборудование располагают обычно в одном цехе (помещении).

Бродильные чаны для производства кашасы могут быть из разных материалов и самой разной формы. Чаще всего используют цилиндрические танки из нержавеющей стали (как открытые, так и закрытые) высотой, в два раза превышающей диаметр. При использовании таких танков рекомендуется применять внутреннее охлаждение с помощью змеевика, однако в зависимости от географического положения и климатических условий некоторые производители обходятся вообще без охлаждения или используют внешнюю систему.

Бродильные чаны (танки) бывают разного объема, причем его выбор должен соответствовать производительности дистилляционного оборудования.

Дрожжи

Выбор используемых дрожжей зависит от подготовленности сусла, условий на предприятии и желаемых характеристик готового продукта.

Наилучшими дрожжами для кашасы считаются дрожжи, выделенные из сброживаемого сусла, причем по возможности в той же местности. На крупных предприятиях по выпуску кашасы для брожения используют промышленные штаммы дрожжей, но их не рекомендуется применять на заводах, где нет специально подготовленного персонала, соответствующих санитарно-гигиенических условий и оборудования.

На некоторых мелких предприятиях до сих пор используют хлебопекарные дрожжи или так называемые *fermento caipira* — смеси природных и диких дрожжей, приготавливаемых на заводах или основанных на эмпирических местных рецептурах [52].

Процесс брожения

Стадия спиртового брожения дрожжей проходит так же, как и при производстве других спиртных напитков, начинаясь сразу же после контакта сусла с дрожжами.

Для обеспечения успешного сброживания масса или объем дрожжей должны быть такими, чтобы брожение протекало эффективно и экономично. Обычно для получения исходной дрожжевой массы сначала проводят ряд пробных циклов разведения дрожжей в сусле с постепенно увеличивающимся объемом биомассы [82].

В процессе брожения различают три стадии: предварительного брожения (4 ч), основную стадию (бурного брожения) (12–16 ч) и завершающую (4–6 ч). В начале процесса брожения происходит быстрый рост числа дрожжевых клеток, небольшое повышение температуры и образование небольшого количества углекислого газа. Основная стадия характеризуется сильным образованием двуокиси углерода и бурлением, что является видимым проявлением высокой активности дрожжей, снижающейся с ростом температуры, содержания спирта и кислотности. В некоторых случаях для снижения температуры бродильную емкость приходится охлаждать. В основной стадии брожения зачастую наблюдается сильное пенообразование, причем в зависимости от условий брожения пена может быть разной. В завершающей стадии брожения образование углекислого газа уменьшается, а по мере усвоения дрожжами сахаров температура сусла понижается.

В производстве кашасы применяют брожение как по периодической, так и по непрерывной технологии. На большинстве предприятий применяют периодическую технологию, позволяющую повторно использовать собранную дрожжевую биомассу. Обычно по окончании брожения суслу дают отстояться, и биомасса оседает под действием силы тяжести. Затем отстоявшуюся жидкость отправляют на дистилляцию, а к осадку (*ré-de-cuba*), составляющему 10–20% объема бродильного чана, для последующего брожения добавляют новое сусло. На некоторых предприятиях для отделения сусла от осадка используется центрифугирование; жидкая фаза (супернатант) отправляется в перегонку, а дрожжевая взвесь обрабатывается водой, серной кислотой (рН 2,2–3,2) и взбалтывается в течение 4 ч, после чего возвращается в бродильную емкость для проведения нового брожения. И в том и в другом случае начальная стадия брожения сокращается, а более высокие концентрации дрожжей (до 3×10^6 клеток/мл) обеспечивают более быстрое начало стадии бурления, сокращая тем самым продолжительность брожения.

Если при переработке сырья не проводить стерилизацию сока, то при брожении существует риск возникновения инфекции, который еще больше на небольших предприятиях, где отсутствует возможность проведения какого-либо микробиологического контроля. В таких случаях потенциальные проблемы можно предупредить, соблюдая следующие условия [51, 82]:

- продолжительность брожения — 24–30 ч;
- при нормальном ходе брожения появляется приятный фруктовый аромат; наличие посторонних нежелательных запахов может свидетельствовать о контаминации сусла;
- пенообразование при брожении зависит от ряда разных факторов; изменение вида пены во время сбора свидетельствует о ненормальном ходе брожения;
- изменения температуры во время сбора дрожжей может свидетельствовать о неправильном ходе брожения;
- в ходе брожения плотность сусла плавно изменяется, и какие-либо отклонения от графика изменения плотности могут вызываться колебаниями температуры или контаминацией сусла;
- как правило, сильных изменений кислотности в ходе брожения не происходит, в связи с чем конечная кислотность, более чем в два раза превышающая начальную, — признак неправильного хода брожения;
- наиболее заметным индикатором бактериальной контаминации сусла является появление в бродильном цехе мушки-дрозофилы, что свидетельствует о наличии уксусной контаминации, масштабы которой пропорциональны количеству мушек.

Состав вина, полученного из сахарного тростника

После брожения сусло уже называют вином (виноматериалом), в составе которого доли жидкой, твердой и газообразных фаз могут быть разными.

Основным компонентом газообразной фазы является небольшое количество углекислого газа. Твердая фаза образуется дрожжевыми клетками, бактериями, минеральными солями, несбраживаемыми сахарами и инородными телами.

Важнейшими жидкими компонентами таких виноматериалов с количественной точки зрения являются вода и этиловый спирт (их доля может варьировать от 88 : 12 до 93 : 7). Кроме того, в жидкой фазе виноматериалов могут присутствовать в небольшом количестве различные минорные компоненты, очень важные для качества дистиллята, которые являются побочными продуктами спиртового брожения и деятельности контаминирующих микроорганизмов, — кислоты, альдегиды, сложные эфиры, кетоны, глицерин, жирные кислоты, азотистые соединения, высшие спирты и т. п.

Дистилляция

Вино подвергают дистилляции для отделения и концентрирования нужных соединений и удаления ненужных.

На предприятиях по дистилляции кашасы применяют системы периодического, полунепрерывного и непрерывного действия. Спирты, получаемые по периодической и полунепрерывной технологии, по своему составу и органолептическим свойствам значительно отличаются от спиртов, получаемых в системах дистилляции непрерывного действия.

Системы дистилляции периодического и полунепрерывного действия

Такие системы состоят из одного, двух или трех простых перегонных кубов (алембиков) (рис. 15.1), обычно изготавливаемых из меди, нержавеющей стали или с использованием того и другого.

При использовании дистилляционного оборудования из нержавеющей стали во избежание порчи перегоняемого продукта под действием меди получается кашаса низкого качества, что свидетельствует о слабо изученном, но положительном влиянии меди на ее органолептические свойства. Известны попытки избежать примесей меди с одновременным устранением дефектов напитка, возникающих при дистилляции кашасы без контакта с медью [36, 41], а также исследования влияния меди на качество кашасы [8, 40]. В частности, было предложено использовать в верхних частях перегонных кубов, изготовленных из нержавеющей стали, медные вставки.

При периодической технологии дистилляции происходит постепенное разделение соединений в зависимости от степени их летучести. Более летучие соединения (в частности, метанол и ацетальдегид) первыми переходят в верхнюю фракцию (головной погон), а менее летучие соединения (например, высшие спирты) дистиллируются позже вместе с основной и последней фракцией (хвостовым погоном). Наиболее важной при дистилляции является средняя (основная) фракция, богатая этиловым спиртом и в которой мало посторонних включений, под которыми понимаются все компоненты, дистиллируемые со смесью воды и этилового спирта. Кашаса, производимая по такой технологии, должна содержать только основную фракцию (80–85% общего объема), хотя в некоторых случаях головные и хвостовые погоны разделяются не полностью.

Использование последовательно установленных двух-трех перегонных кубов является шагом к непрерывной технологии дистилляции. Некоторые разновидности алембиков, применяемых в производстве кашасы, приведены на рис. 15.2–15.4. Для получения дистиллята с легкими вкусом и ароматом для последующей выдержки в дубовых бочках в течение не менее 2 лет была предложена также система двойной перегонки в одном и том же аппарате [10, 67].

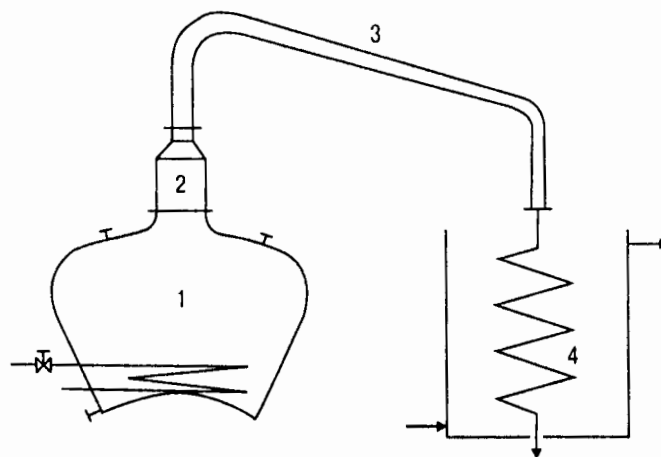


Рис. 15.1. Схематическое изображение перегонного куба (алембика) для производства кашасы:

1 – котел (*cucurbita*); 2 – колпак (*capitel*); 3 – труба для конденсата (*alonga*); 4 – охлаждающий змеевик (*serpentina*). По [78]

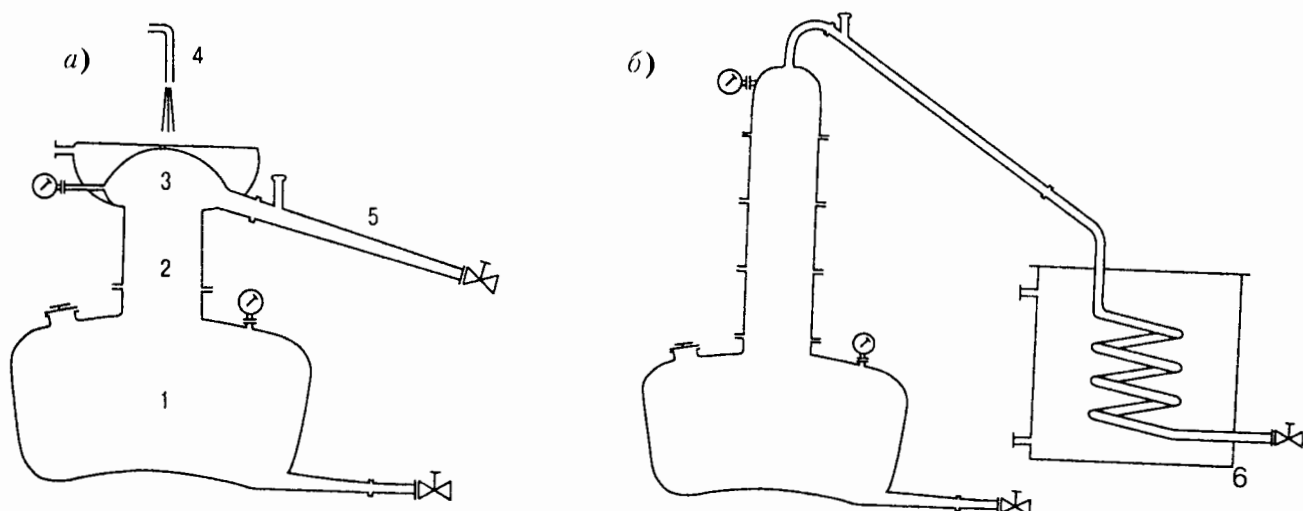


Рис. 15.2. Некоторые варианты перегонных кубов, используемых в производстве кашасы: а — «голова слона»; б — «с горячим колпаком»:

1 — котел; 2 — колонна; 3 — колпак; 4 — устройство охлаждения колпака;
5 — трубка конденсата; 6 — охлаждающий змеевик. По [73]

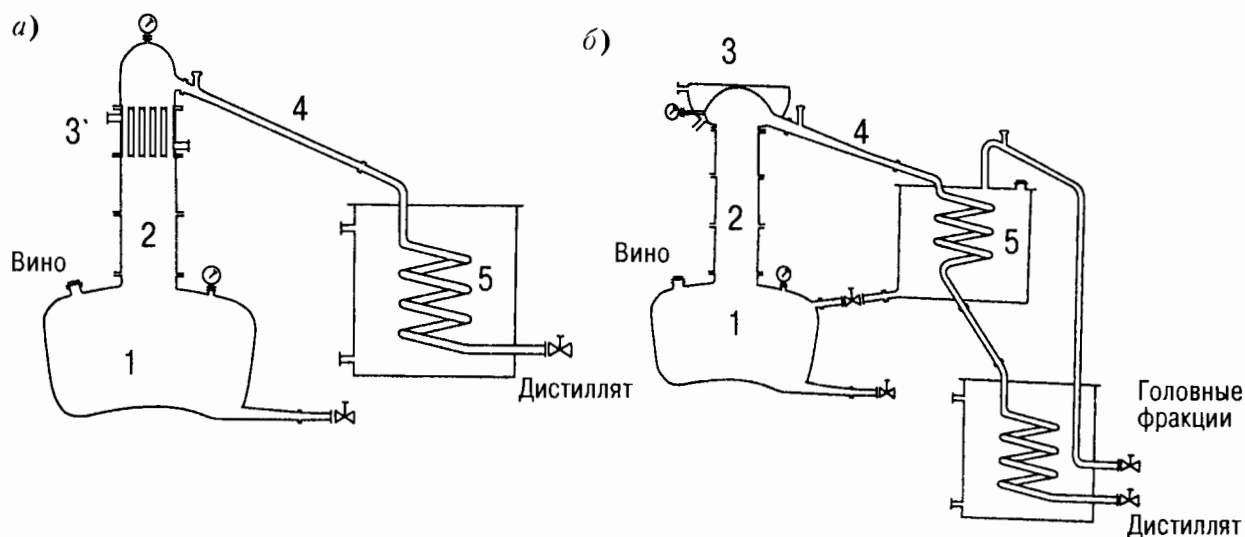


Рис. 15.3. Схемы некоторых модифицированных алембиков:

а — алембик с модифицированным устройством охлаждения колпака и охлаждающим змеевиком; б — алембик с охлаждающим устройством колпака, устройством подогрева вина и охлаждающим змеевиком: 1 — котел; 2 — дистилляционная колонна; 3 — устройство охлаждения колпака, 3' — модифицированное устройство охлаждения колпака; 4 — трубы конденсата; 5 — охлаждающий змеевик; 5' — змеевик для подогрева вина. По [73]

Непрерывная технология дистилляции

В данном случае в дистилляционные колонны непрерывно подаются вино и пар, и также непрерывно из них выходят дистиллят и отходы дистилляции.

Внутри колонн расположены пластины (тарелки) с колпачками и сифонные трубки, действующие как последовательность перегонных аппаратов. От каждой тарелки пар проходит через колпачки следующей, более высокой тарелки, а от той через сифон поступает конденсат. Для дистилляции могут использоваться и другие устройства, но, учитывая особые свойства сахарного тростника, лучшего варианта, чем тарелки с колпачками, не найти, так как они обладают наилучшими фильтрующими и селективными свойствами.

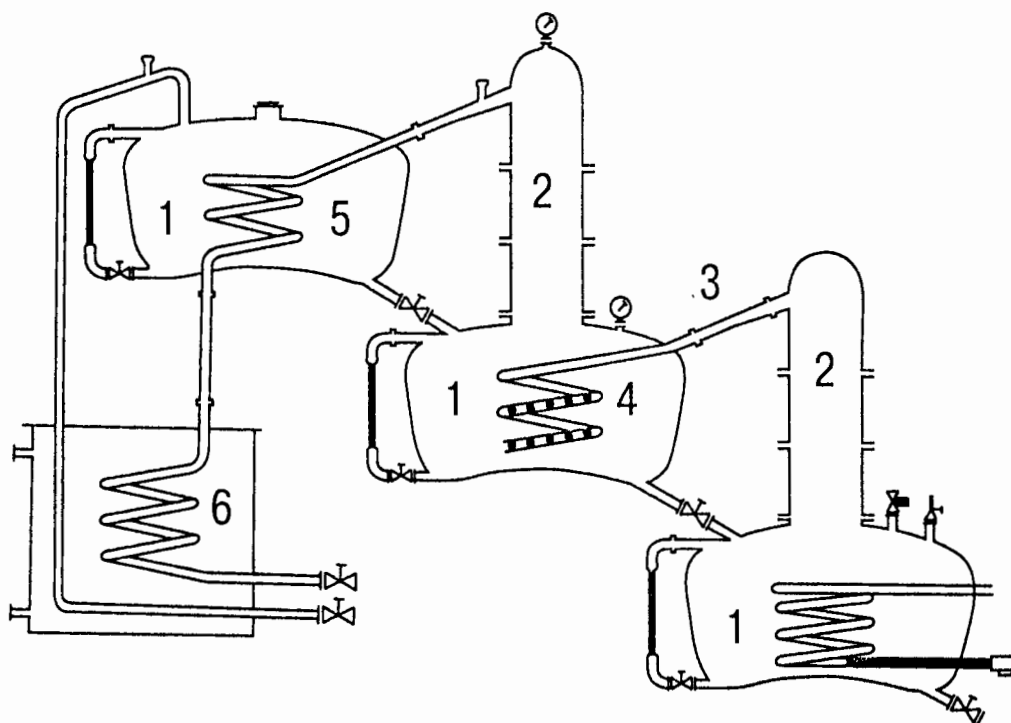


Рис. 15.4. Полунепрерывная система дистилляции с тремя аламбиками:

1 – котел, 2 – дистилляционная колонна, 3 – труба конденсата, 4 – змеевик, 5 – змеевик для подогрева вина, 6 – охлаждающий змеевик. По [73].

Пар поднимается от основания в верхнюю часть дистилляционной колонны, нагревая тарелки, дистиллируя и разделяя исходную смесь, богатую летучими соединениями.

Классическая система непрерывной дистилляции, используемая при производстве кашасы, приведена на рис. 15.5. Вино подается в колонну сверху, около колпака, а «плохое вино» отводится вблизи основания.

В таких колоннах для получения более чистого дистиллята головные фракции отделяются с помощью дегазующего конденсирующего устройства b_1 . Хвостовые погоны частично отводятся вместе с «плохим вином».

Обобщая роль дистилляции при любой технологии, можно отметить, что на этой стадии путем удаления воды и некоторых летучих соединений формируются качественные свойства продукта [78]. С этой точки зрения выбор дистилляционного оборудования зависит от планируемого выхода продукта и его желаемых характеристик.

У дистилляции по периодической технологии по сравнению с непрерывной есть некоторые важные преимущества, состоящие в простоте удаления головных и хвостовых фракций и получении напитка с более богатым ароматом. Так, более богатый аромат кашасы, получаемой в аламбике, связан не только с изменением концентрации ароматических веществ в ходе дистилляции, но и с химическими реакциями между соединениями при их контакте с горячими стенками аламбика [27]. На ход этих реакций влияют также присутствие меди и прямой нагрев, применяемый при такой дистилляции.

К основным преимуществам непрерывной дистилляции относят повышенную степень избирательности при дистилляции, увеличение выхода продукта, экономию энергии, снижение нежелательных органолептических дефектов и нормализацию дистиллята [78].

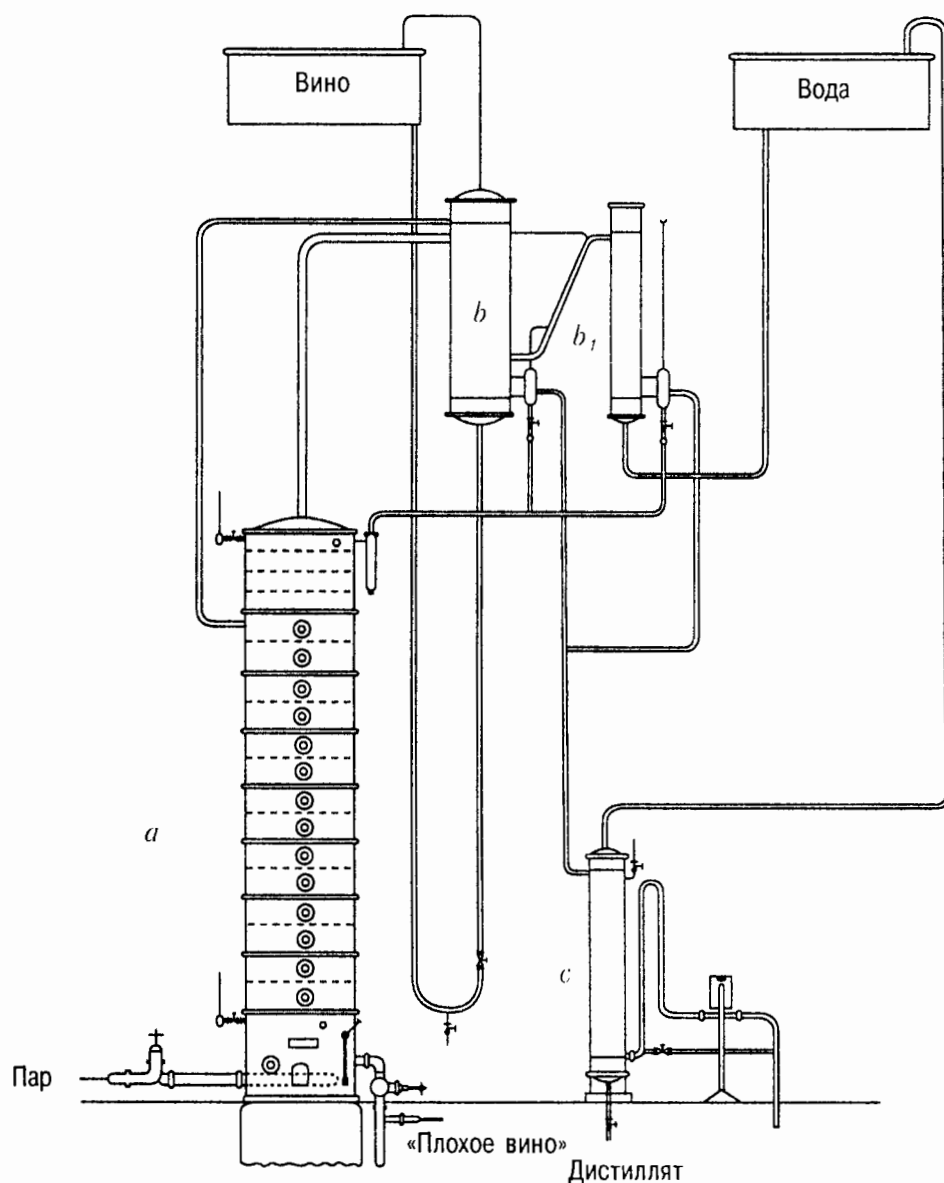


Рис. 15.5. Схема классического дистилляционного аппарата для производства кашасы: *a* — дистилляционная колонна; *b* и *b₁* — вертикальные конденсирующие устройства; *c* — охлаждающий змеевик. По [78]

Состав дистиллята

В ходе дистилляции происходит отделение летучих соединений от вина с образованием спирта, пригодного к употреблению, то есть дистиллятов высших спиртов с содержанием этилового спирта 54–95 % об. при температуре 20 °С, которые могут применяться в производстве кашасы или других спиртных напитков. Наиболее важные минорные компоненты бразильской кашасы и их концентрации приведены в табл. 15.1.

Таблица 15.1

**Минорные летучие соединения, содержащиеся в молодой бразильской кашасе,
мг/100 мл (если не указано иное)**

Соединения		Среднее содержание	Стандартное отклонение	Минимальное содержание	Максимальное содержание
Кислоты*	Уксусная	78,98	79,65	7,16	419
	Пропионовая	0,17	0,12	0,05	0,71
	Изомасляная	0,07	0,05	н/о	0,28
	Масляная	0,14	0,15	н/о	0,69
	Изовалериановая	0,15	0,15	н/о	0,53
	Валериановая	0,04	0,06	н/о	0,25
	Изокапроновая	0,03	0,03	н/о	0,15
	Капроновая	0,22	0,19	н/о	0,69
	Гептановая	0,06	0,18	н/о	1,25
	Каприловая	1,29	1,06	0,02	4,14
	Каприновая	1,65	1,27	0,26	6,89
	Лауриновая	0,63	0,41	0,21	2,25
	Миристиновая	0,36	0,24	н/о	1,51
	Пальмитиновая	0,56	0,98	н/о	7,01
	Спирты**	Метиловый	5,66	2,24	0,87
Амиловый		0,13	0,04	0,05	0,20
1,4-Бутандиол		0,13	0,05	0,04	0,20
<i>n</i> -Бутанол		1,15	0,02	0,90	1,62
Цетиловый		6,13	2,43	2,20	10,10
Коричный		6,95	1,94	3,50	12,00
Деканол		0,21	0,17	н/о	0,60
<i>n</i> -Додеканол		0,01	0,01	н/о	0,05
Гераниол		0,62	0,17	0,25	0,86
Изоамиловый		138,00	26,00	13,00	198,00
Изобутанол		62,00	14,00	40,00	96,00
Ментол		0,51	0,13	0,25	0,73
2-Фенилэтиловый		0,02	0,03	н/о	0,09
<i>n</i> -Пропанол		46,00	7,00	37,00	60,00
<i>n</i> -Тетрадеканол		0,04	0,05	н/о	0,17
Альдегиды***	Формальдегид	0,19	0,21	0,002	1,20
	Гидроксиметил- фурфурол	0,49	0,40	н/о	1,86
	Ацетальдегид	112,20	3,91	3,30	20,00
	Акролеин	0,14	0,15	н/о	0,66
	Фурфурол	0,40	0,55	н/о	0,66
	Альдегид пропионовой кислоты	0,02	0,01	н/о	0,06
	Альдегид масляной кислоты	0,20	0,31	н/о	1,90
	Бензальдегид	0,13	0,13	н/о	0,54

Продолжение табл. 15.1

Соединения		Среднее содержание	Стандартное отклонение	Минимальное содержание	Максимальное содержание
	Альдегид изовалериановой кислоты	0,06	0,06	н/о	0,21
	Альдегид валериановой кислоты	0,11	0,06	н/о	0,31
Сложные эфиры**	Амилпропионат	0,02	0,01	н/о	0,03
	Этилацетат	23,80	7,30	12,60	39,00
	Этилбензоат	0,46	0,20	0,13	0,84
	Этилгептаноат	0,05	0,01	0,03	0,09
	Изоамилвалерианат	0,01	0,01	н/о	0,02
	Метилпропионат	0,02	0,01	н/о	0,05
	Пропилбутират	0,02	0,01	н/о	0,05
Соединения серы****, мг/л	Диметилсульфид	4,96	2,23	1,15	7,94

* По [64]; ** по [16]; *** по [63]; **** по [38].

Выдержка (созревание)

Очень немногие спиртные напитки сразу же после дистилляции обладают такими же хорошими органолептическими свойствами, как бразильская кашаса. Возможно, именно поэтому кашасу в Бразилии после дистилляции редко подвергают выдержке, даже несмотря на то что с ее помощью существенно улучшаются ее вкусо-ароматические свойства.

Немногочисленные исследования, посвященные выдержке кашасы, свидетельствуют о явном положительном воздействии выдержки на органолептические свойства напитка. Органолептический анализ образцов кашасы после ее выдержки в дубовых бочках показывает, что значительное усиление вкуса и аромата происходит после 21 и 37 месяцев выдержки [39].

Органолептический профиль кашасы в ходе выдержки существенно меняется (рис. 15.6). После 48-месячной выдержки в напитке формируется явно выраженный древесный аромат, первичная сладость, сладкое послевкусие, ванильный аромат, желтоватый цвет, первичный древесный привкус и послевкусие древесины. Аромат спирта, агрессивность, первичный спиртовой вкус и спиртовое послевкусие у выдержанных образцов были значительно меньше, чем у невыдержанных [21, 23].

В выдержанной кашасе также было выявлено развитие «хороших» дубовых свойств и утрата резкости свежего дистиллята, характерной для выдержки виски [20, 72]. Результаты анализа интенсивности образцов кашасы, выдерживавшихся в дубовых бочках 48 мес. (рис. 15.7) ясно свидетельствуют об усилении сладости и древесного привкуса и об уменьшении спиртового привкуса и резкости [22].

Чаще всего для выдержки кашасы используют дубовые бочки. На этот выбор, несомненно, влияют хорошо известные результаты выдержки в них виски и коньяка. Известны также результаты исследований о влиянии на выдержку кашасы бочек из других типов древесины (см. [4, 14, 25, 49]).

Существуют веские причины, чтобы в производстве кашасы для улучшения ее органолептических свойств предусматривать выдержку. К сожалению, большинство ее бразильских производителей, основываясь на существующих нормативных актах, предпочитают вместо выдержки просто добавлять в нее сахар.

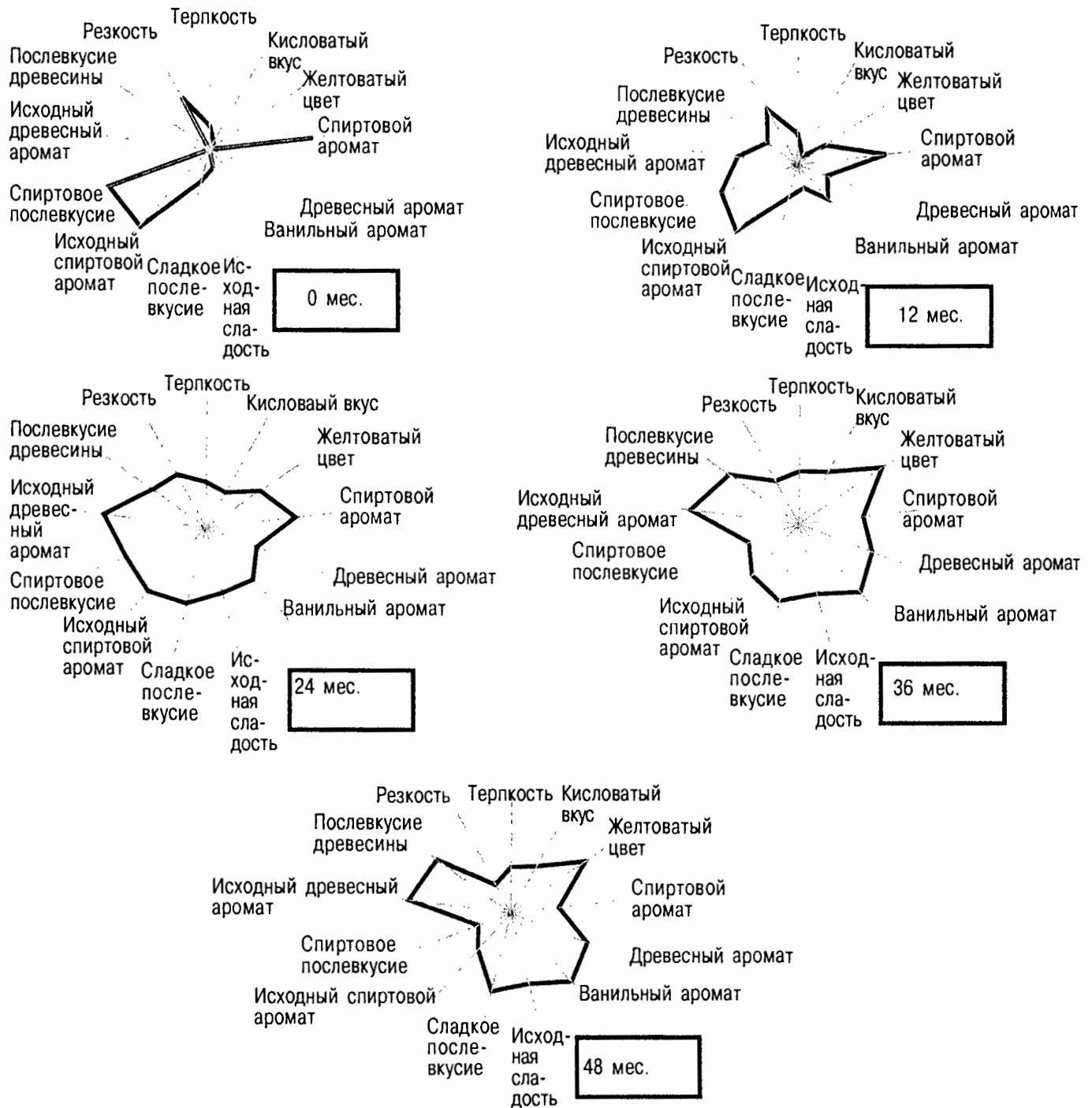


Рис. 15.6. Органолептические профили кашасы разного срока выдержки в дубовых бочках. По [22]

Некоторые аспекты качества кашасы

В Бразилии кашасу производят так много крупных и мелких предприятий, что чрезвычайно трудно описать все ее возможные дефекты, — можно сказать лишь, что на любом предприятии какой-нибудь дефект да присутствует. Некоторые из описываемых ниже негативных аспектов качества кашасы были уже устранены.

Серосодержащие соединения и органолептические свойства кашасы

Плохие органолептические свойства кашасы, дистилляция которой проходила в отсутствие меди, сначала пытались объяснить большим содержанием серосодержащих

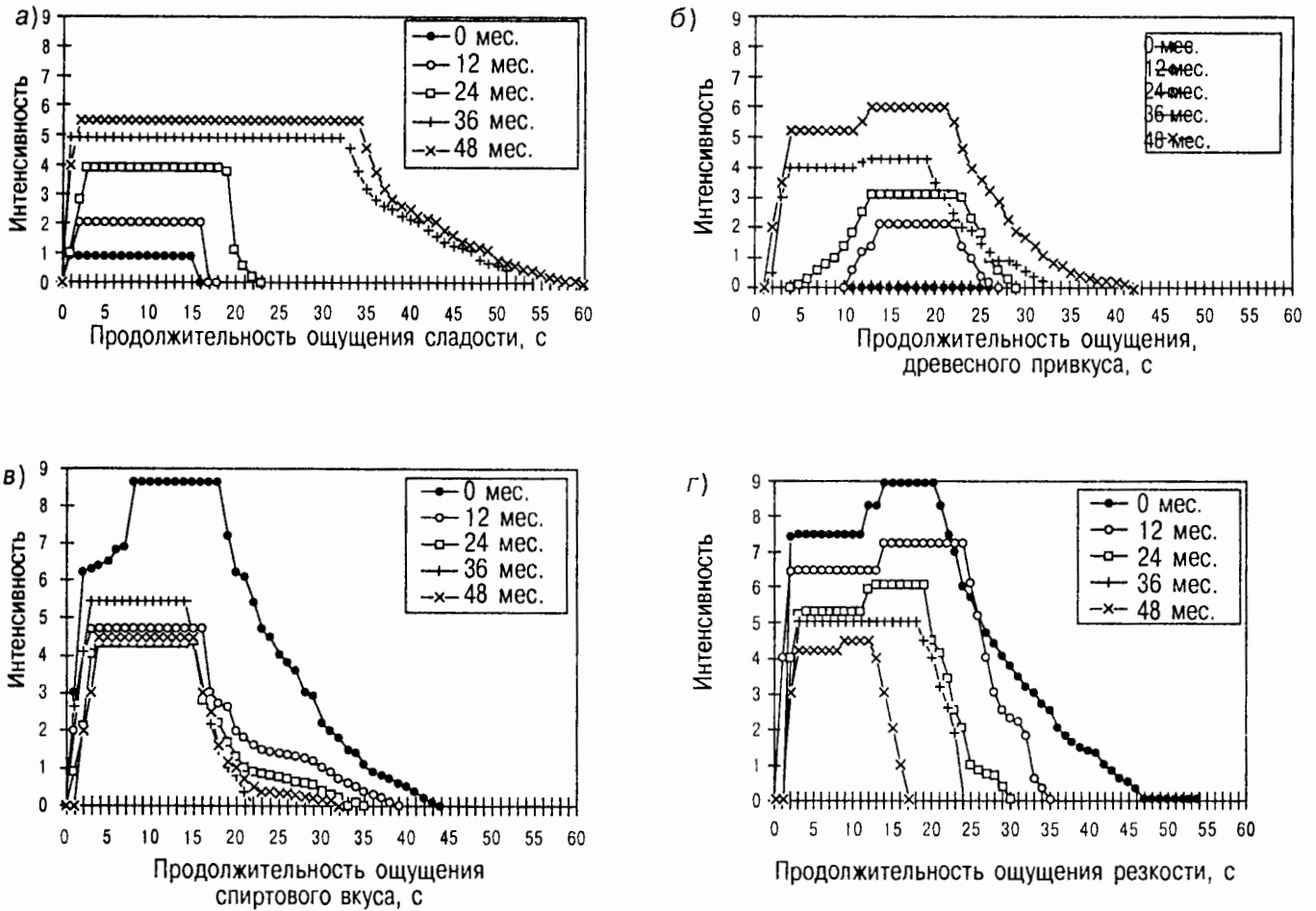


Рис. 15.7. Результаты анализа изменений интенсивности во времени:

а – по сладости; б – по древесному привкусу; в – по спиртовому вкусу; г – по резкости; образцы кашасы выдерживались 4 года. По [22]

соединений [39], и лишь в последнее время их стали ассоциировать конкретно с диметилсульфидом (ДМС), который при концентрациях свыше 4,0–5,0 мг/л может вызывать явный сернистый побочный вкус и аромат [38].

Как уже упоминалось выше, устранить этот дефект и помочь избежать контаминации напитка медью помогает применение медных вставок в верхней части дистилляционного аппарата из нержавеющей стали [36, 41]. Этому же способствует и выдержка кашасы [47].

Неправильные обращение и технология

Непосредственное отношение к качеству кашасы имеют типичные ошибки в обращении с продуктом и традиционная технология.

До начала сбора урожая широко распространена практика поджигания тростника для удаления листвы. Такая не выдерживающая критики с точки зрения экологии «технология» приводит к увеличению зольности сока и придает напитку «жженный» привкус [73], а также способствует контаминации микроорганизмами, поскольку сок сахарного тростника после его сбора контактирует с грязью и другими инородными веществами.

Сок загрязняется также смазочными маслами, используемыми в дробилках тростника. Производные соединения нефти могут испортить напиток и при его хранении в

резервуарах, облицованных битумом (такой способ хранения достаточно распространен на многих предприятиях).

Одной из причин случайных или систематических отклонений от технологического процесса является нехватка квалифицированного в области дистилляции персонала. Типичное подобное отклонение — попытка повысить выход продукта сверх номинальной мощности оборудования. Дистилляционные колонны спроектированы так, чтобы они путем применения соответствующей технологии селективно разделяли необходимые для дистиллята летучие соединения. Попытка дистиллировать большие объемы виноматериала для повышения выхода дистиллята и соответствующая потребность в большем количестве пара могут нарушить рабочий баланс аппарата, что приводит к перегонке вместе с нужными соединениями других, посторонних и нежелательных примесей [66]. Аналогичные проблемы могут возникать и при использовании аламбиков, когда оператор пытается увеличить выход дистиллята, ускоряя процесс перегонки. Такие действия определенно влияют на состав дистиллята и ухудшают его качество. Зачастую на предприятиях в конструкцию дистилляционных аппаратов вносят те или иные изменения, что также существенным образом влияет на состав и качество напитка.

Добавление сахара и нормативные требования

Как уже упоминалось выше, возможность добавлять до 3% сахара в подслащиваемую кашасу приводит к тому, что некоторые ее производители вместо технологических способов улучшения органолептических свойств кашасы просто добавляют в нее сахар. Такой способ скрыть органолептические дефекты (его, естественно, нельзя рекомендовать для улучшения качества напитка и формирования его положительного «имиджа») связан и еще с одной технологической проблемой — образованием мути и хлопьев после розлива в бутылки из-за запоздалого выпадения в осадок декстрана промышленных сахаров вместе с другими компонентами дистиллята. Этот дефект, портящий внешний вид напитка, может иметь и другую причину [76], но у кашасы он вызван главным образом добавлением сахара [48].

Этилкарбамат и полициклические ароматические углеводороды

Следует упомянуть и две проблемы, выявленные относительно недавно — это присутствие этилкарбамата [15, 35] и соединений полициклических ароматических углеводородов [8].

Этилкарбамат обычно присутствует в спиртных напитках в очень малых количествах (в ppb, частей на млрд). Поскольку это соединение нелетучее, то если оно образуется до начала процесса дистилляции, оно не переходит в дистиллят, однако его предшественники (прекурсоры) могут дистиллироваться вместе со спиртом и впоследствии вызывать контаминацию напитка этилкарбаматом.

Как уже отмечалось ранее, к образованию полициклических ароматических углеводородов в кашасе помимо вероятности контаминации сока смазочными материалами во время его экстрагирования может привести хранение продукта в облицованных битумом резервуарах и выжигание тростника перед сбором урожая [9]. Действие этих двух факторов еще более усиливается, если дистилляция кашасы проводится быстрее, чем предписано спецификацией дистилляционного аппарата.

Производство и рынки сбыта кашасы

Несмотря на то что кашаса обладает большим экспортным потенциалом, большая ее часть предназначена для внутреннего рынка, где конкуренция ведется в основном по цене. Во многих случаях размер прибыли определяется количеством, а не качеством.

Хотя относительно потребления кашасы существует еще некоторое предубеждение, потребление кашасы хорошего качества в Бразилии растет (при том, что низкие цены мирового рынка не способствуют выпуску высококачественного продукта) [73].

Для изменения существующей ситуации постоянно предпринимаются попытки улучшить качество кашасы и обеспечить условия для ее экспорта. Особенно следует отметить усилия ассоциаций производителей кашасы — *ABRABE* (Бразильской ассоциации производителей спиртных напитков) и *АМРАQ* (Ассоциации производителей высококачественных спиртных напитков штата Минас-Жерайс), которые уже привели к повышению качества бразильской кашасы.

Заключение

Кашаса — это наиболее популярный спиртной напиток в Бразилии, занимающий третье место по объему производства в мире и обладающий прекрасным ароматом сразу же после дистилляции, который еще более улучшается после выдержки кашасы в деревянных бочках.

Отличное качество некоторых брендов кашасы привело к росту потребления дорогих ее видов в Бразилии, а деятельность государственных органов способствовала росту экспорта кашасы. В начале XXI века Бразилия экспортировала около 11 млн л кашасы, а концу десятилетия планируется увеличить экспорт до 30 млн л.

Борьба за повышение качества кашасы, объединяющая усилия производителей, ученых и органов власти, — наилучший способ осознать историческую, социальную и экономическую важность этого бразильского напитка и повысить его экспортный потенциал.

Писко

Введение

Писко — это крепкий спиртной напиток, получаемый путем дистилляции вина. Его отличительной чертой является то, что он производится из мускатных сортов винограда с сильным ароматом. Поскольку писко не подвергают выдержке в деревянных бочках, он бесцветен. В последнее время наметилась тенденция добавлять некоторую древесную ноту, но столь слабую, что она не влияет на основной виноградный аромат.

Писко производят в нескольких странах Южной Америки (в основном в зоне Анд) — прежде всего в Чили и Перу, которые давно спорят о том, чей это напиток — чилийский или перуанский. Как бы то ни было, именно в Чили в последние годы отмечено существенное увеличение объемов производства писко с соответствующим изменением технологии. Именно поэтому ниже мы рассмотрим основные свойства и технологию производства чилийского писко.

Географическая зона производства

Производство писко в Чили ограничено территорией, определяемой нормативными актами о наименовании «по происхождению» и включающей пять долин, носящих названия протекающих по ним рек. Эти долины простираются от Тихого океана до горной цепи Анд с постепенным повышением высоты над уровнем моря. Это означает, что по мере продвижения от побережья к Андам степень облачности, температура и освещенность изменяются.

Сорта винограда, используемые для производства писко, также определяются нормативными актами о «наименовании по происхождению». К ним относятся 13 нижеприведенных сортов, преимущественно мускатных:

- *Chasselas Musqué Vrai*;
- *Yellow Muscat*;
- *Early white Muscat*;
- *Muscat of Alexandria* или *Italia*;
- *Muscat of Austria*;
- *Muscat of Frontignan*;
- *Muscat of Hamburgo*;
- *Black Muscat*;
- *Pink Muscat*;
- *Moscato Canelli*;
- *Orange Muscat*;
- *Pedro Jiménez*;
- *Torontel*.

Из этих 13 сортов большую часть виноградников для производства писко занимают 5 (данные по площадям приведены в табл. 15.2).

Таблица 15.2

Основные сорта винограда, используемые для производства писко, и занимаемые ими площади*

Сорт винограда	Площадь возделывания, га	Площадь возделывания, %
<i>Muscat of Alexandria</i>	1700	16,7
<i>Pink Muscat</i>	2525	24,8
<i>Torontel</i>	858	8,4
<i>Muscat of Austria</i>	2440	23,9
<i>Pedro Jiménez</i>	2384	23,4
Другие сорта	280	2,7
Всего	10 187	100

* По данным Министерства сельского хозяйства Чили.

Согласно [44, 70], у этих сортов следующие основные отличительные черты.

Muscat of Alexandria, также известный как итальянский (*Italia*), знаменит своими большими развесистыми гроздьями цилиндрической формы с крупными матово-зелеными и вытянутыми вдоль ягодами, которые по мере созревания приобретают коричневатую окраску. Основным признаком является интенсивный аромат. Из такого винограда получают крепкое вино и высококачественный спирт.

У сорта *Pink Muscat* крупные конусообразные и широкие грозди с крупными розовыми ягодами эллиптической формы. Виноград и вино характеризуются сильным ароматом, и из них получается высококачественный спирт.

У сортов *Yellow Torontel* или *Torrentes Riojano* [3] гроздь крупные, цилиндрической формы с ягодами разной формы, которые по мере созревания приобретают золотистую окраску. Несмотря на то что этот сорт является поздним, из него получается вино средней крепости с высоким значением рН и низкой кислотностью. Он имеет характерные терпкость и аромат, и считается, что его качество пригодно для производства писко.

Сорт *Pedro Jiménez* [3] характеризуется широкими ветвистыми гроздьями цилиндрической формы и округлыми желтыми ягодами среднего размера, очень сладкими и сочными, но с недостаточным ароматом. В основном это простой, грубый и высокоурожайный сорт. Из него получается очень крепкое вино (15–16% об.). По некоторым данным, в сорте *Pedro Jimenez* в небольших количествах присутствуют терпеновые соединения (до 0,09 мг/л), обуславливающие слабость аромата.

У сорта *Muscat of Austria* грозди конусообразные и состоят из крупных и маленьких зеленоватых ягод, которые по мере созревания приобретают золотистую окраску. Они не имеют запаха, а по вкусу напоминают москатель. Этот скороспелый сорт регулярно дает обильный урожай и широко распространен в виноградниках на территории производства писко в Чили. Получаемое из него вино имеет аромат от слабого до слегка мускатного (москательного) и обеспечивает получение спирта приемлемого качества, который легко купажировать.

Из пяти сортов винограда, используемых для производства писко, лишь три обладают характеристиками, необходимыми для его изготовления, а два других сорта оказывают слабое влияние на терпкость и аромат готового напитка.

В связи с тем что большие площади виноградников заняты виноградом, не обладающим нужным ароматом, был проведен ряд исследований, направленных на селекцию сортов с более высокими ароматическими свойствами и урожайностью [19, 45]. Было установлено, что сорта *Early Muscat* и *Yellow Moscatel* характеризуются более сильным ароматом и содержат большое количество свободных и связанных терпенов [1], причем в сортах *M. Alexandria* и *M. Rosada* количество свободных терпенов одинаково, но в *M. Alexandria* больше связанных терпенов. Основными терпенами в *M. Alexandria* являются гераниол и нерол, а в *Pink Muscat* — линалоол [1, 12].

Сезон сбора винограда длится с конца февраля до мая, иногда — до начала июня. Готовность ягод к сбору определяется по содержанию в них спирта, зависящему от сорта винограда, местоположения виноградника и ухода за лозой [70].

Влияние сорта винограда на созревание ягод давно является предметом научных дискуссий. По данным [91], для получения наилучшего сочетания аромата и вкуса степень зрелости должна составлять 14,8 GL для сорта *M. Alexandria*, 13,2 GL для *Pink Muscat* и 16 GL для *Muscat of Austria*.

Считается, что оптимальное значение степени зрелости для сортов мускатного винограда составляет 11,5–12° потенциальной спиртовой крепости* [33].

* То есть содержание сахаров в виноградной ягоде должно составлять 19–20%. — Примеч. науч. ред.

Влияние области выращивания винограда становится очевидным при сравнении зрелости ягод винограда на участках, расположенных ближе к побережью и вдали от него, где степень зрелости перезревших ягод составляет 14–16° потенциальной спиртовой крепости. На прибрежных виноградниках степень зрелости ягод недостаточна [43]. Такое различие концентрации сахара в ягодах вынуждает перерабатывающие предприятия заранее задавать допустимые ее пределы, и в настоящее время минимальное и максимальное значение потенциальной спиртовой крепости составляет соответственно 11,5 и 14 °GL.

Системы обеспечения гроздей светом и теплом вносят свой вклад в достижение наилучшего соотношения растворимых сухих веществ и кислотности, а также этилового спирта и кислотности, причем как в ягодах, так и в получаемом из них вине. Эти оптимальные соотношения позволяют винам, используемым для производства писко, сформировать наилучшие органолептические свойства [31, 42, 43, 68, 81].

Винификация при производстве писко

Винификация (переработка винограда на вино) при производстве писко направлена, прежде всего, на перенос в вино большей части аромата мускатных сортов винограда. Для достижения этой цели ягоды обычно перерабатывали в контакте с кожицей, обеспечивая таким образом их мацерацию в ходе брожения, но эту практику около 10 лет назад прекратили, так как она несла больше проблем, чем пользы. Проблемы были связаны с чрезмерным экстрагированием полифенолов, ароматических соединений с травянистым ароматом и трудностями регулирования температуры, что приводило к потерям этилового спирта и ароматических соединений.

В настоящее время экстрагирование ароматических соединений из кожицы обеспечивают путем предварительной ферментации при 14–18 °С в течение 12–24 ч. При этих условиях миграция фенолов в жидкую фазу снижается.

Спиртовое брожение обычно проводят с использованием специальных штаммов дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*; в некоторых случаях применяют (причем не всегда успешно) другие дрожжи со свойственным им ароматом.

Одной из самых больших проблем при производстве писко является температурный контроль, так как он зависит от типа используемого бродильного чана. Еще лет десять назад для брожения использовались покрытые эпоксидной смолой бетонные резервуары, охлаждать которые было трудно. В настоящее время для брожения чаще всего применяются танки из нержавеющей стали, легко охлаждаемые извне путем орошения их водой. При использовании емкостей из разных материалов брожение происходит при разных температурах — так, в бетонных резервуарах брожение ведется при 30 °С, а в танках из нержавеющей стали — при 22 °С.

При брожении при высокой температуре отмечают следующие негативные явления:

- слишком бурное спиртовое брожение;
- потери аромата;
- увеличение потерь спирта;
- вялое брожение;
- получение вина с высокой концентрацией редуцирующих сахаров.

Температура брожения влияет на его продолжительность — оно длится от 4 до 6 дней. Обычно рекомендуется, чтобы брожение велось в закрытых танках из нержавеющей стали, что позволяет обеспечить анаэробную среду, позволяющую снизить потери летучих соединений.

Хранение вина представляет определенную трудность, так как в некоторых случаях в вине присутствует остаточный сахар, а применение двуокиси серы ограничено ее малой дозировкой. Применение этого антисептика первыми нормативными актами по производству писко было запрещено, так как при его добавлении до начала брожения двуокись серы вступает в реакцию с ацетальдегидом, а при дистилляции их связь разрывается, что приводит к остаткам в спирте большого количества альдегида [11].

Максимально допустимое количество двуокиси серы в спирте составляет 5 г/гЛ [13], но оно не гарантирует микробиологической стабильности (особенно у вин с низкой кислотностью), в связи с чем лучше проводить дистилляцию в конце спиртового брожения, но это возможно только для вин пониженной крепости.

Предохранить вино от порчи можно путем смешивания его с хвостовой фракцией дистиллята. 10%-ная смесь вина с этим дистиллятом дает крепость вина до 14–15° GL, а такая крепость позволяет обеспечить микробиологическую стабильность без ухудшения качества спирта.

Дистилляция

В производстве писко основная цель состоит в получении ароматизированного спирта из данного типа виноматериалов.

Нормативные акты относительно «наименования по происхождению» не регламентируют тип предприятия, производящего дистиллирование, или какую-то уникальную технологию дистилляции вина [11]. Существуют самые разные конструкции дистилляционных аппаратов, но преимущественно работающих по периодической (не непрерывной) технологии.

Все перегонные кубы типа «алембик» (или «аламбик») медные, так как у меди хорошая теплопроводность, на нее не влияют содержащиеся в вине кислоты, она задерживает следовые количества H_2S и обладает способностью к омылению жирных кислот (бутановой, гексановой, октановой, декановой и додекановой) с неприятным запахом, образуя нерастворимые остатки. Медь в дистилляционных аппаратах незаменима, так как с ее помощью в спирт не переходят нежелательные соединения [11].

Особое внимание следует уделять очистке дистилляционного аппарата от мыльных и других остатков, так как они будут препятствовать контакту вина и меди [11, 69, 70].

Наилучшим образом для производства писко подходит перегонный куб типа «алембик» (рис. 15.8), который состоит из бойлера, колпака, подогревателя, конденсирующего устройства и дистилляционной колонны.

В бойлер подается вино для подогрева. При паровом нагреве пар проходит через змеевик внутри бойлера. Наиболее важная часть алембика — это колпак, выполняющий в том числе частично функцию конденсатора пара из бойлера. Полученная степень конденсации во многом определяет качество дистиллируемого спирта. В кубах для перегонки писко применяются разные типы колапаков с разными системами охлаждения. В некоторых случаях используется пассивная система охлаждения (теплообмен с окружающим воздухом), а в других — водяное охлаждение. В последние годы для охлаждения все чаще используются трубчатые конденсирующие устройства — они более эффективны и их легче чистить. Подогреватель — это резервуар той же емкости, что и бойлер; в него вмонтирована труба для подачи несконденсированных паров в колпак. В подогревателе осуществляется предварительный нагрев следующей партии вина, благодаря чему

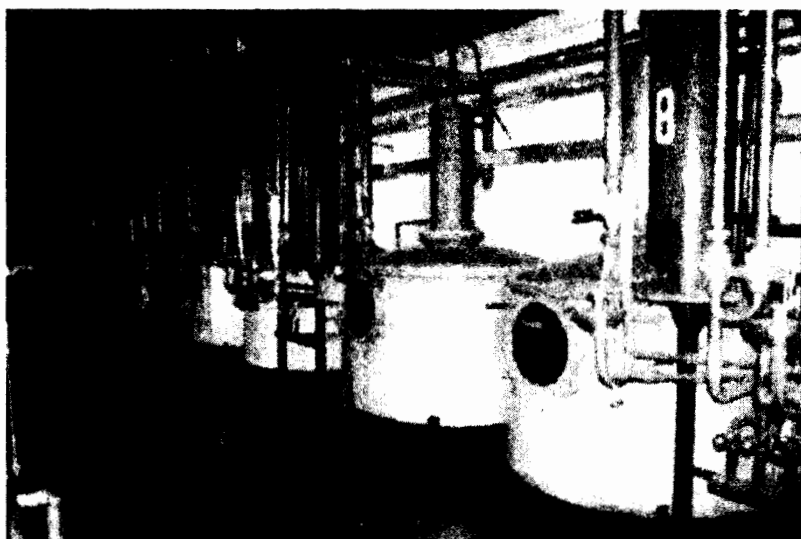


Рис. 15.8. Типичные перегонные кубы, распространенные в области производства писко

экономятся время и энергия. В конденсирующем устройстве весь пар при температуре ниже 15°C превращается в жидкость. Оно представляет собой змеевик или группы параллельных труб с водяным охлаждением.

Ректификационная колонна — это небольшая тарельчатая колонна с 6–8 тарелками, в которой происходит повышение крепости спирта. Эта колонна используется только на стадии дистилляции, и при производстве писко ее обычно применяют, если крепость спирта составляет 30 градусов. Такие колонны применяют на немногих предприятиях для экономии времени и энергии.

Способ дистилляции

Как мы уже отмечали выше, классический способ дистилляции при производстве писко является периодическим с использованием одной партии вина. При таком способе дистилляции три фазы в аламбике разделяются однопорционно, в результате чего получают головную фракцию («головной погон»), основную («сердце») и «хвостовой погон». Для получения писко используется «сердце», а две другие фракции («погоны») считаются «грязными», и в дальнейшем их смешивают и подвергают повторной дистилляции вместе с вином, благодаря чему в напиток возвращается этиловый спирт и другие необходимые соединения.

При стандартной технологии дистилляции писко следует учитывать следующие особенности [71, 79].

Головной погон проходит в течение первых 10–20 мин дистилляции.

Основная фракция («сердце») представляет собой пригодный к употреблению спиртной напиток. Для ее получения требуется сразу после прохождения головного погона вести медленную дистилляцию до достижения спиртом крепости 30° .

Хвостовой погон проходит после основной фракции до крепости 10° .

От этой стандартной технологии возможны отклонения в зависимости от состава вина и от степени его смешивания с «грязными» погонами. О внесении изменений в технологический процесс решение принимается после дегустации конечного продукта.

Сразу после дистилляции дистиллят еще не совсем годится к употреблению, так как содержащиеся в нем летучие соединения еще не гармонизированы — в этих целях дистиллят подвергают «созреванию» [70], которое проходит в бочках из древесины

южноамериканской вишни *Rauli* в течение 2–4 мес. Эта древесина идеальна для созревания писко, поскольку она достаточно пориста для необходимого насыщения дистиллята кислородом и обеспечивает тем самым возможность образования комплексных соединений, повышающих качество напитка. После созревания крепость напитка уменьшают путем разбавления его деминерализованной водой (во избежание образования мути). Крепость напитка зависит от его типа. Бутылочное писко может быть разной крепости: *Selection* — 30°, *Special* — 35°, *Reserved* — 40° (наиболее популярное) и *Great Pisco* — 43°.

Если в писко заметны частицы мути, то его очищают яичным альбумином, а затем фильтруют.

Химический состав писко

Состав писко частично регламентируется нормативными актами о «наименовании по происхождению», и хотя в основном предписания касаются возможности его употребления человеком, некоторые статьи направлены на предотвращение фальсификации. В этих нормативных документах предусмотрены необходимое содержание в писко тех или иных соединений по отдельности и их общее содержание (максимальное и минимальное, г/л), в частности:

Кислоты	1,50
Альдегиды	1,00
Метанол	1,50
Фурфурал	0,08

Напиток должен содержать не менее 3,0 г/л абс. спирта, а общее содержание сахара не должно превышать 5 г/л. Содержание сивушных масел (пропанола, изобутанола, 2- и 3-метил-1-бутанола) не регламентируется.

Содержание метанола во многом обусловлено степенью мацерации кожицы ягод. Когда винификация проводилась путем ферментативной мацерации, содержание метанола бывало больше 1 г/л (зачастую превышая допустимое значение), однако при повсеместном внедрении винификации без ферментативной мацерации концентрация метанола резко упала и составляет обычно 200–600 мг/л [56].

Что касается альдегидов, то после дистилляции их содержание составляет около одной трети от их содержания в вине, причем альдегиды в ходе дистилляции преобразуются в другие соединения (при использовании дистилляционной колонны их преобразуется больше) [79]. Альдегиды преимущественно входят в состав головных фракций, хотя образуются в ходе всего процесса дистилляции [70]. При ускорении дистилляции содержание альдегидов возрастает [28]. Основным альдегидом в писко является аце-т-альдегид, содержание которого может составлять до 80% всех альдегидов [59].

Кислоты дистиллируются в самом начале, и по ходу дистилляции их содержание возрастает — именно поэтому их считают компонентами хвостового погона, однако изомасляные и декановые кислоты дистиллируются в «сердце» дистиллята [79].

Сложные эфиры, хотя и дистиллируются в ходе всей дистилляции, относят к соединениям головного погона (головных фракций) [79]. Основным фактором, влияющим на содержание сложных эфиров, является их концентрация в вине, которая одновременно обуславливает и условия брожения. Летучие сложные эфиры способствуют усилению аромата, так как они привносят в напиток цветочный и фруктовый аромат [77]. Больше

всего в писко этилацетата — 52%, однако его присутствие имеет и негативный аспект, так как из-за него в напитке появляется запах уксуса [62].

При дистилляции писко сивушные масла входят в состав головных фракций, но при использовании дистилляционных колонн их содержание в «сердце» дистиллята возрастает [62, 79]. Между различными типами сивушных масел имеются различия во времени их дистилляции [79]. Для писко обычная концентрация сивушных масел составляет 1,8–3 г/л [58, 62].

Фурфурал образуется в основном при дистилляции вина с большим содержанием пентозов. Дистилляция фурфурала начинается в середине основной фракции и усиливается по мере перехода к хвостовому погопу [33, 79]. При изменении режима нагрева аламбика образование фурфурала уменьшается, и в настоящее время паровой нагрев обеспечивает равномерность нагрева без образования мест перегрева, в которых это соединение преимущественно образуется.

Что касается большого числа минорных соединений, то их содержание особо не регламентируется. Присутствие этих соединений зависит от ряда факторов, в том числе от сорта винограда, крепости и способа дистилляции.

В табл. 15.3 приведены данные о составе писко [57], отражающие большой диапазон колебаний, зависящих от области произрастания винограда и крепости напитка. Естественно, что у разных писко различные органолептические свойства, и отчасти эти различия минимизируются путем купажирования, принципы которого определяются дегустационными комиссиями отдельных предприятий.

Таблица 15.3

Концентрация в писко различных соединений

Соединения	Концентрация, мг/л абс. спирта		
	средняя	максимальная	минимальная
Ацетальдегид	26,1	93,7	6,5
Этилацетат	240,6	851,8	50,4
Диэтилацетат	43,0	200,0	0,0
Метанол	925,0	2231,1	117,1
1-пропанол	200,4	337,6	110,0
Изобутанол	416,0	586,6	287,4
3-метил-1-бутанол	1426,0	1833,7	812,6
2-метил-1-бутанол	343,0	535,4	213,8
Изоамилацетат	1,2	5,4	0,1
Этилгексаноат	1,1	3,2	0,3
1-гексанол	4,9	10,8	2,6
Цис-3-гексен-1-ол	0,8	2,4	0,0
Фурфуральдегид	3,5	8,4	1,1
Этилоктаноат	1,2	2,1	0,5
Бензальдегид	0,1	0,2	0,0
Диэтилсукцинат	14,9	38,0	0,6
Этилдеcanoат	1,1	2,9	0,2
Изоамиллактат	0,6	1,5	0,01
2-фенилэтилацетат	1,3	3,1	0,4
Бензиловый спирт	0,5	1,1	0,1
2-фенилэтанол	20,7	55,4	2,3
Этиллаурат	0,5	1,3	0,01
Линалоол	4,1	9,0	0,8
α-терпинеол	2,6	5,6	0,6

Окончание табл. 15.3

Соединения	Концентрация, мг/л абс. спирта		
	средняя	максимальная	минимальная
Цитронеллол	0,5	1,2	0,2
Нерол	0,2	0,4	0,2
Гераниол	1,7	3,4	0,5
Хотриенол	12,39	0,0	29,13

Необходимо отметить широкий спектр терпеновых соединений, придающих писко мускатный характер с разной интенсивностью аромата, что еще более подчеркивает необходимость стандартизации напитка путем купажирования.

В писко выделен ряд летучих соединений, существенным образом влияющих на его аромат, который обусловлен наличием соединений терпенов. Эти соединения поступают как из винограда, так и образуются в ходе спиртового брожения. Известно, что во многих случаях вкусо-ароматические соединения не только дополняют, но и зачастую ингибируют действие друг друга [57].

Мускатный аромат винограда определяется терпенами, дистиллируемыми в начале дистилляции. Дистилляция хотриенола и α -терпинеола осуществляется в основной фракции, что, вероятно, можно объяснить их образованием в ходе дистилляции при высокой температуре [57, 59, 79].

Общее содержание терпенов в писко колеблется от 14,2 до 20,5 мг/л абс. спирта [74].

Производство и потребление

В последние 20 лет производство писко существенно возросло, особенно в 1995 г. (табл. 15.4), после чего его производство начало снижаться, и в настоящее время между производством и потреблением достигнут определенный баланс.

Таблица 15.4

Объемы производства писко в Чили*

Год	Количество бутылок (0,665 л), тыс., крепость 30°	Объемы производства, тыс. л, в пересчете на абс. спирт
1975	12 151	2430
1980	21 047	4208
1985	27 155	5430
1990	45 389	9076
1995	70 165	14 033
1999	57 698	11 522

* По данным Министерства сельского хозяйства Чили.

Сегодня чилийские производители сталкиваются с перепроизводством писко (этому способствует и импорт других спиртных напитков). Особенно это стало заметным с 1995 г., когда объемы производства резко упали. К счастью, это падение удалось частично компенсировать экспортом.

Что касается потребления спиртных напитков в Чили, то, по данным Министерства сельского хозяйства, в пересчете на абс. спирт получается 4,41 л на душу населения в год, включая 0,76 л писко, которое занимает третье место (первое место у вина — 2,19 л, а второе у пива — 1,02 л).

Писко потребляют в основном в Чили (на его экспорт приходится лишь 1%), но скоро потребление за пределами Чили может возрасти, так как иностранные туристы с удовольствием его покупают (особенно *pisco sour*, подкисленный, изготовляемый с добавлением лимона и сахара).

Для проникновения на высококонкурентный международный рынок крепких спиртных напитков необходима более жесткая маркетинговая стратегия, требующая увеличения затрат на маркетинг (включая рекламу) и пиар.

Текила

Введение

Текила — уникальный спиртной напиток, традиции изготовления которого восходят еще к временам до колонизации Латинской Америки испанцами. Сырьем для производства текилы служит один из представителей семейства агав, а именно, *Agave tequilana* Weber var. *Azul*. Слово «текила» пришло из языка ацтеков — *tequitl* означает работа, должность, а *tlan* — место. В древних рукописях ацтеков упоминается Майауель, богиня плодородия, которая, превратившись в агаву, снабжала ацтеков всем необходимым для выживания. Как и у Венеры Эфесской (Илитии), для выкармливания своих четырехсот детей у нее было четыреста молочных желез. С другой стороны, по-гречески «агава» означает «благородный», «великолепный» (растение было впервые описано К. Линнеем в 1753 г.).

Несмотря на то что *Agave tequilana* произрастает не только на территории Мексики, производство текилы регламентируется мексиканским Комитетом по производству текилы (*Tequila Regulatory Council, CRT*), организованным в 1991 г. Его главными задачами являются контроль и сертификация предприятий, так как любая текила должна соответствовать мексиканским стандартам (*Norma Oficial Mexicana, NOM*), в которых регламентируются также регионы возделывания и применяемое оборудование. Согласно этим стандартам, допускается производство только двух типов текилы: «100%-ная текила из агавы» и просто текилы. Для последней допускается добавление в ходе брожения до 49% иных сбраживаемых сахаров. Существует три вида текилы: *Blanco* (белая), *Reposado* («отдохнувшая») и *Anejo* (выдержанная), которые могут быть как полностью на основе агавы, так и купажируемыми.

Производство, потребление и экспорт текилы для Мексики имеют огромное значение не только с экономической, но и с культурной точки зрения. Производство текилы в Мексике с 1988 по 1998 г. возросло с 73,6 до 169,8 млн л (рис. 15.9). В 1998 г. свыше 50% общего количества произведенной текилы было экспортировано более чем в 80 стран. Основным экспортером текилы являются США (66%), Нидерланды, Великобритания, Бельгия, Япония, Бразилия, Чили и Франция [5]. На европейском рынке текила — продукт относительно новый, хотя в 1998 г. его продажи в странах ЕС составили около 1,4 млн л [34].

Общепризнано, что текила — это «визитная карточка» Мексики.

К другими мексиканским спиртным напиткам, менее известным за рубежом, относятся мецкаль (*Agave angustifolia*, *A. potatorum* и *A. karwinski*), пульке (*A. salmiana*, *A. atrovirens* и *A. mapisaga*), сотоль (*Agave spp.*) и баканора (*Agave spp.*) [24, 80], которые также изготавливаются из агавы, но других ее разновидностей. Многие считают, что скоро и они выйдут на международный рынок.

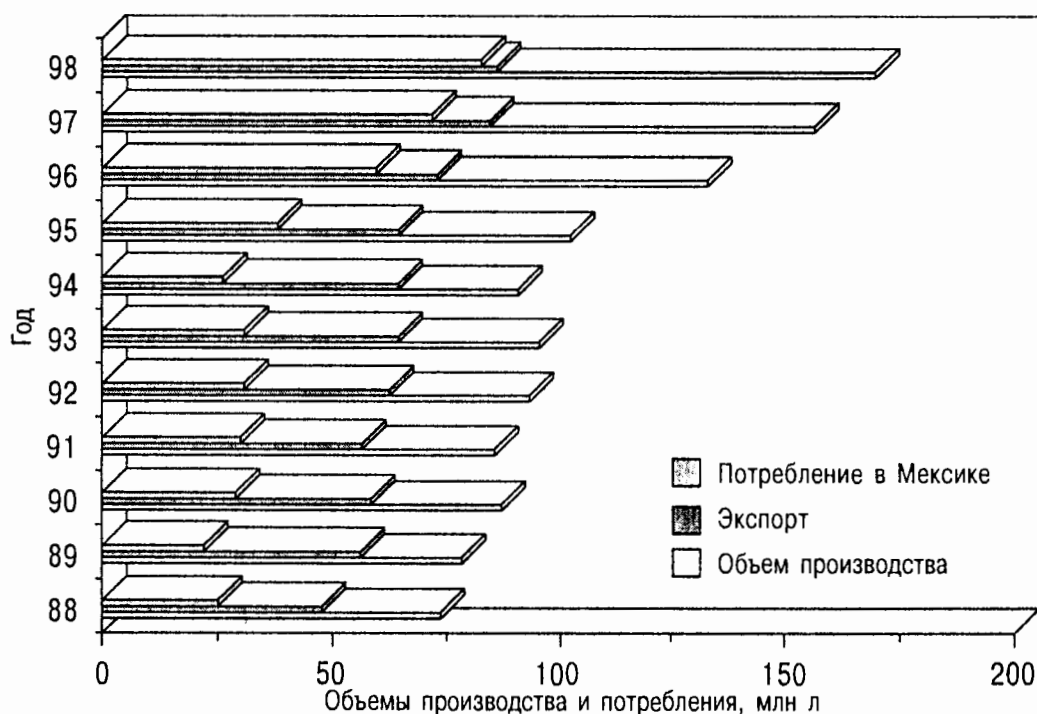


Рис. 15.9. Производство и потребление текилы

Сырье

Согласно мексиканским стандартам, для производства текилы можно использовать только *Agave tequilana* Weber var. *Azul* (голубая разновидность «текильной агавы»). Регламентируется и состав текилы (содержание каждой группы соединений не должно выходить за пределы, указанные в табл. 15.5).

Таблица 15.5

Состав различных видов текилы. По [80]

Содержание	<i>Blanco</i>		<i>Reposado</i>		<i>Anejo</i>	
	Не менее	Не более	Не менее	Не более	Не менее	Не более
Спирта при 20 °С	38	55	38	55	38	55
Сухого экстракта, г/л	0	0,2	0	5	0	5
Высших спиртов	20	400	20	400	20	400
Метанола	30	300	30	300	30	300
Альдегидов	0	40	0	40	0	40
Сложных эфиров	2	270	2	360	2	360
Фурфурала	0	1	0	1	0	1

Возделывание *Agave tequilana* ограничено пятью географическими регионами Мексики (Халиско, Гуанахуато, Найярит, Мичоакан и Тамаулипас). Растения агавы для производства текилы должны быть 7–9-летними — именно в этом возрасте в них накапливается достаточное количество сбраживаемых углеводов.

Как и у многих других растений семейства агавовых, в верхней шишкообразной части *A. tequilana* содержится много углеводов, особенно инулина (табл. 15.6). Инулин — это олигосахарид, относящийся к группе полимеров глюкозы, в котором β(1–2)-фруктофуранозил связан с конечным звеном глюкозы. Точное значение степени полимеризации инулина в агаве неизвестно, однако на основании исследований

методом ядерно-магнитного резонанса было высказано предположение, что в инулине должно содержаться по меньшей мере двадцать звеньев фруктозы. Степень полимеризации инулина обычно не превышает 30–35 звеньев. *Agave tequilana* известна как растение с обменом веществ по пути САМ-метаболизма (очитковой кислоты).

Таблица 15.6

Химический состав *Agave tequilana*. По [75]

Компонент	Сорт Azul	Сорт Azul 2
Вода	62,00	60,00
Белок	0,02	0,02
Растительные волокна	11,80	11,00
Инулин	20,01	24,00
Редуцирующие сахара	1,03	1,50
Зольность	2,50	2,70
pH	5,5	4,5

Как уже отмечалось выше, существуют два типа текилы — 100% *Agave* (так она может называться только в том случае, если в качестве источника углеводов была использована *Agave tequilana*) и просто текила, в которой должно содержаться не менее 51% *A. tequilana*, — остальные 49% сбраживаемых углеводов могут поступать из любого другого источника сахаров (сахарного тростника, мелассы, кукурузы и т. п.).

Производство текилы

Сбор урожая, тепловая обработка и затирание

Производство текилы начинается со сбора растения *Agave tequilana* — сбор агавы называют в Чили «хима» (*Jima*). Собирают 7–9-летнюю агаву [26] — считается, что к этому возрасту агавы созревает настолько, что в ней содержится оптимальное количество инулина. При этом «шишки» агавы весят 20–60 кг. Их свозят на перегонные заводы, разрубая пополам и подвергают тепловой обработке в кирпичных печах в течение 36 ч при температуре около 100 °С. Выделяющийся сок агавы собирают и направляют в бродильный чан. Спустя 36 ч печи охлаждают, агаву вынимают, загружают в заторный аппарат и прессуют, собирая оставшийся сок, который затем смешивают с первой партией сока из печей. Если требуется получить текилу «100% *Agave*», сразу же начинают сбраживание. Если же текилу купажируют, в бродильный чан добавляют до 49% других сбраживаемых сахаров.

Были проведены исследования стадии тепловой обработки в целях контроля типа и количества продуцируемых соединений. Образцы экссудата сока агавы анализировались с помощью газовой хроматографии и масс-спектрометрии, и были выявлены среди прочих 5-гидроксиметилфурфурал (5-ГМФ), метил-2-фууроат, фурфуриловый спирт, 2(5H)-фуранон, 5-ацетоксиметил-2-фурфурал, 3,5-дигидрокси-2-метил-4(H)-пиран-4-он и 2,3-дигидро-3,5-дигидрокси-6-метил-4(H)-пиран-4-он. Большая их часть образуется в процессе реакции Майяра [55]. К другим соединениям, образующимся в этом экссудате не в результате реакции Майяра, относятся жирные кислоты (C_2-C_{18}), альдегиды, спирты, отдельные терпены и ванилин. Кинетика некоторых соединений, образующихся при

тепловой обработке в результате реакции Майяра, свидетельствует о существенном увеличении их содержания во всех исследуемых образцах в период 16–20 ч тепловой обработки с последующим резким падением содержания (включая 5-ГМФ, наиболее представительный из продуктов реакции Майяра) [55].

Брожение

Танки брожения изготавливают из нержавеющей стали, способной противостоять кислотности сока агавы, рН которого может быть порядка 4,0. Обычно танки брожения имеют объем 12–50 тыс. л. Для производства текилы «100% *Agave*» сусло должно иметь плотность 4–5° Брикса, а для купажированной текилы — 10–12° Брикса. При наличии в сусле всех необходимых питательных веществ (в частности, минеральных солей и азотистых соединений) температура брожения составляет 30–42 °С и оно ведется в полуанаэробных условиях [6]. Как правило, в сусло вносят особый штамм дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* в количестве, необходимом для достижения концентрации дрожжевых клеток в 10^7 – 10^8 клеток/мл. Разные предприятия применяют различные штаммы дрожжей, однако во избежание различий в свойствах текилы, производимой на разных предприятиях, на большинстве из них используются дрожжи, снятые в ходе естественного брожения сока агавы. Некоторые производители вообще предпочитают избегать внесения дрожжей, используя лишь естественное брожение, однако из-за многообразия микроорганизмов в соке агавы вкусо-ароматические характеристики текилы могут в этом случае оказаться нестабильными.

Продолжительность брожения зависит от используемого штамма дрожжей и составляет 1–3 дня, тогда как при естественном брожении оно может длиться до 10 дней. Перед прекращением брожения следует учитывать и другие параметры, в частности концентрацию спирта. Например, для получения текилы «100% *Agave*» концентрация спирта на этой стадии должно составлять 6%, а для купажированной текилы — не менее 4,5%.

Дистилляция

На предприятиях по производству текилы системы дистилляции включают перегонные кубы и ректификационные колонны. Чаще всего применяют систему из двух последовательно установленных медных перегонных кубов. Как и в производстве других спиртных напитков, медь препятствует попаданию в готовый продукт некоторых нежелательных вкусо-ароматических соединений.

В задачу первого перегонного куба, называемого *ordinario*, входит удаление твердых частиц, дрожжей, белков и минеральных солей. Пар в нем используется как теплоноситель для дистилляции отработанного сусла до достижения концентрации спирта в дистилляте в 25–30%. В головных погонах (фракциях) присутствуют в основном такие летучие соединения, как альдегиды, метанол, изопропанол и этилацетат. В хвостовых же погонах (фракциях) присутствуют амиловый и изоамиловый спирты, некоторые сложные эфиры, фурфурал и уксусная кислота, которые могут придавать текиле нежелательные вкусо-ароматические свойства.

Второй перегонный куб предназначен для дистилляции продукта, прошедшего *ordinario*, и доведения концентрации спирта до 55%. На этой стадии продукт называют *Tequila Ordinario*, и он может поступать в продажу таким как есть. При

розливе в бутылки, однако, текилу разбавляют деминерализованной водой, снижая концентрацию спирта до 30–42°; такую текилу называют *Tequila Blanco* («Белая текила») [6].

Созревание (выдержка)

Созревание (выдержку) «Белой текилы» можно проводить двумя разными способами, получая или *Tequila Reposado*, или *Tequila Anejo* (см. выше). Согласно мексиканским стандартам, первая должна выдерживаться в бочках из белого дуба емкостью 200 л или в более крупных деревянных бочках, называемых «пипонес» (*pipones*), в течение 3–6 мес. *Tequila Anejo* должна выдерживаться только в бочонках из белого дуба не менее года [26].

В зависимости от типа бочки и продолжительности выдержки текилы, как и другие спиртные напитки, может приобретать ярко выраженные вкусо-ароматические свойства.

Химия вкуса и аромата

Работ, посвященных тем или иным аспектам производства текилы и ее вкусо-ароматическим свойствам, очень мало. Первая публикация о составе текилы относится к 1969 г. [60], в которой приведен перечень основных летучих соединений в 15 пробах текилы и 8 пробах мецкала (похожего мексиканского спиртного напитка). В работе [46] дан список 25 минорных летучих соединений, выявленных в некоторых видах текилы с помощью газовой хроматографии.

В 1996 г. появилась довольно содержательная работа [7] о характеристиках ароматобразующих соединений текилы, полученных инструментальными и органолептическими методами. В ней приводятся сведения о более чем 175 соединениях, присутствующих в трех различных типах текилы. Среди этих соединений преобладают сложные эфиры (47), спирты (22), ацетали (24), терпены (25), фураны (14), но присутствуют и другие группы соединений – кислоты (11), альдегиды (8), кетоны (12), фенолы (8) и серосодержащие соединения (3). Весьма вероятно, что большинство сложных эфиров, выявленных в ходе этого исследования, продуцируется в результате метаболизма дрожжей или при выдержке в результате реакции жирных кислот с этиловым спиртом. Большинство спиртов образуется во время брожения, а терпеновые соединения, по мнению авторов, переходят из агавы. В ходе тепловой обработки (см. выше) образуется большое число других соединений. Что касается количественных характеристик, то преобладающими летучими соединениями являются 2- и 3-метилбутанол (491 ppm), 1-пропанол (232 ppm), 2-метилпропанол (228 ppm) и этилацетат (176 ppm), причем 60 соединений были отнесены к одорантам [7]. Некоторые свойства наиболее «мощных» летучих соединений приведены в табл. 15.7.

Таблица 15.7

Некоторые свойства ароматических соединений, присутствующих в текиле. По [7]

<i>KI</i> *	<i>DF</i> **	Характеристика аромата	Соединение
1179	12800	Фруктовый, древесно-винный	β -дамасценон
>1800***	12800	Сладкий, сливочный	ванилин
249	6400	Сладкий, какао, шоколадный	изовалериановый альдегид
581	6400	Сладкий, фруктовый, сивушный	изоамиловый спирт
1280	6400	Цветочный	2-фенилэтиловый спирт
1225	3200	Дымный, фенольный	Не установлено
1629	3200	Сухой, древесный	Декановая кислота + этилгексадека-9-ноат
1568	1600	Теплый, пряный, карри	Тимол + неизвестное соединение
>1800	1600	Древесный	Не установлено

* *KI* — показатели Ковача (*Kovats*); ** *DF* — коэффициент разведения; *** больше, чем последовательность этиловых эфиров, применяемая для определения *KI*.

Авторы работы [7] попытались искусственно воссоздать аромат текилы, смешав наиболее «мощные» одоранты, но их попытка оказалась безуспешной.

В другой работе, посвященной изучению аромата текилы [53], в текиле *Blanco*, *Reposado* и *Anejo* было выявлено соответственно 163, 175 и 198 летучих соединений. Большинство из них являлось спиртами, сложными эфирами, кислотами и фуранами; присутствовали также терпены и азотистые соединения, а также ряд других, четыре из которых химически охарактеризовать не удалось.

Наиболее «мощные» одоранты в текиле *Blanco*, *Reposado* и *Anejo* представлены в табл. 15.8 [54], а характерная аромо- и хроматограмма пробы текилы — на рис. 15.10.

Таблица 15.8

Некоторые ароматические соединения текилы. По [53].

<i>KI</i> *	Характерный аромат	Соединение
1092	Тепаче, индейского крепкого напитка	Не установлено
1101	Текилы	Не установлено
1223	Сладкий	2/3-метилбутанол
1275	Цветочный	Фенилэтилацетат
1567	Сладкий, цветочный	Линалоол
1887	Древесный, фруктовый	Фенилэтиловый спирт
2248	Сливочный	Декановая кислота
2277	Теплый, фенольный	Не установлено
2538	Текилы	Не установлено
2552	Очень сладкий	Ванилин

* Показатели Ковача (*Kovats*) в колонне *HP-FFAP*.

Следует упомянуть, что основные различия в аромате у этих видов текилы носят скорее количественный, чем качественный, характер. В целом в текиле *Reposado* и *Anejo* содержатся более летучие соединения, чем в текиле, которая не подвергалась выдержке. Тем не менее многие одоранты присутствуют во всех исследованных образцах.

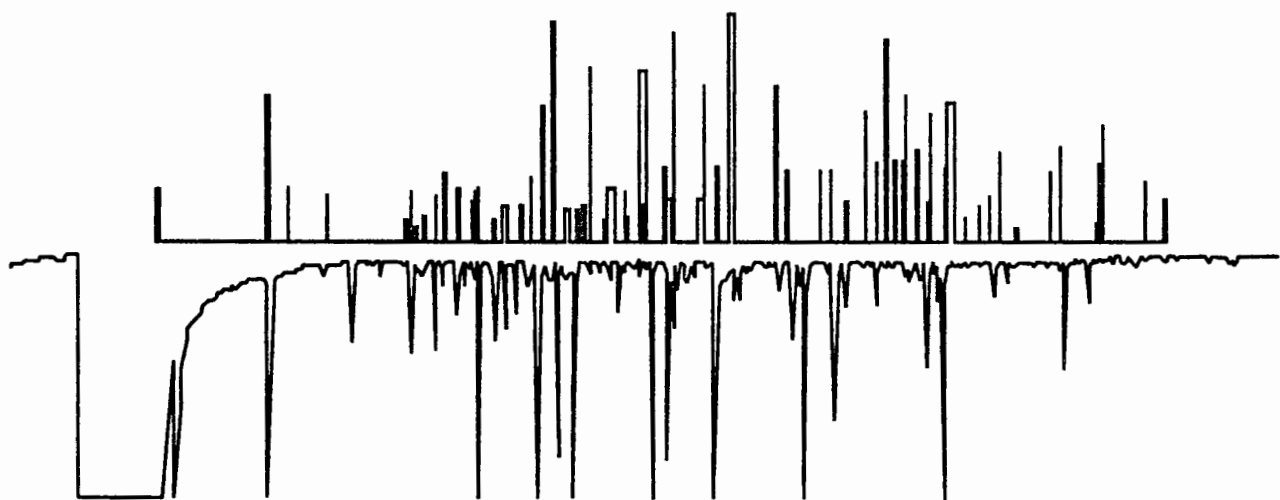


Рис. 15.10. Аромо- и хроматограммы экстракта *Tequila Blanco*, полученные путем GC-O (аромаграмма) и GC-FID (хроматограмма)

Несмотря на то что в разных видах текилы присутствуют сходные ароматические соединения, понятно, что наиболее «мощные» в каждом из видов текилы различаются не только по своему содержанию, но и по интенсивности. Так, например, три наиболее активных ароматобразующих соединения присутствуют после последнего разведения в текиле *Blanco*. С другой стороны, в текиле *Reposado* содержатся шесть «мощных» ароматических соединений, а в текиле *Anejo* — лишь два. Следовательно, можно сделать вывод, что у текилы *Reposado* более сложный букет, чем у других двух сортов, и это не зависит от продолжительности созревания — *Reposado* обычно созревает два месяца, а *Anejo* — не менее шести.

Следует упомянуть, что три наиболее «мощных» ароматических соединения текилы *Blanco* присутствуют и среди шести наиболее «мощных» одорантов текилы *Reposado*, однако в *Anejo* обнаружено лишь одно общее с *Reposado* соединение.

Хроматограммы этих трех видов текилы показаны на рис. 15.11. Из них видно, что у *Reposado* и *Anejo* структура аромата сложнее, чем у *Blanco*, причем это наверняка связано с их выдержкой [54].

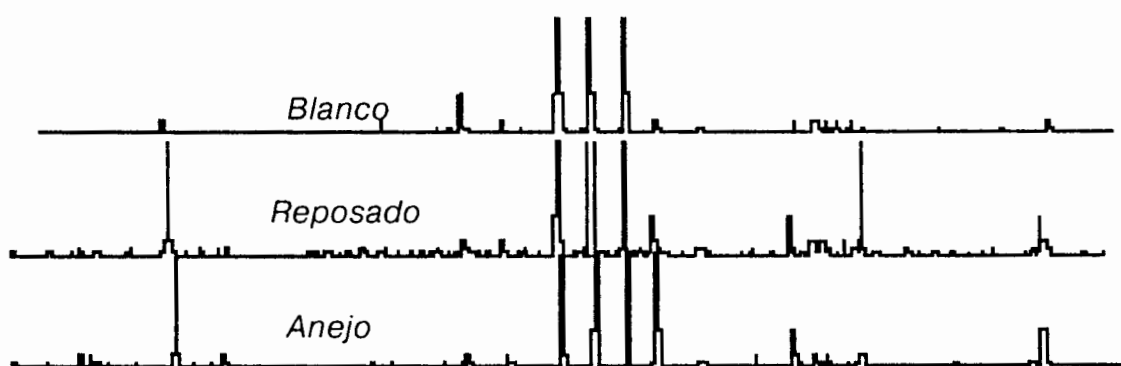


Рис. 15.11. Хроматограммы текилы *Blanco*, *Reposado* и *Anejo*

И наконец, в табл. 15.9 приведен список наиболее «мощных» ароматических соединений, выявленных в этих трех видах текилы с помощью газовой хроматографии. Из нее видно, что большинство соединений присутствует во всех трех видах, однако у текилы *Anejo* аромат самый сложный.

Таблица 15.9

Наиболее «мощные» ароматические соединения, присутствующие во всех видах текилы. По [53]

KI*	Соединение	Характерный аромат	Значение <i>Charm</i>		
			<i>Blanco</i>	<i>Reposado</i>	<i>Anejo</i>
1030	Не установлено	Растворителя	748	845	2842
1200	Бутанол-3-метил	Спиртово-винный	2407	2065	6515
1659	Декановая кислота EE	Маслянистый	267	400	357
1809	Фенилэтилацетат	Тепаче, цветочный	1564	2415	3035
1862	Не установлено	Лекарственный	880	1501	2221
1906	Фенилэтиловый спирт	Сладкий, цветочный	6083	4560	7771
1953	Не установлено	«Пластмассовый»	—	1644	16956
2166	Евгенол	Лекарственный, сладкий	941	1498	2403
2201	Терпеноид	Куриного мяса	1259	2241	4733
2266	Декановая кислота	Маслянистый	—	411	2102
2555	Ванилин	Ванильный, сладкий	1959	3641	5510

* Показатели Ковача (*Kovats*).

Литература

1. Agosin, E., Belancic, A., Bordeu, E., Ibacache, A., Bayonove, C. and Boursiquot, J. (1995). Potencial aromático de variedades moscatelizadas de *Vitis vinifera*. Aconex 48, 1924.
2. Agosin, E., Belancic, A., Bordeu, E., Ibacache, A. and Bayonove, C. (1994). Caracterización de las principales variedades Moscatel del Norte de Chile. In VI Congreso Latinoamericano de Viticultura y Enología. Asoc. Nac. Ing. Agr. 2. Enólogos y Pontificia Universidad Católica de Chile. Santiago, Chile, 62.
3. Alcalde, A. (1989). Cultivares Vitícolas Argentinas. INTA, Mendoza, Argentina. Editorial Inca, 133.
4. Almeida, J.R., Valsechi, O., Novaes, R.F. (1947). Envelhecimento das aguardentes. Anais da Escola Superior de Agricultura «Luiz de Queiroz», Piracicaba – SP, 4, 11–83.
5. Altesor, V. (1996). Qué hay detrás del tequila? Revista Quo, 112–117.
6. Alvarez, J. (1996). Gusta usted un tequila? Información Científica y Tecnológica, 18, 44–51.
7. Benn S. M., Peppard T. L. (1996). Characterization of tequila flavor by instrumental and sensory analysis. Journal of Agricultural and Food Chemistry 44, 557–566.
8. Bettin, S.M., Cervoni, J.L., Lima Neto, B.S., Franco, D.W. (1999). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbon in sugar cane spirit by HPLC. II Brazilian Meeting on the Chemistry of Food and Beverages. Araraquara - SP, 1–3 December 1999, 15.
9. Bettin, S.M. (2001). Da presença e quantificação de cetonas, compostos fenólicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em aguardente de cana. São Carlos - SP. 124 p. (Tese Doutorado). Instituto de Química de São Carlos – USP.
10. Bizelli, L.C. (2000). Influência da condução da dupla destilação nas características físico-químicas e sensoriais da aguardente de cana. Piracicaba - SP. 61 p. (Dissertação de Mestrado). Escola Superior de Agricultura «Luiz de Queiroz» – USP.
11. Bordeu, E., Pszczółkowski, Ph. (1982). Elaboración del Pisco. El Campesino abril, 38–47.
12. Bordeu, E., Agosin, E., Ibacache, A., Bayonove, C. (1994). Manejo agronómico de parronales de uva Moscatel para estudios de potencial aromático. In VI Congreso Latinoamericano de Viticultura y Enología. Asoc. Nac. Ing. Agr. Enólogos y Pontificia Universidad Católica de Chile. Santiago, Chile, 63.

ФИЛЬТРОВАНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПИВА

Г. Дж. Фриман, М. Т. Мак-Кечни
(*G. J. Freeman, M. T. McKechnie*)

Стабильность пива

В пивоварении существует явная тенденция к централизации — производство все более сосредоточивается в небольшом числе крупных пивоваренных предприятий, и тем самым сокращаются производственные затраты. Эта тенденция, однако, требует расширения дистрибьюторской сети, и соответствующее увеличение интервала между производством продукции и ее потреблением заставляет пивоваренные компании производить пиво со все большими сроками годности. Ниже мы попытаемся в общих чертах обрисовать основные производственные операции, направленные на обеспечение стабильности пива для последующего розлива, и рассмотрим весь путь пива от танка брожения до резервуара для осветления пива. Основная часть этой главы посвящена вопросам крупномасштабного производства пива, но мы коснемся и некоторых аспектов выпуска бочкового эля. Хотя особенностей производства других спиртных напитков мы особо затрагивать не будем, отметим лишь некоторые сходные черты в изготовлении пива и сидра.

Стабильность какого-либо спиртосодержащего напитка делится на три аспекта: микробиологическую стабильность, коллоидную стабильность и стабильность вкусоароматических свойств.

Микробиологическая и коллоидная стабильность может достигаться применением принципов *GMP* (правильных методов производства) и соответствующей стабилизации продукта при подготовке его к розливу. Повсеместное использование оборудования из нержавеющей стали и полностью автоматизированных систем *CIP* (безразборной мойки) самым благоприятным образом сказывается на стабильности получаемого продукта. В случае пива большая часть предшествующих муты продуцируется ячменным солодом. В процессе производства существуют разные возможности удаления частиц муты еще до окончательного осветления, и эти возможности следует использовать. Во избежание чрезмерного повышения давления, температуры, пенообразования, изменения усилий сдвига и т. д., а также высвобождения нежелательных ароматических соединений для обеспечения качества продукта и его стабильности требуется внимательная работа с дрожжами.

В современном пивоварении наиболее распространены последовательное холодное фильтрование и пастеризация всей продукции. Значительная часть взвешенных сухих веществ в ходе холодного «отдыха» оседает на дно, и эти «донные отложения» откачиваются и обрабатываются отдельно. Фильтрование в потоке чаще всего осуществляется кизельгуровыми фильтрами. Пастеризацию можно проводить на встроенном в линию

устройстве мгновенной пастеризации или (небольшими партиями) в туннельных пастеризаторах. Другой способ достижения микробиологической стабильности — это мембранное фильтрование. Стерильности можно также добиться фильтрованием через мелкопористые пластинчатые фильтры. Эту операцию зачастую проводят после фильтрования в потоке для осветления продукта и повышения его коллоидной стабильности. Удаление сухих веществ можно облегчить с помощью центрифуг, снижающих нагрузку на кизельгуровые фильтры.

Для обеспечения длительного срока хранения (более 3 мес.) рекомендуется применять стабилизирующие вещества, снижающие содержание в пиве потенциальных замутнителей.

Применение упомянутых выше способов обеспечивает такую микробиологическую и коллоидную стабильность, что они редко сказываются на сроках хранения. Срок годности пива определяется ухудшением его вкусо-ароматических свойств, в частности образованием побочных привкусов — «картонного» или «черносмородинового», тогда как желательные ароматические ноты ослабевают. Эти эффекты обусловлены протекающими в напитке сложными химическими реакциями (зачастую с участием кислорода).

Значение кислорода

В настоящее время общепризнано, что для продления срока годности пива необходимо из процесса пивоварения исключить кислород. Традиционные методы производства сусла из солода (сусло — это раствор сахаров и питательных веществ, подвергающийся брожению для приготовления пива) не учитывали захват суслом кислорода, но поглощение горячим суслом кислорода во время его подготовки может вызвать ухудшение вкусо-ароматических свойств конечного продукта [8]. Кислород намеренно используется лишь в процессах солодоращения и брожения.

После брожения кислород из пива необходимо удалять. Доступ кислорода предотвращается путем продувки пива вырабатываемым углекислым газом. В кондиционирующих танках всегда должно быть положительное давление (даже если углекислый газ добавляется в потоке), в связи с чем можно использовать поглотители кислорода.

Из-за низкого значения рН пива (обычно 4,0) содержания спирта и присутствия хмеля [67] в пиве могут размножаться лишь некоторые виды микроорганизмов, причем непатогенные. Содержание контаминирующих микроорганизмов, например диких дрожжей и грамположительных бактерий *Pediacoccus damnosus*, можно минимизировать путем использования свежих заквасочных культур примерно через каждые десять циклов брожения и кислотной промывки дрожжи [66]. К другой группе грамположительных бактерий, способных испортить пиво, относятся молочнокислые бактерии типа *Lactobacillus brevis*. Им обычно требуется источник углеводов и аминокислот, а кислород не нужен. В присутствии кислорода такой продукт существенно подвержен контаминации уксуснокислыми бактериями — *Acetobacter* и *Acetomonas*. Минимизация присутствия кислорода после брожения предотвращает развитие молочнокислых бактерий, которые тем не менее могут угрожать стабильности традиционного бочкового эля и в линиях продажи пива в розлив. Другие микроорганизмы-контаминанты (например, *Zymomonas mobilis*, *Pectinatus* и *Bacillus*) встречаются гораздо реже.

Образование мути небиологической природы связано обычно с последовательностью рекаций белков и полифенолов, хотя иногда такая муть включает и другие вещества — крахмал, оксалат кальция или β -глюканы. Кислород стимулирует образование мути, способствуя взаимодействию белков и полифенолов.

Было показано, что кислород играет ключевую роль в ухудшении вкусо-ароматических свойств пива. При окислении ненасыщенных жирных кислот сушла образуются вещества-предшественники (прекурсоры) карбонильных соединений, в частности транс-2-ноненаль, придающее пиву тухлый запах. Вопрос о том, являются ли катализаторами этого окисления ферменты (например, липоксигеназа) или оно имеет неферментативный характер и катализируется присутствием ионов меди или железа, остается дискуссионным. Очень важно минимизировать содержание в пиве растворенного кислорода при розливе и упаковке. Подробнее о влиянии кислорода на процесс производства пива см. [2].

На современном пивоваренном предприятии без особого труда достигают содержания кислорода в упакованном продукте менее 0,2 мг/л. Иногда применяются и антиоксиданты — аскорбиновая кислота или двуокись серы [41].

Кондиционирование (стабилизация) холодом

После завершения брожения для улучшения вкусо-ароматических свойств пиво подвергается созреванию с последующей стабилизацией. Эти три стадии производства не всегда разделены. Формирование вкуса и аромата происходит уже при окончании брожения, и в некоторых системах созревание пива и холодная коллоидная стабилизация проводятся одновременно. Например, традиционное дображивание может проводиться в течение 3–6 недель при 4–6 °С. В другом случае процесс созревания может длиться несколько дней при 2 °С. В Великобритании большинство видов лагерного пива проходит в течение нескольких дней этап созревания вкуса и аромата, известный как «теплое кондиционирование», при 10–16 °С, а затем они стабилизируются путем «холодного кондиционирования» при –1 °С.

Большинство видов пива подвергается холодному кондиционированию в цилиндрических танках (ЦКТ) (рис. 16.1), в которых снижение температуры регулируется с помощью рубашек охлаждения. Охлаждение производится хладагентом, например этиленгликолем. Обычно одна охлаждающая рубашка находится на конической части танка, и другая (или две рубашки) — на цилиндрической части. Первая стадия охлаждения проводится в основном с помощью верхних рубашек, а температурный контроль осуществляется с помощью датчиков, расположенных ниже, ближе ко дну танка, так как более холодное пиво опускается вниз. Поскольку максимальная плотность пива отмечается примерно при 4 °С (как и у воды), при такой температуре система охлаждения реверсируется, и охлаждение осуществляется в основном в нижней части танка, а контроль температуры во избежание достижения температуры замораживания ведется датчиками, расположенными выше.

С учетом производственного графика предприятия типичная стадия холодного кондиционирования может занимать одну неделю, и для пивовара этот период наиболее важен относительно достижения пивом максимальной стабильности.

Основная цель холодного кондиционирования — повышение коллоидной стабильности пива в упаковке. Осажденные в конической части ЦКТ сухие вещества (в основном

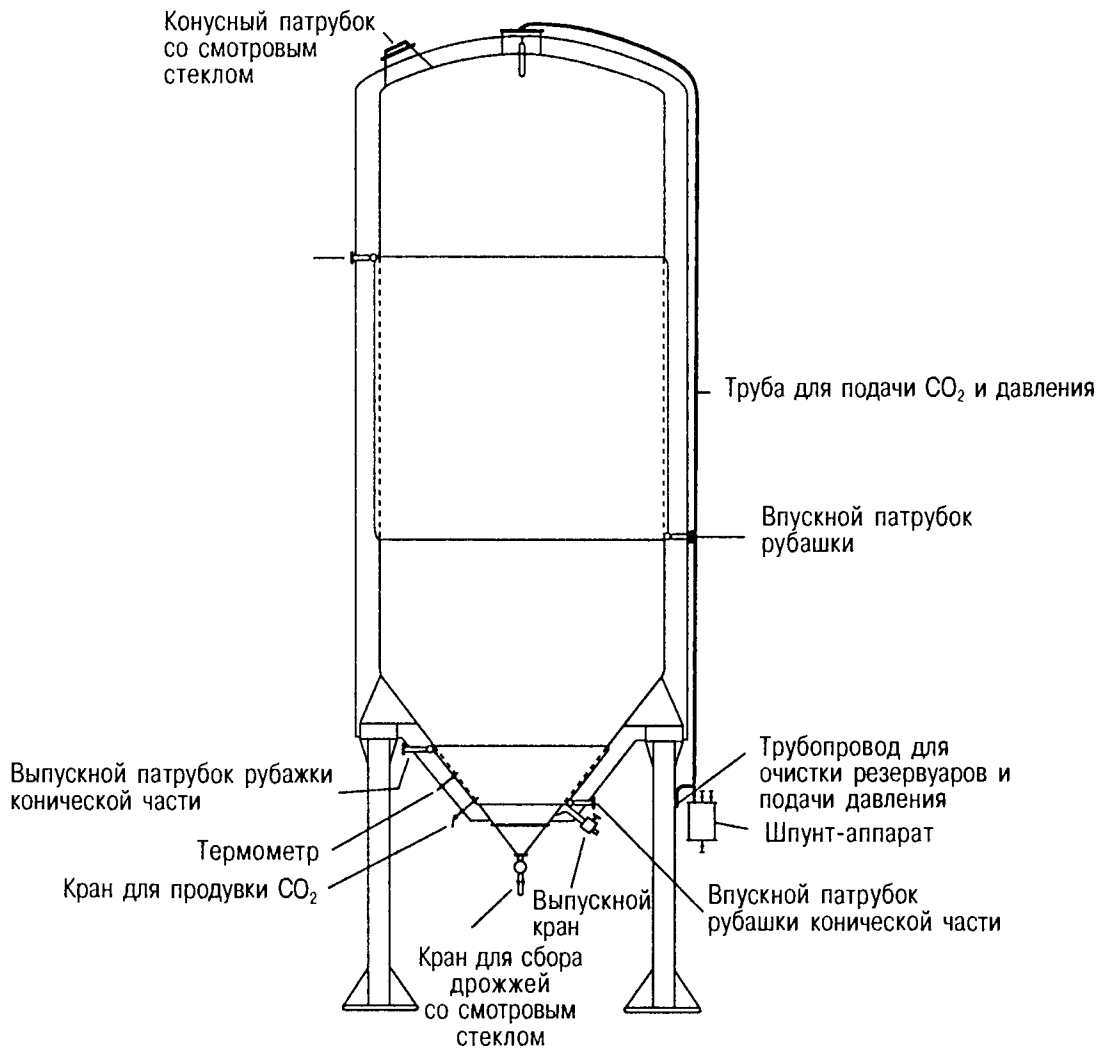


Рис. 16.1. ЦКТ для холодного хранения пива

дрожжи) следует удалить и обрабатывать отдельно. Наиболее значительным стабилизирующим эффектом является образование так называемой холодной мути. Полифенольные и белковые соединения связываются посредством водородной связи, и образующиеся соединения известны как «холодная муть», поскольку при повышении температуры они расщепляются. Если их не удалить из продукта, то они могут образовать более теплостойкую «постоянную муть», заместив водородные связи более стойкими ковалентными. Поэтому частицы мути сознательно формируют при холодном кондиционировании, чтобы затем удалить их путем тонкого фильтрования (по размеру они не превышают 3 мкм).

Традиционное фильтрование с помощью фильтрующих перегородок

Фильтрование пива — одна из основных стадий пивоварения. Она необходима для обеспечения прозрачности пива и его коллоидной стабильности. Фильтрование должно значительно снизить содержание микроорганизмов-контаминантов, поступающих в пастеризатор, поскольку для их удаления тепловая обработка должна использоваться очень

осторожно во избежание ухудшения вкуса и аромата. При использовании стерильного фильтрования фильтрование в потоке должно обеспечивать высокую степень прозрачности, так как в большинстве систем стерильного фильтрования грязеудерживающие возможности довольно ограничены.

Связанные с этим сложности усугубляются свойствами нефильтрованного («зеленого») пива. Низкая температура ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$), а также наличие растворенных сухих веществ и спирта обуславливают довольно высокую вязкость пива (не менее $2\text{ мПа}\cdot\text{с}$). Еще большее значение имеет природа взвешенных сухих веществ. Их содержание в короткие периоды опорожнения танков может быть очень высоким — до $0,2\%$ об. и выше. Содержание сухих веществ можно уменьшить путем применения осветлителей, мелких ЦКТ для кондиционирования или дрожжей с повышенной флокулирующей способностью. Практически все осаждаемые сухие вещества уплотняются и образуют на фильтре фильтровальный слой («пирог»), непроницаемый для пива, в связи с чем непосредственное фильтрование через тканевый фильтр оказывается неэффективным. И наконец, пиво по сравнению с другими напитками вызывает гораздо больше проблем с фильтрованием из-за присутствующих в нем частиц «холодной мути», которые очень подвержены уплотнению и зачастую полностью забивают внутренние слои фильтра. Объемная доля этих сухих веществ в нефильтрованном пиве редко превышает $0,015\%$, а типичное их распределение в нем (по счетчику Коултера) приведено на рис. 16.2 [46]. Фильтрование может осложняться также коллоидными веществами типа β -глюкановых гелей [51].

Объемная доля в отдельных диапазонах размеров, мкл/л

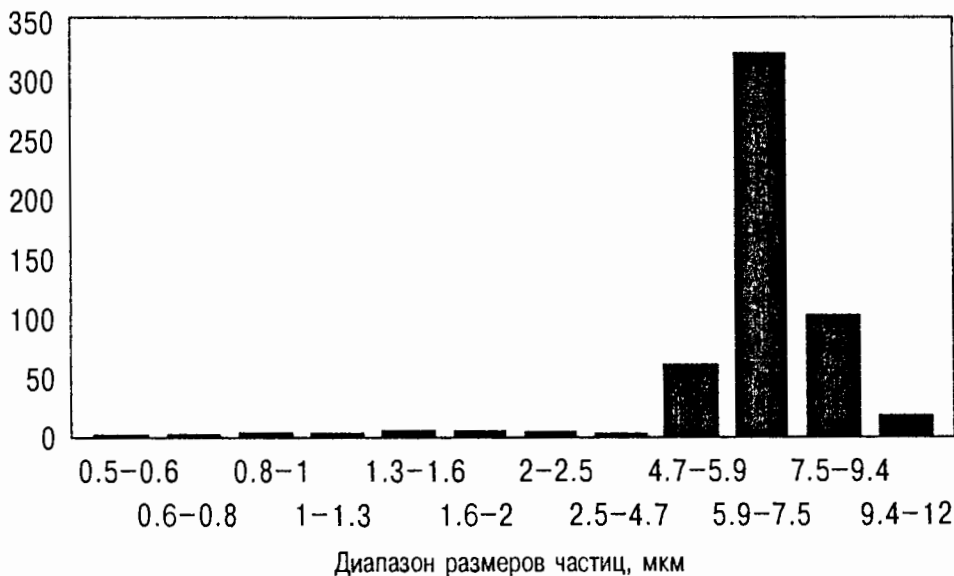


Рис. 16.2. Типичное распределение сухих веществ в нефильтрованном пиве по размеру (данные по счетчику Коултера). По [46]

Проблема непроницаемых осадочных слоев на фильтре в настоящее время на пивоваренных заводах решается применением вспомогательных фильтрующих материалов, которые в пастообразном виде формируют несдавливаемые высокопористые фильтрующие слои, создавая тем самым условия для относительно свободного потока пива. Одним из наиболее распространенных таких фильтровальных материалов является

кизельгур (диатомитовая земля) (рис. 16.3). Он состоит из морских окаменелостей (диатом) и микроскопических кристаллов соли. Они образуют на дне отложения, которые добывают, обрабатывают и сортируют по размерам, получая таким образом кизельгур разного сорта. Недостатками кизельгура являются то, что в сухом виде, в котором его доставляют на предприятие, он представляет риск для здоровья персонала при вдыхании кизельгуровой пыли, а также то, что он не разлагается под действием микроорганизмов, и поэтому его утилизация в местах переработки отходов обходится дорого.



Рис. 16.3. Кизельгур (увеличение примерно в 1500 раз)
(фото любезно предоставлено компанией *Eagle Picher Industries, Inc.*)

Применяются и другие вспомогательные фильтровальные материалы (с другими технологиями). Перлит представляет собой вулканическое стекло после термического расширения, измельченное в плоские частицы микроскопического размера (рис. 16.4). Перлит менее эффективен по сравнению с кизельгуром, хотя он обладает большей задерживающей способностью. Считается, что перлит более безвреден. К другим применяемым веществам относятся целлюлоза (крупногранулированная) [68] и различные виды силикагеля, преимущество которого заключается в избирательной адсорбции белков, формирующих частицы мути [44].

Что касается типов фильтров, то они делятся на пластинчатые, рамные и намывные, причем наиболее показательны пластинчатые и рамные фильтр-прессы. Пиво подается на основание рам, где формируется «пирог» из осадка, откладываемый на ткани фильтра, удерживаемой пластинами. Пластинчатые фильтры отличаются от рамных тем, что на каждой их стороне имеется жесткая сетка для удержания ткани и осадка. Отфильтрованное пиво проходит по каналам сверху каждой пластины.



Рис. 16.4. Электронная микрофотография типичного слоя перлита (увеличение примерно в 1000 раз)

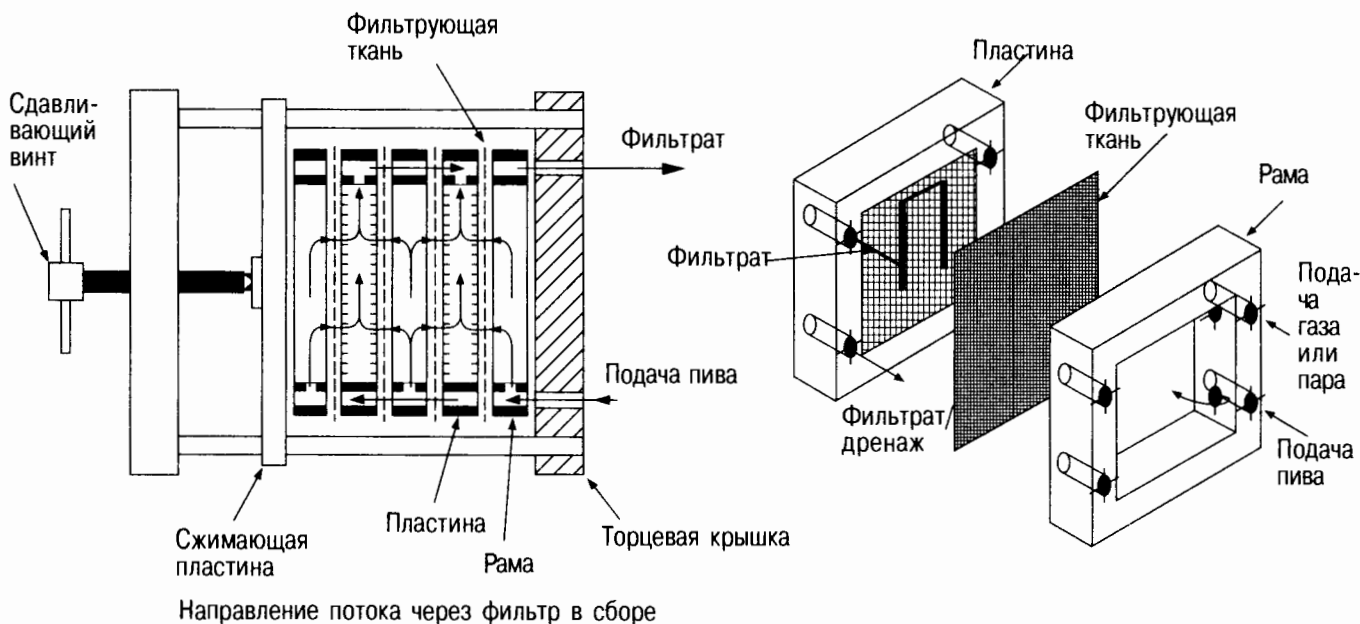


Рис. 16.5. Схема фильтрования на пластинчатом и рамном фильтр-прессах. По [47]

Намывные фильтры бывают двух видов: свечные (патронные) и листовые. Свечные фильтры (рис. 16.6) представляют собой цилиндрическую вертикальную емкость с коническим днищем. Под крышкой фильтра находится перфорированная пластина, к которой подвешены фильтрующие свечи. Свечи устроены так, что вокруг каркаса с определенным расстоянием (около 100 мкм) наматывается профильная проволока. Так как в фильтре может иметься до 700 свечей, обеспечивается очень большая фильтрующая поверхность [74].

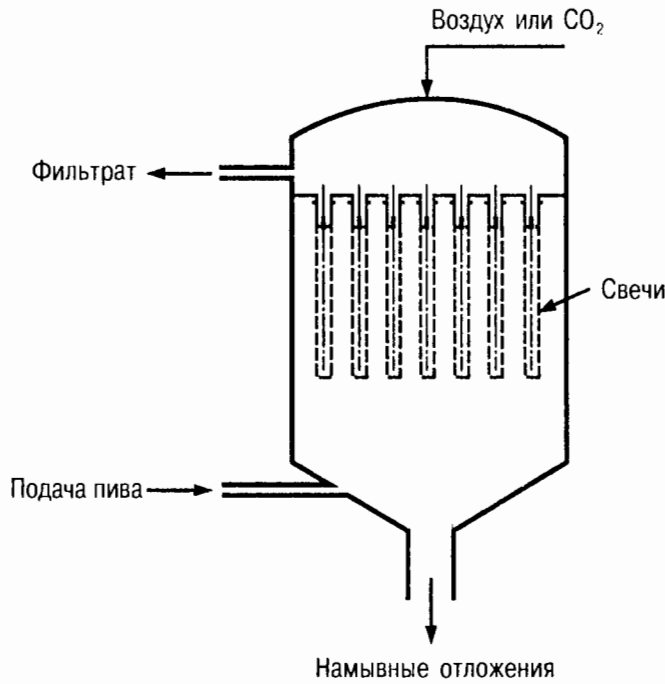


Рис. 16.6. Свечной фильтр. По [47]

Листовые (пластинчатые) фильтры состоят из нескольких ярусов сетчатых пластин (дисков) (рис. 16.7). Фильтрация осуществляется по направлению к внешней поверхности сетки, а светлое пиво направляется по каналам с внутренней стороны диска, поступая в танк сбора. Существуют модификации с вертикально и горизонтально расположенными листами, а в некоторых новых моделях предусмотрены системы распределения потоков, обеспечивающие равномерное распределение осадка по дискам [54].

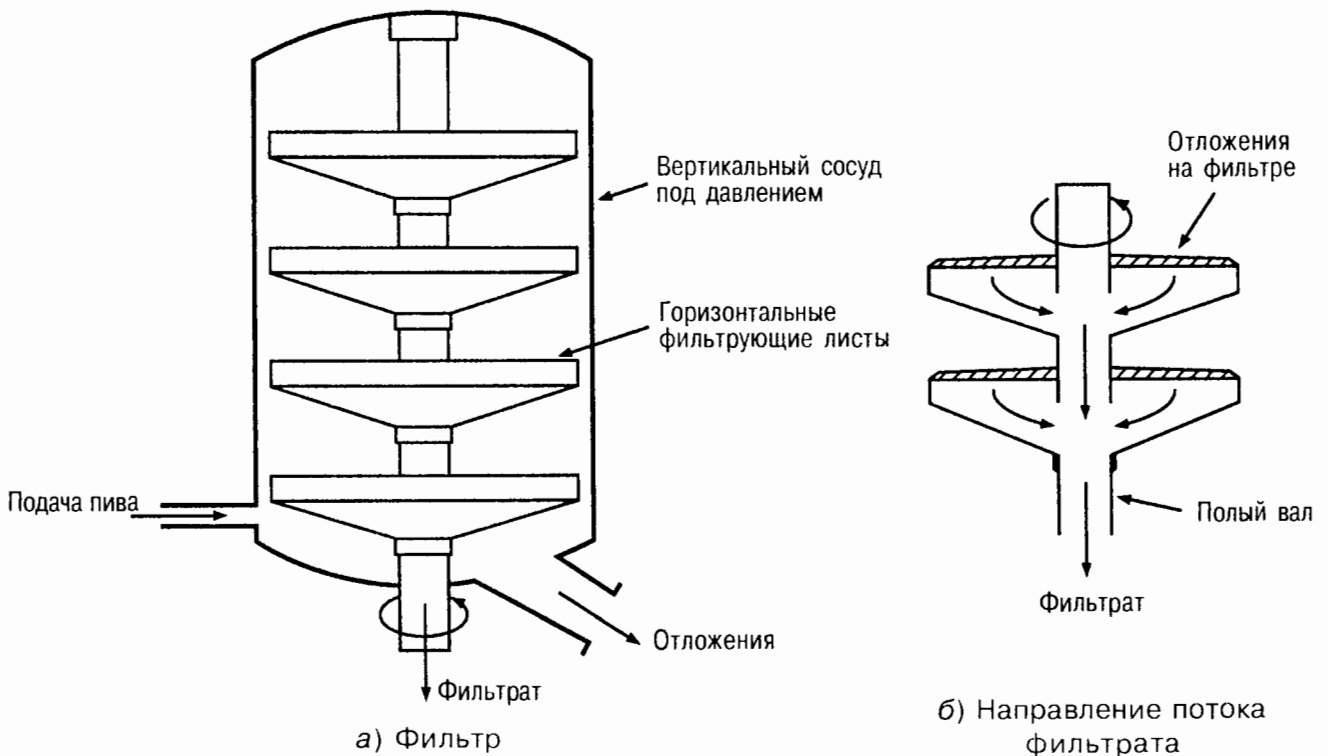


Рис. 16.7 Схема горизонтального листового фильтра в момент выгрузки отложений. По [47]

Стоит сказать несколько слов о различиях в производительности разных фильтров. Более прочная конструкция и плоская конфигурация фильтрующих поверхностей пластинчатых и рамных фильтров способствуют получению наиболее прозрачных фильтратов, но фильтрующие поверхности в листовых фильтрах могут слегка прогибаться из-за перепадов давления в намывном слое с ухудшением качества фильтрата. Намывные фильтры обычно не обеспечивают получение такого высококачественного фильтрата, как пластинчатые и рамные, из-за более высокой нагрузки на единицу площади фильтра. Конструкция свечных фильтров без движущих частей предъявляет минимальные требования к техническому уходу и обслуживанию. Основным недостатком пластинчатых и рамных фильтров заключается в недостаточной их автоматизации. По завершении фильтрования фильтр-пресс приходится открывать, очищать ткань, поливая ее из шланга вручную, а потом заново собирать фильтр-пресс. Эти операции занимают много времени (до 4 ч в зависимости от числа операторов) и очень трудоемки. Дисковые (листовые) фильтры почти полностью автоматизированы, так что после продувки газом отложения с дисков удаляются просто поворотом центрального вала. Свечные фильтры после очистки можно промывать раствором спирта.

Продление эксплуатации фильтров на пивоваренных предприятиях достигается путем добавления в нефилтрованное пиво перед поступлением его в фильтр вспомогательного материала для регенерации фильтрующей поверхности фильтра.

Перед началом фильтрования на фильтрующую поверхность наносят слой вспомогательного фильтрующего материала путем прокачивания через фильтр взвеси этого материала в воде (обычно при расходе, на 50% превышающем расчетный для данного фильтра). Более высокая скорость (интенсивность подачи) взвеси обеспечивает более равномерное распределение вспомогательного фильтрующего материала. В цикл рециркуляции включается емкость для этой взвеси, в которой осуществляется ее дозирование. Через несколько минут слой вспомогательного фильтрующего материала, который необходим для эффективного фильтрования первых погонов пива и, что еще важнее, для предохранения фильтра в ходе эксплуатации, полностью откладывается на фильтрующую поверхность. Обычно на фильтрующую поверхность намывается 500–1000 г/м² такого слоя (толщиной примерно 1–2 мм). В зависимости от типа фильтрующей поверхности можно использовать несколько таких вспомогательных слоев — например, в случае металлических сеток у свечных и листовых фильтров для удержания используемого в фильтровании мелкого порошка потребуется грубая подложка (например, из перлита или кальцинированного в потоке кизельгура) [7].

При кальцинировании кизельгура в потоке, применяемом для получения более грубого кизельгура, диатомы агломерируются, и тем самым размер частиц увеличивается. Для получения более мелкого порошка проводят слабое кальцинирование, которое также минимизирует контаминацию продукта. Поставщики кизельгура сортируют его по размеру частиц — кизельгур для фильтрования основного погона характеризуется проницаемостью 0,02–0,5 дарси.

После образования подложки фильтр плавно переводится в рабочий режим, причем необходимо избегать гидравлических ударов, способных нарушить целостность намывного слоя. Для этого рекомендуется между насосом и фильтром встраивать в линию буферный резервуар, который позволит обеспечить равномерность расхода. Фильтрование проводится обычно при постоянном расходе, и при превышении давления на впускном

патрубке подача продукта прекращается. Расход в фильтре зависит от площади фильтровальной поверхности. Расход в пластинчатых и рамных фильтрах составляет около $0,3 \text{ м}^3/\text{ч}/\text{м}^2$, а в погружных намывных фильтрах — в 2 раза больше.

Вспомогательные фильтрующие материалы в виде взвеси дозируются непосредственно в пиво перед фильтром. Средний расход вспомогательного фильтрующего материала (в пересчете на сухую массу) на единицу объема пива на пивоваренных предприятиях, включая формирование подложки, составляет около $1,15 \text{ кг}/\text{м}^3$. Для уменьшения этой величины требуются анализ в потоке взвешенных сухих веществ и автоматизированный контроль дозирования вспомогательного фильтрующего материала определенного сорта [18].

Так как вспомогательные фильтрующие материалы вредны для здоровья, использование их на пивоваренном заводе сопряжено с определенными сложностями. Опорожнение мешков должно осуществляться в точно определенном месте для работы с фильтровальными материалами, оснащенном специальным оборудованием, а персонал должен работать в защитной одежде и респираторных масках. Необходимо предусмотреть транспортер для подачи сухого вспомогательного фильтрующего материала в большие резервуары, в которых осуществляется подготовка 10–20%-ного раствора материала в воде. Из этих крупных емкостей материал иногда подают в меньшие дозирующие резервуары, располагаемые ближе к пивопроводу. Их содержимое необходимо постоянно перемешивать, иначе взвесь вспомогательного материала быстро оседает. Рекомендуется деаэрировать содержимое дозирующих резервуаров путем продувки их газом и во избежание попадания кислорода в пиво поддерживать газовую среду, не содержащую кислорода. Дозирование осуществляется небольшими нагнетательными насосами для перекачки густых смесей с противодавлением. По окончании фильтрации насосы и трубопроводы для взвеси во избежание их закупорки необходимо промывать водой.

Использованный фильтровальный осадок удаляют в специальный сборник, откуда жидкую фазу откачивают насосом, а твердую удаляют шнековым транспортером. Затраты на перемещение отработанных осадков на свалку постоянно растут. В некоторых странах такие свалки уже запрещены, в связи с чем изучается вопрос о переработке использованного кизельгура. Проблема с его переработкой заключается в том, что перемешивание кизельгура в резервуарах повреждает его частицы, снижая его эффективность как фильтра. Именно поэтому фильтрация 100%-ным переработанным кизельгуром не рекомендуется, хотя вполне можно работать с кизельгуром, переработанным на 50%. Регенерация кизельгура основывается на расщеплении скопившихся в осадке остаточных сухих веществ пива. Проводят ее путем химической обработки осадка щелочным раствором [61], тепловой обработкой [17] или в гидроциклонах [60].

На современных пивоваренных предприятиях содержание мути (прозрачность) отфильтрованного пива обычно контролируется с помощью поточной нефелометрии [71]. Причинами недостаточной прозрачности фильтрата могут быть применение слишком грубого вспомогательного фильтрующего материала, большое содержание в пиве мельчайших сухих веществ или смыв с фильтра мелких частиц вспомогательного фильтровального материала. Существует также вероятность «прорыва» намывного слоя. Во избежание этого рекомендуется устанавливать за основным фильтром дополнительный «фильтр-ловушку», обычно состоящий из патронного фильтра с номинальным размером ячеек сита 10–20 мкм.

Одним из случаев недостаточной прозрачности фильтрата является наличие «невидимой муты» или «псевдомуты», которая состоит из частиц размером менее 0,5 мкм [30], не удаляемых при фильтровании пива и не видимых невооруженным взглядом. Эти частицы тем не менее изменяют плоскость поляризации света, что позволяет выявить их с помощью нефелометров [5], хотя для потребителя они и не заметны.

В будущем на смену фильтрованию кизельгуром придет мембранное тангенциально-поточное фильтрование [52], при котором пиво на высокой скорости (1–6 м/с) прокачивается через узкий канал шириной 1–5 мм над поверхностью пористой мембраны для микрофильтрации (тонкой полимерной или керамической пленки с мелкими однородными порами размером 0,1–1,0 мкм). Эти каналы могут иметь разную форму, а разница давлений в тангенциальном потоке регулируются таким образом, что жидкость проходит через поры мембраны (рис. 16.8). Фильтр представляет собой микросито, которое часто засоряется, и тангенциальный поток минимизирует формирование скоплений сухих веществ. Тем не менее агломераты частиц все же образуются, и мембрана может засориться, что отрицательно сказывается на качестве готового пива [59], в связи с чем очень важен правильный выбор мембраны.

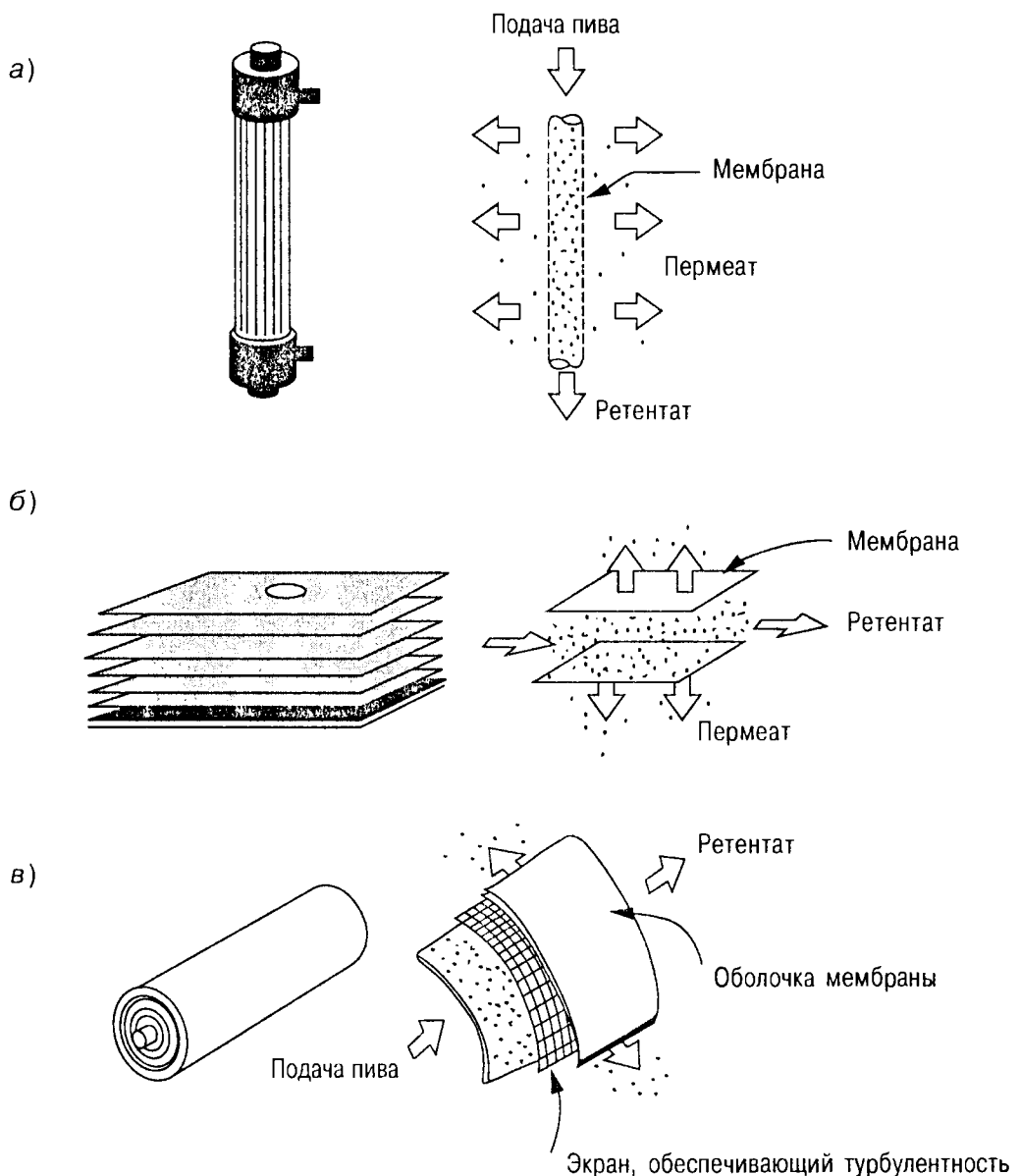


Рис. 16.8. Типы мембранных модулей для тангенциально-поточного фильтрования. По [62]

Стабилизация с технологическими добавками

В этом разделе мы рассмотрим практику применения стабилизирующих добавок на стадиях холодного кондиционирования и фильтрации пива в потоке. Здесь мы не будем касаться осветлителей, речь о которых пойдет в разделе о производстве бочкового эля, хотя их также можно добавлять в танки кондиционирования.

Технологические добавки определяются Министерством сельского хозяйства Великобритании как «вещества или материалы (не включая оборудование и принадлежности), применяемые в ходе производства в определенных технологических целях, которые могут привести к непреднамеренному присутствию в конечном продукте следовых количеств этих веществ или материалов». Такие добавки отличаются от пищевых добавок, которые должны оставаться в продукте.

Общие сведения о пищевых и технологических добавках, которые чаще всего используются в пивоварении, приведены в [41, 42], а данные о стабилизаторах — в табл. 16.1. Вопросы применения аскорбиновой кислоты и двуокиси серы вкратце рассмотрены в разделах о влиянии кислорода и бочковом эле. Они активно применяются также в производстве сидра для предотвращения окисления мезги и конечного продукта.

Таблица 16.1

Технологические стабилизирующие добавки и их свойства. По [41].

Материал	Тип материала	Типовое применение, г/гл	Воздействие на*			
			белки	полифенолы	окисление	пеностойкость
Папаин	Фермент	1–2	+			–
Дубильная кислота	Адсорбент	3–10	+	+	–	–
Осветлители на основе рыбьего клея		2–4	+			+
Вспомогательные осветлители	Адсорбент	0,5–1	+			
Бентонит	Адсорбент	50–75	+			–
Силикагель	Адсорбент	70–200	+			
Нейлон	Адсорбент	25–50		+		–
ПВПП	Адсорбент	5–25		+		
Активированный уголь	Адсорбент	30–80	+	+		
SO ₂	Добавка	1,0–2,5			+	
Аскорбиновая кислота	Добавка	2–5			+	
Глюкозооксидаза	Фермент				+	
Альгинат пропиленгликоля	Добавка	2–5				+

* Знаки в столбцах означают позитивное (+) и негативное (–) влияние (относительно стабильности продукта, однородности и органолептических свойств) на протеины, полифенолы, окисление и пеностойкость.

Дубильная кислота

Дубильная кислота применяется для ускорения образования мути в ходе технологического процесса путем ускорения осаждения комплексных азотистых соединений и оказывает дополнительное влияние как окислитель. Дубильная кислота (рис. 16.9) имеет натуральное происхождение (ее обычно экстрагируют из дубильных орешков), ее молекулярная масса обычно составляет 500–2500, причем дубильная кислота в пивоварении состоит как из мономерной, так и из димерной ее разновидностей. Использовать ее следует очень осторожно, стараясь не переусердствовать, так как из свободной дубильной кислоты могут образовываться продукты окисления фенолов. Дубильную кислоту добавляют в танк холодного кондиционирования, но следует учитывать, что днище танка по мере выпадения осадка «приподнимается». Был разработан новый тип галлотанинов, добавляемых непосредственно перед фильтрованием. При использовании буферного танка достигается продолжительность обработки около 15 мин. Нагрузка на фильтр снижается использованием центрифугирования [48].

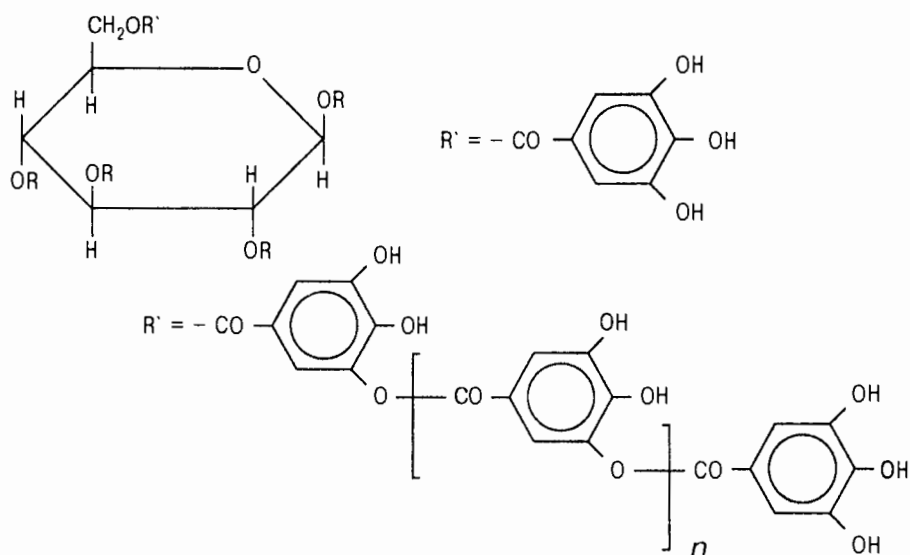


Рис. 16.9. Дубильная кислота

Силикагель

Аморфные силикагели бывают разными, но в основном их действие сводится к одному-двум механизмам:

- селективная адсорбция образующих муть белков путем взаимодействия с поверхностными SiOH-группами — по такому механизму образуются водородные связи между карбонильными группами белков и гидроксильными SiOH-группами;
- селективное проникновение этих связанных белков в поры, зависящее от формы и размеров пор.

Считается, что именно по последнему механизму удаляются образующие муть белки с молекулярной массой 1000–40 000, а пенообразующие белки большей молекулярной массы не удаляются. Тем не менее согласно новейшим исследованиям селективность связана с химическим строением белков — наиболее склонны к адсорбции белки, связанные с иминокислым пролином [65].

Размеры пор обычно составляют 4–8 нм, а соотношение площади их поверхности к массе — 300–1000 м²/г. В силикагеле не должно содержаться слишком много мелких частиц (< 5 мкм), иначе возникнут проблемы при фильтровании [27].

Для стабилизации пива силикагель производится несколькими способами, основанными на реакции силиката натрия с минеральной кислотой. При гелевом пути используется выпадение осадка при тщательно контролируемой кислотности с последующим промыванием геля для удаления побочных продуктов (силиката и сульфата натрия). После измельчения и сортировки получается гидрогель, а после сушки, измельчения и сортировки — ксерогель. При пути пресипитации (осаждения) происходит дестабилизация анионов полимеризованной кремниевой кислоты путем частичной нейтрализации при высоком значении рН с последующими промывкой, сушкой, измельчением и сортировкой.

Применяется и еще тип силикагеля — аэрогель, образующийся в результате замены жидкой фазы гидрогеля газом, благодаря чему получается пористая сухая структура. В гидрогелях содержится до 70% влаги, в ксерогелях — 40–50%, а в аэрогелях — менее 6%. Соответствующий контроль за отдельными технологическими операциями позволяет получать силикагели с порами разных размеров и площади, что позволяет применять разные режимы фильтрации и получать разные сорта пива.

Здесь следует отметить, что контаминация силикагелей микроорганизмами может приводить к образованию в пиве побочных вкусов и ароматов [57]. В сухих силикагелях микроорганизмов обычно бывает очень мало, но чем больше в них содержание влаги, тем больше вероятность выживания и/или размножения микроорганизмов.

На практике силикагели применяют разными способами:

- при подаче вместе с вспомогательным фильтрующим материалом силикагель действует как стабилизатор, являясь одновременно неотъемлемой частью подложки фильтра;
- при добавлении в танк кондиционирования пива;
- при полной замене кизельгура силикагель действует как вспомогательный фильтрующий материал и адсорбент. Эксперименты по применению силикагелей разной степени измельчения для формирования подложки фильтра и для внесения в пиво дали отличные результаты в смысле фильтрации и стабилизации пива. Наблюдаются также экономия по сравнению с традиционными вспомогательными фильтрующими материалами, а также достаточная стабильность готового пива [16]. Дозирование силикагеля примерно равно дозированию кизельгура (100–125 г/гл). Следует отметить, что гидрогели не пылят, не токсичны и не влекут при утилизации таких проблем, как кизельгур, так как их можно включать в корма для животных или растворять в щелочи.

Дозирование и фильтрация по первому и третьему вышеуказанным пунктам предусматривают применение обычных фильтровальных систем на основе кизельгура.

Поливинилполипирролидон (ПВП)

Это вещество представляет собой твердый полимер «сшитой» структуры, адсорбирующий полифенолы и полифенольно-белковые комплексы. Структура повторяющегося звена винилпирролидона приведена на рис. 16.10. ПВП был разработан У. Макфарланом и П. Бэйном в 1961 г. после нескольких лет исследований [39]. ПВП обладает селективными адсорбирующими свойствами и даже в избыточном количестве не адсорбирует соединения, обуславливающие горечь пива. Считается, что его действие связано с образованием водородных связей между гидроксильными звеньями фенолов и

амидной связью ПВПП. Воздействие ПВПП на разные типы полифенолов показано в табл. 16.2 [11]. Считается, что благодаря обработке ПВПП вкус пива, в частности ощущение горечи, улучшается.

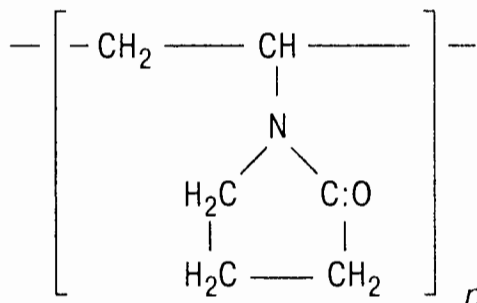


Рис. 16.10. Повторяющееся звено поливинилполипирролидона (винилпирролидон)

Таблица 16.2

Устранение полифенолов из пива с помощью ПВПП. По [11]

Обработка с помощью ПВПП, г/60 мл пива	Содержание полифенолов в пиве, мг/л		
	Антоцианогены	Катехины	Танниногены
1	88	105	193
2	30	5	35
4	20	10	30

Чаще всего пиво обрабатывают ПВПП ниже кизельгурового фильтра путем внесения набухшего ПВПП перед горизонтальным пластинчатым фильтром, который улавливает ПВПП и формирует из него подложку. ПВПП также может быть регенерирован из пластин фильтра путем промывания горячим щелочным раствором (1–2% каустика). Ниже по трубопроводу устанавливаются патронные фильтры (из скрученного полипропилена), задерживающие прошедший через пластины ПВПП. Такая предосторожность необходима в связи с тем, что ПВПП представляет собой эластичное деформируемое вещество, разбухающее при смачивании его водой [34]. Так как ПВПП можно регенерировать, количество отходов при его использовании минимально.

По данным [63] применение ПВПП обычно соответствует следующим характеристикам:

1. Количество вносимого ПВПП составляет 25–50 г/гл.
2. Содержание полифенолов снижается на 50%.
3. Содержание антоцианогенов в пиве снижается на 60%.
4. Коллоидная стабильность пива повышается.
5. Потери ПВПП за 1 цикл (см. выше) составляют 1,2%, но при использовании современных технологий потери еще ниже.

ПВПП (как и другие адсорбенты полифенолов) следует применять с осторожностью, так как у некоторых типов пива (особенно у очень прозрачных и светлых) избыточное использование ПВПП из-за удаления антиоксиданта полифенолов может привести к образованию окисленного вкуса и запаха. В таких случаях необходимо соблюдать баланс между контролем мути и стабилизацией аромата [10, 12]. Хотя

полифенолы и защищают пиво от молекулярного кислорода, для пивоваров тем не менее намного важнее обеспечить удаление воздуха из упаковки [72].

Нейлон

Нейлон действует так же, как и ПВИИ, но существуют данные, что нейлон удаляет слишком много белков и не столь селективен, как ПВИИ. Его применение может негативно сказаться на стабильности пены и горечи пива [11].

Бентонит

Бентонит — это трехслойная глина с основой из алюмосиликата $(Si_4O_{10}) \times (AlOH)_2nH_2O$. В воде бентониты сильно разбухают и являются адсорбентами поверхностно-активных веществ (ПАВ). Такое отсутствие специфичности может негативно сказаться на пеноудерживающей способности. Бентониты были протестированы в ходе лабораторных и промышленных испытаний, и оказалось, что при типичных дозировках в 100–200 г/гл общее содержание азота в пиве снижается примерно на 22%, а связанного азота — на 86–96%. Коллоидная стабильность пива при использовании бентонитов существенно возрастает. В ходе исследований влияния продолжительности контакта пива с бентонитами от 15 мин до 8 дней не менее 1–3 дней необходимо для полного оседания глины и возможных последующих проблем с фильтрованием. Объем осадка при использовании бентонитов составляет обычно 1–3%, однако при использовании повышенных дозировок бентонита (300 г/гл) он может составлять до 10% [73]. Обычно бентонит вносят в танк кондиционирования. В ходе экспериментов по использованию бентонита вместе с другими стабилизаторами, например ПВИИ, также отмечалась проблема донных отложений [49].

Бентониты уже давно применяются в производстве сидра для удаления мути в ходе кондиционирования. Механизм их действия заключается не только в адсорбции белков, но и в способности бентонитов образовывать в растворе слабо связанные матрицы, охватывающие коллоидные частицы и притягивающие частицы с противоположным электрическим зарядом.

Активированный уголь

В пивоварении активированный уголь практически не применяется, поскольку его действие неспецифично и зависит от вида угля. Используется он лишь в системах водоподготовки.

Ферменты

К наиболее часто используемым стабилизирующим ферментам относятся протеазы, прежде всего папаин, получаемый из смолы папайи, а его относительно редко применяемые заменители бромелаин и фицин — соответственно из ананаса и фигового дерева. Действие папаина основано на уменьшении молекулярной массы белков и тем самым — на изменении их растворимости и комплексообразующих свойств. Основным негативным фактором внесения папаина (его вносят обычно в танк кондиционирования или непосредственно в линию перед фильтрованием) является его негативное влияние на пенообразующую способность пива.

Для снижения содержания в пиве кислорода предлагалась и глюкозооксидаза [25]. Изучались как свободная, так и иммобилизованная формы глюкозооксидазы (последнюю можно без труда извлечь и повторно использовать). Эти ферменты можно вносить

в бутилированное пиво, в частности, путем их иммобилизации в кронен-пробках, однако на современных линиях розлива ферменты почти не применяются из-за очень низкого содержания кислорода в бутылочном пиве.

Разбавление пива, изготовленного по технологии высокоплотного пивоварения

Пиво производят и по технологии высокоплотного пивоварения (из сусла с более высокой экстрактивностью с последующим разбавлением до желаемой массовой доли сухих веществ), но эта технология обладает некоторыми недостатками. Для переработки разбавленного сусла и деаэрации раствора необходимо дополнительное оборудование. Возникают и другие трудности, связанные, в частности, с образованием в ходе брожения некоторых вкусо-ароматических сложных эфиров и с относительно слабой экстракцией хмеля. Тем не менее преимущества такой технологии явно преобладают над недостатками: добавляемая позднее холодная вода не нагревается и не кипятится, что дает существенные экономические выгоды. При высокоплотном пивоварении снижается рост дрожжей на единицу продуцируемого спирта, так что данная технология биохимически более эффективна. Кроме того, снижается потребность в утилизации донных отложений из танков. Имеются преимущества и в качестве продукта — при разбавлении пива после фильтрования последнее можно проводить при более низкой температуре, так как повышенное содержание спирта снижает температуру замерзания пива. Из воды, используемой для разбавления, кислород полностью удален, так что разбавление снижает содержание кислорода в пиве, повышая тем самым его стабильность.

Простейшая установка деаэрации воды для разбавления состоит из колонны, куда вода распыляется сверху. Инертный газ, обычно азот, поднимается вверх по колонне, вытесняя кислород из капель воды. Используемая для разбавления вода может быть предварительно карбонизирована. Вода удаляется из основания колонны. Варианты данной установки включают в себя устройства предварительного нагрева воды, герметизацию колонны и работу в условиях вакуума.

Разбавление высокоплотного пива водой проводится в потоке, причем встроенные в линию измерительные устройства позволяют автоматически регулировать степень разбавления. Кроме того, разбавлять пиво до необходимого содержания спирта можно с применением систем контроля, основанных на измерении содержания этилового спирта, — как встроенных в линию, так и расположенных в отдельном контуре. При этом применяются газовая хроматография, анализаторы на основе газопроницаемых мембран и измерители скорости звука [55], а также спектроскопия ближнеинфракрасной области спектра [56].

Пастеризация

Введение

Пастеризация — наиболее распространенная операция для уменьшения содержания в пиве вредных микроорганизмов. Применяются обычно два типа пастеризаторов: пластинчатые и туннельные. Последние используются в основном для пастеризации пива

в бутылках или банках, а пластинчатые пастеризаторы используются для обработки еще не розлитого пива. В этом разделе мы коснемся теории пастеризации, пастеризационного оборудования, некоторых технологических аспектов и влияния пастеризации на качество пива. В основном речь пойдет о пастеризации пива, но некоторые сходные принципы пастеризации используются и в производстве сидра.

Теоретические основы пастеризации

При пастеризации эффективность уничтожения микроорганизмов зависит от температуры (T , °C) и времени (t , мин) выдержки пива при данной температуре. Показатель интенсивности пастеризации задается в пастеризационных единицах (ПЕ):

$$\text{ПЕ} = t \times 1,393^{(T-60)}.$$

В настоящее время на пивоваренных предприятиях применяют обычно пастеризацию при ЕП от 20 до 30 ($t = 20-30$ с и $T = 70-75$ °C) [29].

Вышеприведенное несложное уравнение было выведено в работе [13] в ходе изучения жизнестойкости микроорганизмов порчи и построения зависимости их летальности от времени тепловой обработки, по которой можно прогнозировать летальные для микроорганизмов величины температуры и продолжительность тепловой обработки. Тем не менее выживаемость бактерий для любого значения ПЕ зависит от начального количества бактерий (начальной степени инфицирования). Для определения зависимости между начальным количеством бактерий (N_0) и количеством выживших бактерий (N) за время t используется понятие «логарифм летальности»:

$$N/N_0 = e^{-kt},$$

где k — коэффициент зависимости летальности от температуры.

Следует отметить, что на практике пастеризация — это не стерилизация, так как при пастеризации количество бактерий лишь снижается. Для снижения численности популяции бактерий в десять раз требуется примерно 2 ПЕ [19].

Требования к оборудованию и технологии

В настоящее время существуют пластинчатые пастеризаторы с изменяемой и постоянной производительностью [15]. На рис. 16.11 приведена схема пластинчатого пастеризатора с изменяемой производительностью.

Процесс пастеризации подробно описан в работе [53]. В секции выдержки пива проходят четыре стадии теплообмена. Начальное нагревание подаваемого при 0–5 °C пива достигается путем теплообмена с выпускаемым из пастеризатора пастеризованным пивом с одновременным понижением температуры пастеризованного пива, чем упрощается его последующее охлаждение. Этот процесс происходит в секции регенерации: количество восстановленной теплоты выражается в процентах регенерации. В настоящее время применяется регенерация от 93 до 97%. Температура подаваемого пива повышается примерно до 65 °C, а выпускаемого пива снижается с 72 до 15 °C. Вторая стадия нагрева осуществляется с помощью теплообмена между горячей водой и пивом (а эта вода нагревается паром в отдельной секции пастеризатора). Пиво затем поступает в секцию выдержки, продолжительность которой при температуре 72 °C составляет 30–60 с. После этого горячее пиво проходит через секцию регенерации и

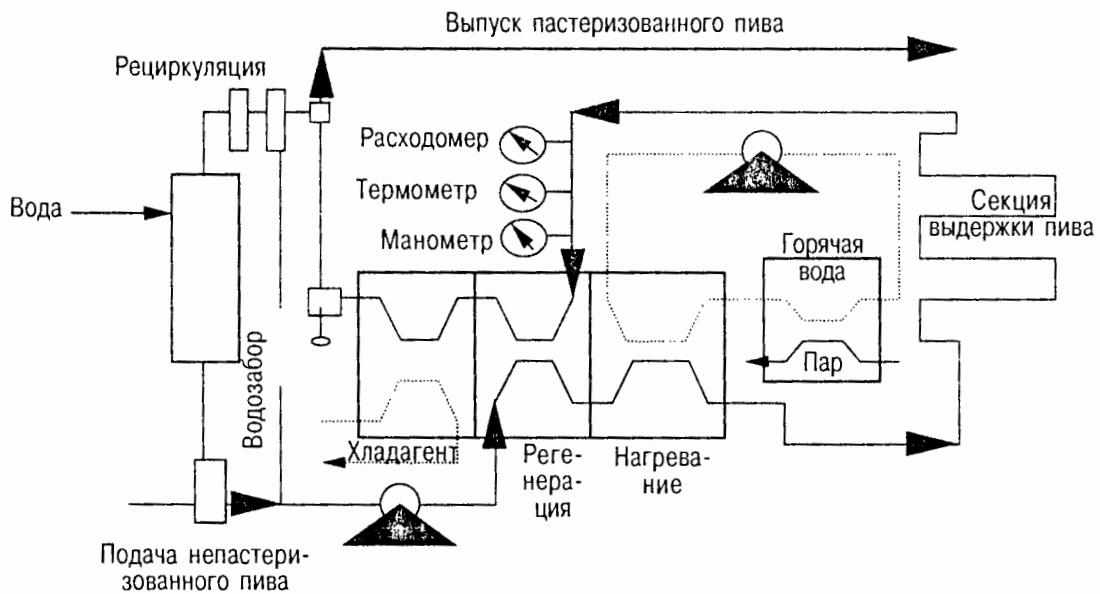


Рис. 16.11. Устройство пластинчатого пастеризатора изменяемой производительности

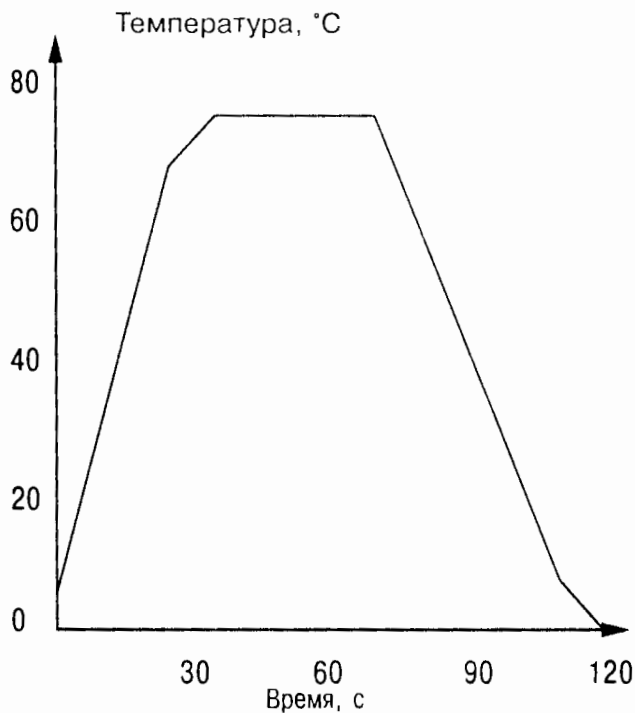


Рис. 16.12. Температура и время выдержки при типичной пастеризации в пластинчатом пастеризаторе. По [15]

охлаждается до 0–5 °С. Типичные температуры и продолжительность выдержки в пластинчатом пастеризаторе приведены на рис. 16.12.

Одним из следствий тепловой обработки пива является то, что растворимость углекислого газа меняется, в связи с чем для предотвращения выхода CO_2 необходимо контролировать давление. Если газ все же выходит, ухудшается теплопередача, и микроорганизмы могут выжить. Кроме того, на поверхности раздела газа и жидкости в результате денатурации белков могут образоваться частицы мути и пена, затрудняющие перекачку жидкости. Пиво с содержанием CO_2 5,5 г/л при 72 °С будет иметь давление 8,5 бар. Типичные значения давления углекислого газа, теплообмена между пластинами, технологического давления и температуры приведены на рис. 16.13. Чтобы подобрать насосы и другое оборудование с некоторым запасом мощности, обычно проектируют системы, работающие при давлении, на 3–4 бара больше, чем давление насыщения.

При возникновении трещин или разгерметизации в секции регенерации возникает вероятность смешивания непастеризованного пива (давление которого обычно больше, чем у пива, выходящего из пастеризатора) с пастеризованным. Во избежание этого каждые 4 года необходимо проводить технический осмотр пластин. В настоящее время перед секцией регенерации со стороны трубопровода пастеризованного пива устанавливается бустерный насос, поддерживающий с этой стороны более высокое давление.

При возникновении трещин или разгерметизации в секции регенерации возникает вероятность смешивания непастеризованного пива (давление которого обычно больше, чем у пива, выходящего из пастеризатора) с пастеризованным. Во избежание этого каждые 4 года необходимо проводить технический осмотр пластин. В настоящее время перед секцией регенерации со стороны трубопровода пастеризованного пива устанавливается бустерный насос, поддерживающий с этой стороны более высокое давление.

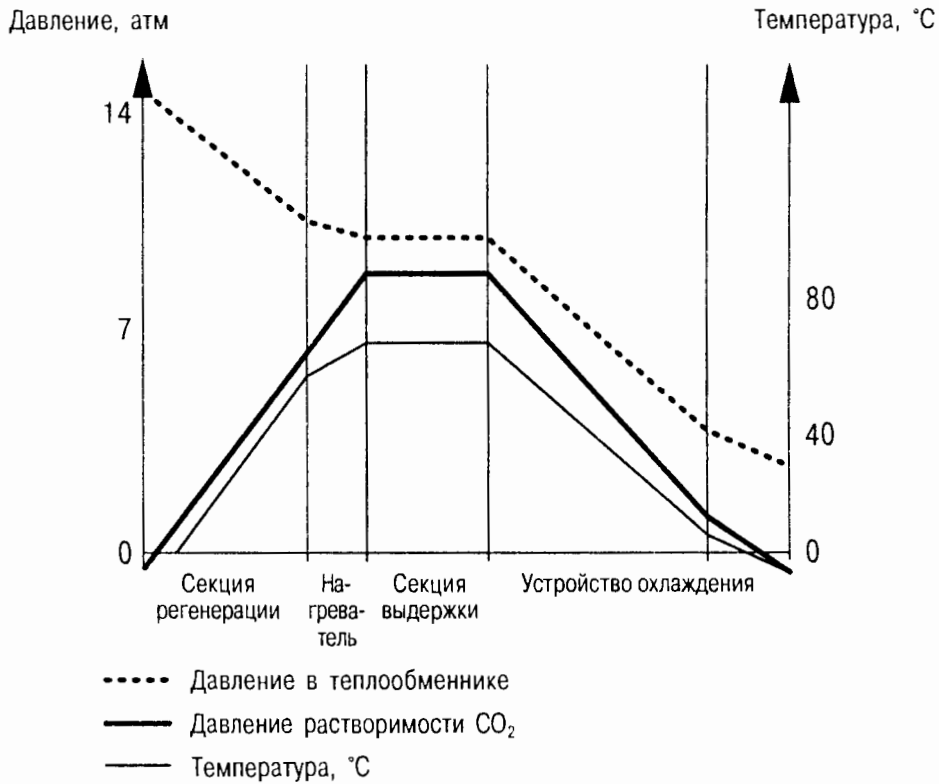


Рис. 16.13. Значения давления углекислого газа в пластинчатом пастеризаторе

В этом случае любое поступление пива через поврежденные пластины будет осуществляться в направлении от пастеризованного пива к непастеризованному.

Пластинчатые пастеризаторы поставляются в разной конфигурации и с разными режимами работы в зависимости от технологических особенностей конкретного предприятия. Современные линии розлива требуют, чтобы расход пива был увязан с последовательностью операций розлива и укупорки. Производительность современных пастеризаторов должна не зависеть от расхода, и это достигается сложными микропроцессорными системами управления: программа автоматически регулирует давление, поддерживая нужное давление в секции выдержки пива и предотвращая выход CO₂. Падение давления в пастеризаторе прямо пропорционально расходу в квадрате.

Туннельные пастеризаторы используются для пастеризации пива в бутылках и банках. После холодного розлива и укупорки проводятся разогрев, выдержка и охлаждение пива в бутылках и банках, которые на конвейере проходят различные зоны с ополаскиванием водой разной температуры. Расход распыляемой воды, ее температура и продолжительность выдержки пива в тех или иных зонах регулируются. Для экономии энергии зачастую используется двухъярусная конструкция транспортера, когда вода с верхнего яруса каскадом сливается на нижний ярус с возможностью ее рециркуляции после сбора в коллекторах отдельных зон [12].

Влияние пастеризации на качество пива

Пастеризация явно влияет на свойства пива, что во многом объясняется присутствием кислорода, который при повышении температуры ускоряет реакции и меняет вкусо-ароматические свойства пива. При сравнении пастеризации с мембранным фильтрованием [24] это влияние особенно. Если допустить увеличение содержания кислорода выше 0,7 ppm, то при испытаниях срока хранения продукта заметно появление

мути. В работе [40] предлагается контролировать содержание кислорода на уровне не более 0,3 ppm. Было также показано [50], что при более продолжительной пастеризации (30 мин по сравнению с обычными 60 с), встречающейся в случае сбоя при розливе у некоторых типов пастеризаторов с постоянной производительностью, аромат и горечь пива ухудшаются. Данные химических анализов свидетельствуют, что возрастает также содержание N-гетероциклических соединений.

Холодная стерилизация пива

Холодная стерилизация основана на тонком фильтровании, значительно снижающем содержание микроорганизмов, вызывающих порчу пива. Основная причина появления этой технологии связана с дифференциацией продуктов на рынке и возможностью устранения едва различимых нежелательных изменений вкуса и аромата пива при обычной пастеризации. Как и при пастеризации, при стерилизации зачастую уничтожаются не все микроорганизмы, но содержание оставшихся слишком мало для снижения биологической стабильности продукции с обычным сроком годности. Затраты на холодную стерилизацию существенно ниже, чем затраты на пластинчатые пастеризаторы, особенно если речь идет о закупке нового оборудования (в частности, для небольших предприятий) [35].

Существует много технических и эксплуатационных вариантов холодной стерилизации и фильтрования. Все они базируются на каскадных решениях (продукт перед розливом проходит несколько стадий фильтрования, вплоть до самого тонкого). Наиболее типичными решениями являются:

- кизельгуровый фильтр–листовой фильтр;
- кизельгуровый фильтр–листовой ПВПП-фильтр–мембранный фильтр;
- кизельгуровый фильтр–многослойный погружной фильтр (типа «Мульти-микро») [20];
- кизельгуровый фильтр–керамический фильтр [4];
- кизельгуровый фильтр–первый мембранный патронный фильтр–2-й мембранный патронный фильтр [14].

Некоторые системы являются еще более сложными. На рис. 16.14 изображена схема системы, действующей в компании *Coors*, которая работает на фильтрах-дозаторах *Enzinger*, листовых и кизельгуровых фильтрах [45], а на рис. 16.15 — разновидности системы холодной стерилизации, действующие в компании *Kirin* на основе фильтрования со вспомогательным фильтрующим материалом через листовые и мембранные патронные фильтры [69].

Здесь мы вкратце рассмотрим наиболее распространенные фильтры, монтируемые за кизельгуровым фильтром.

Листовые фильтры

Эти фильтры обычно делаются из прессованной в пласт целлюлозы. Иногда для лучшей связи волокон в них применяют смолы, а для улучшения коллоидной стабильности существуют варианты фильтров с ПВПП. Имеются также фильтры, усиленные кизельгуром, причем плотность кизельгура по толщине пласта меняется — на стороне «входа» она больше, чем на «выходе», благодаря чему улучшается производительность фильтра. Такие листовые фильтры бывают пластинчатыми или рамными в

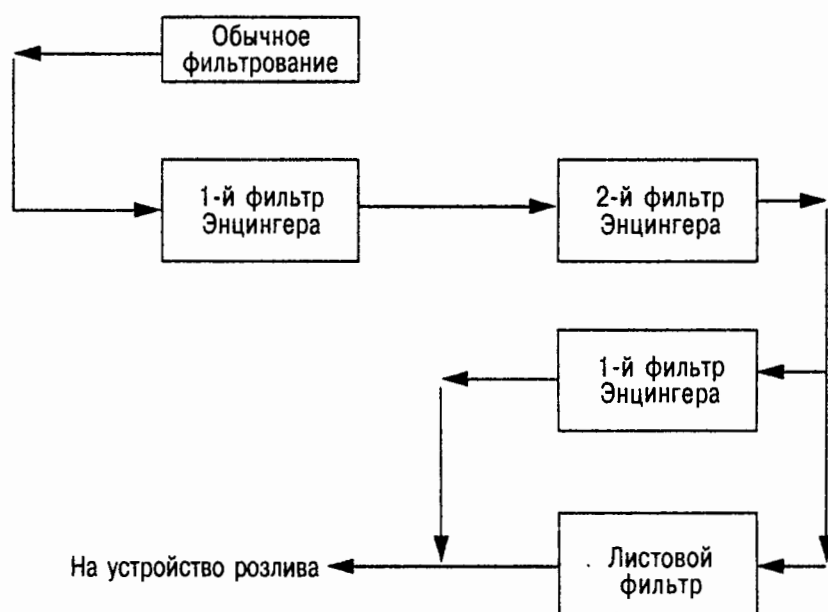


Рис. 16.14. Система холодной стерилизации в компании Coors. По [45]

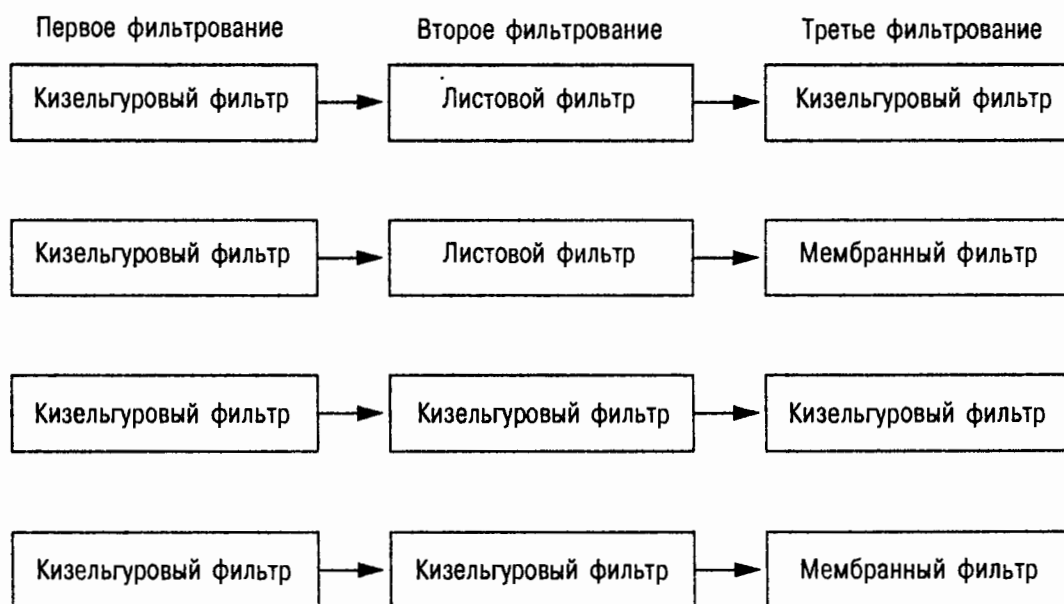


Рис. 16.15. Линии холодной стерилизации компании Kirin. По [69]

зависимости от несущей конструкции. Путем обратной промывки листовые фильтры можно регенерировать, но через несколько месяцев их нужно менять. Из-за низкой пропускной способности пластов и вынужденного снижения давления при последовательной установке нескольких фильтров пропускная способность единицы площади фильтров обычно невелика, составляя в среднем 1 гл/м² в час. На рынке в настоящее время имеются разные типы таких фильтров с разной пористостью.

Волокнистые фильтры Энцингера

Такой фильтр состоит из действующих параллельно прокладок из волокон целлюлозы (диаметр 500 мм, толщина 40–45 мм) и закрепленных на круглых фильтровальных пластинах. Прокладки не подлежат обратной промывке, поскольку могут разрушиться. Регенерируют их путем погружения в воду – целлюлоза набухает и может быть использована повторно [3].

Патронные (мембранные) фильтры

В пивоварении чаще всего используются мембранные и погружные патронные фильтры. Погружные патронные фильтры изготавливаются из пористого полипропилена, тефлона или стекловолокна и состоят из фильтрующих элементов длиной около 25 или 50 см.

Мембранные фильтры представляют мелкопористые преграды с точно определенным размером пор (обычно 0,45–0,8 мкм). Такие фильтры очень легко засоряются, в связи с чем их монтируют обычно ниже кизельгуровых и листовых фильтров. Активный фильтрующий слой зачастую бывает до 100 мкм толщиной и может использоваться в качестве носителя. Мембранный фильтр обычно располагается «складками» вокруг центрального стержня, что позволяет увеличить площадь поверхности. Материалом для мембран обычно служит политетрафторэтилен (ПТФЭ), нейлон или полипропилен. Патронные мембранные фильтры на финальном этапе обработки имеют то преимущество, что после промывки легко проверяется их фильтровальная способность [58].

Керамические свечные фильтры

Керамические свечные фильтры представляют собой цилиндрические фильтрующие элементы из чистого алюмосиликата с толщиной стенок около 25 мм [4], иногда с предварительным кизельгуровым покрытием. Фильтровальная способность таких фильтров обычно составляет 10 гл/м² в час.

Регулирование содержания газа

На современных установках часто требуется регулировать содержание растворенного в напитке газа. Если эль или стаут, в которых содержание растворенного СО₂ довольно мало, сбрасываются в крупных ЦКТб, то гидростатическое давление у днища может привести к повышению содержания углекислого газа, и в этом случае приходится проводить декарбонизацию. И наоборот, пиво, продаваемое в маленьких упаковках и кегах, может потребовать дополнительной карбонизации. Некоторые продукты насыщают смесью углекислого газа и азота, и в результате получается продукт с достаточным поверхностным давлением газа, но низким содержанием СО₂. С точки зрения качества пены и «ощущения во рту» азот обладает определенными преимуществами [32, 70].

При необходимости дополнительной карбонизации самым простым способом ее проведения является карбонизация в потоке (обычно после фильтрования). Углекислый газ вводится в главный пивопровод с образованием потока пузырьков. Массопередача при этом подчиняется законам Генри и диффузии:

$$C_e = H \times p_e,$$

где C_e — равновесная концентрация углекислого газа в пиве (кг/м³); p_e — равновесное парциальное давление углекислого газа в пиве (Па); H — постоянная уравнения Генри (кг/м³/Па);

$$\frac{dC}{dt} = k \times A \times (C_e - C),$$

где dC/dt — скорость изменения концентрации углекислого газа в пиве (C) в зависимости от времени t ($\text{кг}/\text{м}^3/\text{с}$); k — коэффициент массопередачи ($1/\text{с} \times \text{м}^2$); A — площадь массопередачи (м^2).

Закон Генри выражает отношение между равновесным парциальным давлением газа [1] и концентрацией газа, растворенного в жидкости. Установление равновесия между газообразной и жидкой фазами CO_2 может занять много времени, так что потеря «игристости» («шипучести») напитком может занять несколько часов. Постоянная закона Генри (H) зависит от температуры — чем ниже температура, тем выше H (выше растворимость газа). Значения H для пива очень схожи со значениями H для воды [64].

Второе уравнение иллюстрирует, почему применяются нижеперечисленные условия. Быстрое растворение CO_2 достигается с помощью:

- высокого давления, увеличивающего C_e , — в идеальном случае давление потока газа должно быть значительно больше, чем давление потока пива;
- потока мелких пузырьков, увеличивающих A ;
- формирования турбулентного потока — газ обычно вводится в суженное отверстие трубопровода, что приводит к увеличению коэффициента массопередачи k ;
- впрыска газа в относительно длинный участок трубопровода, увеличивая тем самым время растворения t .

Декарбонизация напитков представляет собой более сложную проблему, чем их карбонизация, — для декарбонизации необходима продувка напитка инертным газом. Продукт перекачивается в танк с устройством для продувки газа, расположенным у днища. В случае пива такая обработка ухудшает качество напитка — образуются пена, снижающая пеностойкость пива, продаваемого в розлив, и невидимые глазом частички взвеси.

Одной из возможных альтернатив является применение гидрофобных мембран. Некоторые полимеры (ПТФЭ, полипропилен или поливинилиденфторид) гидрофобны (они характеризуются малой смачивающей способностью). Мембрана из этих материалов с размерами пор менее $0,2$ мкм при соответствующих ограничениях давления не будет пропускать жидкость, а для газов останется проницаемой [6]. При этом существует возможность того, что при достаточно продолжительном контакте напитка с такой мембраной произойдет декарбонизация напитка до требуемого значения содержания газа. Такая система не наносит ущерба качеству напитка и не требует применения газов для продувки. Здесь важно отметить, что через эту мембрану разные газы проходят независимо друг от друга и, следовательно, декарбонизацию можно проводить одновременно с насыщением напитка азотом. Кроме того, при этом существует возможность снижения содержания растворенного кислорода. Подобные системы декарбонизации уже имеются на рынке [21].

В последнее время получают все большее распространение системы улавливания углекислого газа при брожении или при насыщении напитка инертным газом для дальнейшего использования CO_2 в производстве. Эти системы состоят из сборника газа и устройства его очистки путем пропускания через воду, сушки оксидом алюминия и последующей очистки активированным углем перед последующими компрессией и сжижением [23].

Бочковой эль

В Великобритании бочковой эль производится в больших объемах, и отличительная черта такого эля — это то, что его дображивание производится в бочке.

Основное брожение эля проводится обычно в неглубоких чанах с использованием дрожжей верхового брожения. Дрожжи снимают с поверхности пива, и основное брожение считается законченным, когда содержание дрожжевых клеток в пиве снижается до определенного значения (2×10^6 клеток/мл и менее). Затем пиво фильтруют, и путем добавления инвертного сахара иницируют вторичное брожение (дображивание). Розлив пива в бочки производится через отделитель (рис. 16.16) с устройствами наддува, перелива и укупорки.

Инвертный сахар добавляется в виде сахарного сиропа в количестве около 1% от объема пива. В таком же объеме добавляются и осветлители на основе рыбьего клея, которые необходимы для осаждения в бочке сухих веществ и осветления пива для придания ему товарного вида. Эти осветлители состоят из коллагеновых молекул с высокой молекулярной массой; получают рыбий клей из плавательных пузырей тропических рыб [33].

Применяют также и некоторые другие добавки — хмель или гранулированный хмель для придания пиву дополнительного хмелевого аромата (иногда используют хмелевой экстракт), красители (карамельный колер или солодовый экстракт) и биоциды (метабисульфит натрия) в количестве, не влияющем на вкус и аромат пива.

В течение дображивания, длящегося около недели, пиво хранится на пивоваренном предприятии. Температура брожения примерно равна температуре теплового кондиционирования, например, около $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Образующийся в бочке газ выпускается через специальные устройства (шпунтаппараты) бочки, которые подбираются в зависимости от их газопроницаемости (на их основе и производится контроль CO_2).

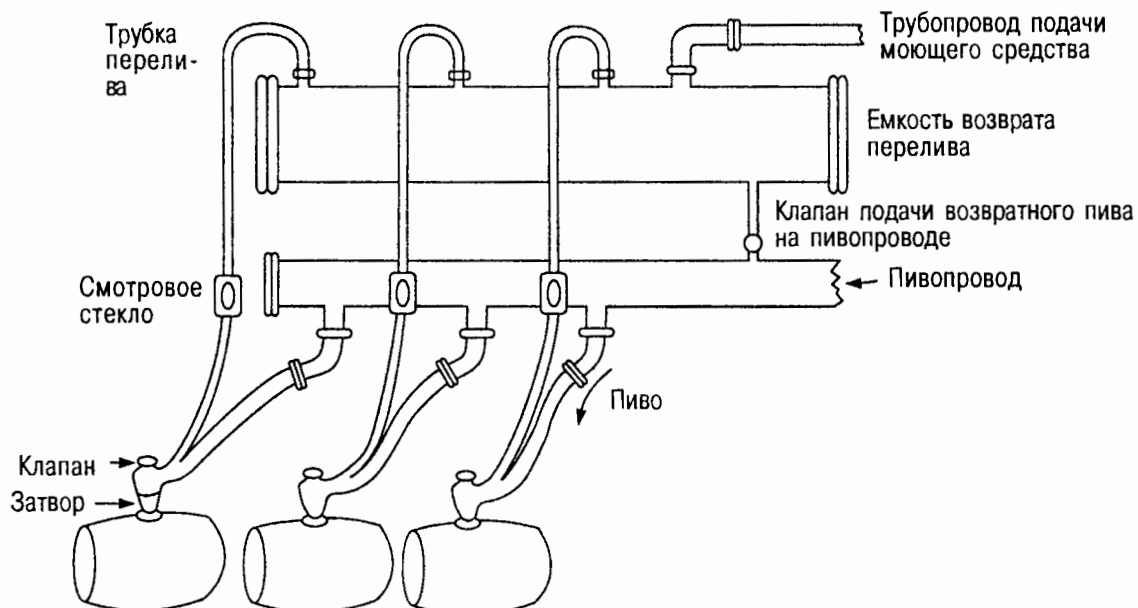


Рис. 16.16. Устройство розлива в бочки

После выпуска газа бочку оставляют на сутки или более для осветления, в ходе которого твердые частицы оседают в бочке. Затем бочку кладут набок, и готовое осветленное пиво откачивают.

Утилизация отходов при производстве пива

Твердые осадки в ходе брожения и кондиционирования, как и само пиво, являются ценным продуктом, и они тем более ценны, чем выше качество пива и дрожжей. Обычно перерабатываются три вида отработанных дрожжей [75]:

- дрожжевая суспензия из бродильных чанов (с содержанием СВ 8–15%);
- центрифугальные остатки с установок, расположенных между ферментерами и танками кондиционирования;
- донные отложения в танках кондиционирования (содержание СВ 2–7%, включая дрожжи и частицы холодной мути).

Для переработки донных отложений используются разные технологии и установки [36]:

- центрифуги;
- вакуумные фильтры;
- фильтр-прессы и листовые фильтры;
- системы удаления спирта;
- тангенциально-поточное фильтрование.

Центрифуги

Центрифуги (правильнее называть их центробежными сепараторами) бывают камерно-барабанными и тарельчато-барабанными. Они чаще всего применяются для уплотнения дрожжей из ЦКТб, причем старые конструкции давали вязкую массу, которую было сложно обрабатывать. Центрифуги характеризуются высоким энергопотреблением и, следовательно, эксплуатационными затратами. Центрифуги могут использоваться для выгрузки осадка из бродильного чана в танк для кондиционирования — с их помощью удаляется 98–99% дрожжей (25% по сухой массе). Характерной особенностью тарельчато-барабанных сепараторов является набор конических дисков с расстоянием между ними около 0,5–2 мм и углом конуса 30–50° (рис. 16.17). Продукт подается снизу и отводится в кольцеобразный зазор между тарелками и стенкой, по которому продвигается вверх к выпускному отверстию. Дрожжевые клетки движутся в горизонтальном направлении до соприкосновения со стенкой конуса, по которой они соскальзывают вниз и собираются на стенках. В настоящее время применяются центрифуги непрерывного действия с автоматизированной выгрузкой осадка. Формы загрузочного и выпускного отверстий могут быть разными. Для переработки донных отложений со дна бродильного чана применяются и центрифуги-декантеры, но они не столь эффективны.

Вакуумные фильтры

Вакуумные фильтры представляют собой вращающийся барабан (иногда с кизельгуровым слоем), который опускают на дно танка (рис. 16.18). Барабан обычно вращается таким образом, что поток обрабатываемого материала захватывается лишь частью его

окружности, а в центре барабана образуется разрежение. Существуют модификации таких барабанных вакуумных фильтров с возможностью соскабливания осадка со стенок или его смыва. В настоящее время такие фильтры применяются все реже из-за неизбежного захватывания ими кислорода.

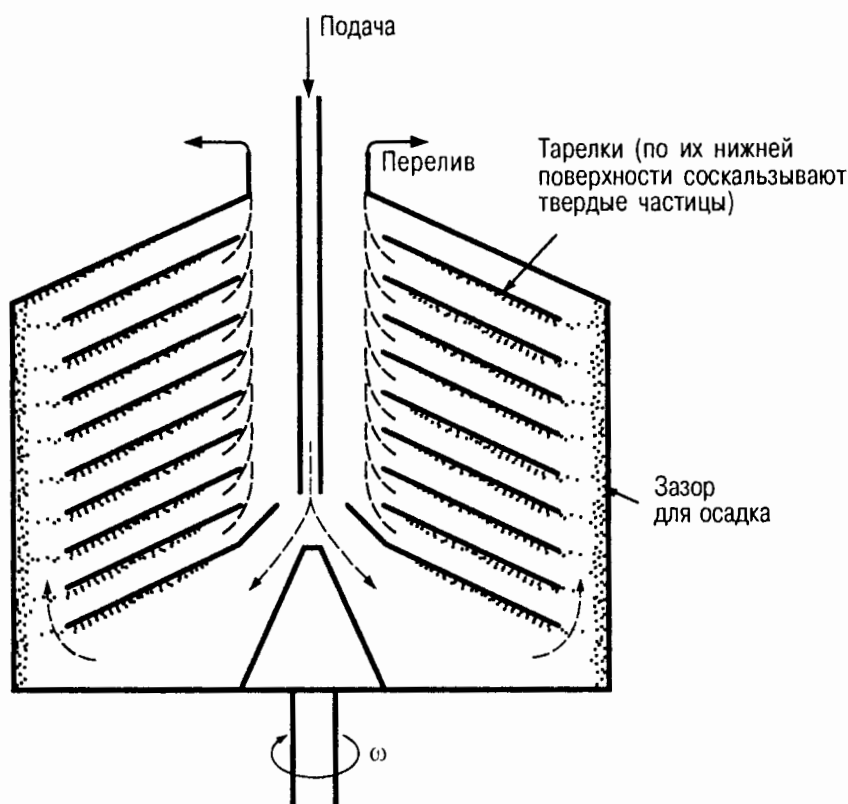


Рис. 16.17. Внутреннее устройство тарельчато-барабанной центрифуги в виде конуса.
По [47]

Фильтр-прессы

Один из наиболее распространенных способов утилизации отходов заключается в использовании фильтр-прессов. Для откачки пива из донного осадка бродильного чана применяют мембранные (диафрагмовые) дрожжевые прессы, а для донных осадков танка кондиционирования применяют как дрожжевые, так и горизонтально-листовые прессы. Дрожжи из ферментера содержат 40–60% сухих веществ и обычно состоят из здоровых неавтолизированных дрожжей, пригодных для повторного использования. В донном осадке бродильного чана дрожжи можно сконцентрировать до 30% (по сухой массе). Зачастую в донные отложения танка кондиционирования для улучшения отверждения добавляют вспомогательные фильтрующие средства, так как осадки, содержащие всего 20–40% сухих веществ, обрабатывать намного труднее — в них может содержаться большое количество белков. Утилизации твердых отходов, собираемых на таких системах фильтрации, следует уделять особое внимание. Если твердые отходы прессуются, то место им только на свалке. При прессовании дрожжей их можно перерабатывать на корм животным или применять для дистилляции спирта.

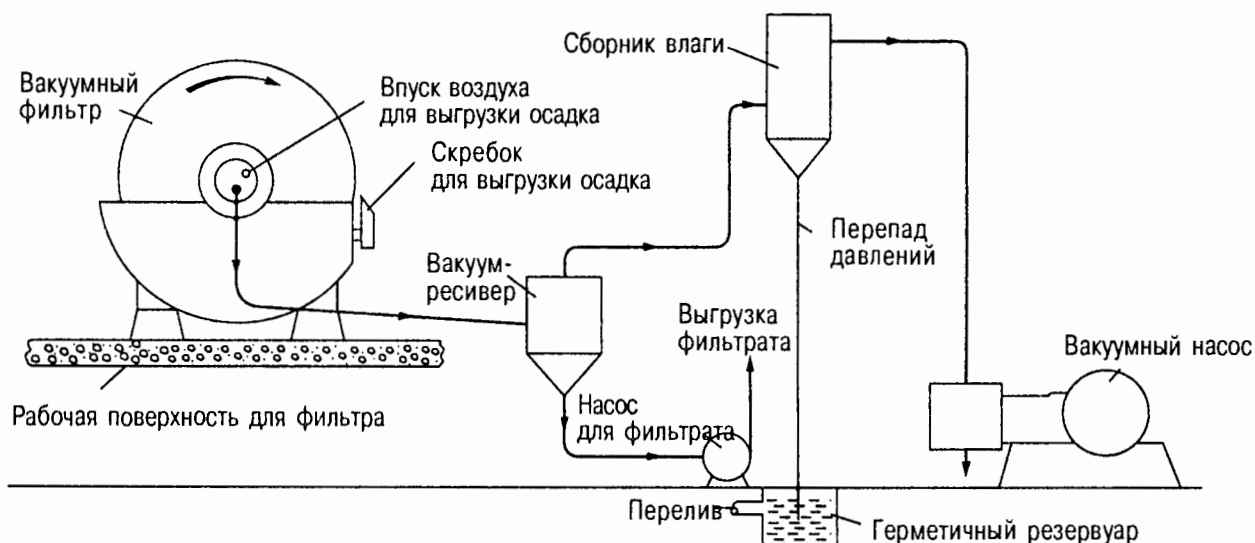


Рис. 16.18. Ротационный вакуумный барабанный фильтр. По [9]

Системы удаления спирта

Термический способ удаления спирта из пива заключается в его нагревании до $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ по мере прохождения через теплообменник в условиях частичного вакуума (рис. 16.19). Обычно в таком выпарном аппарате выпаривается 40% спирта (водяной пар отделяется от твердого остатка в циклонном сепараторе) [31]. Летучие соединения пива после фильтрования через активированный уголь обычно возвращаются в пиво. Твердые отходы и дрожжевая суспензия содержат клетки после лизиса и чаще всего продаются на корм скоту. Содержание спирта в них доходит до 18%.

Тангенциально-поточное мембранное фильтрование

Тангенциально-поточное мембранное фильтрование мы вкратце упоминали в конце раздела, посвященного фильтрованию. Не так давно эта технология стала применяться для обработки донных отложений в танках [22, 62]. Ее также широко используют для обработки донных отложений при производстве сидра, когда природа жидкости и температура (около $30\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводят к не слишком сильному загрязнению и можно получить высококачественный продукт. Принципиальная схема установки тангенциально-поточного фильтрования для обработки донных отложений представлена на рис. 16.20.

Тенденции

Одна из самых насущных потребностей современного пивоварения — поиск эффективных заменителей кизельгура, использование которого вызывает все больше возражений со стороны защитников окружающей среды и приводит к проблеме с его утилизацией. Применение технологий тангенциально-поточного фильтрования в производстве светлого пива сможет прийти на смену кизельгуровым фильтрам, как только будут решены проблемы засорения мембран и повышения качества продукта. По-прежнему одним из важнейших факторов будет оставаться стабильность пива, будут разрабатываться всё новые стабилизаторы. При стабилизации пива потребуется учитывать растущее разнообразие видов сырья и их влияние на стабильность пива. Ускоренное

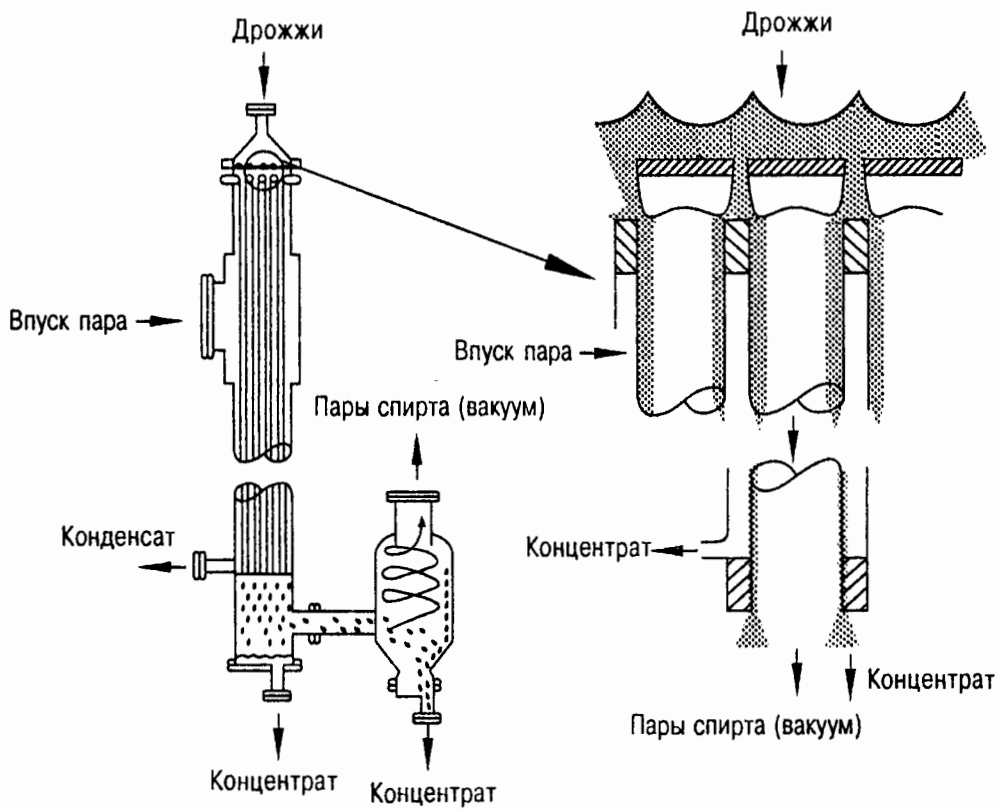


Рис. 16.19. Система удаления спирта из пива на основе выпарного аппарата. По [31]

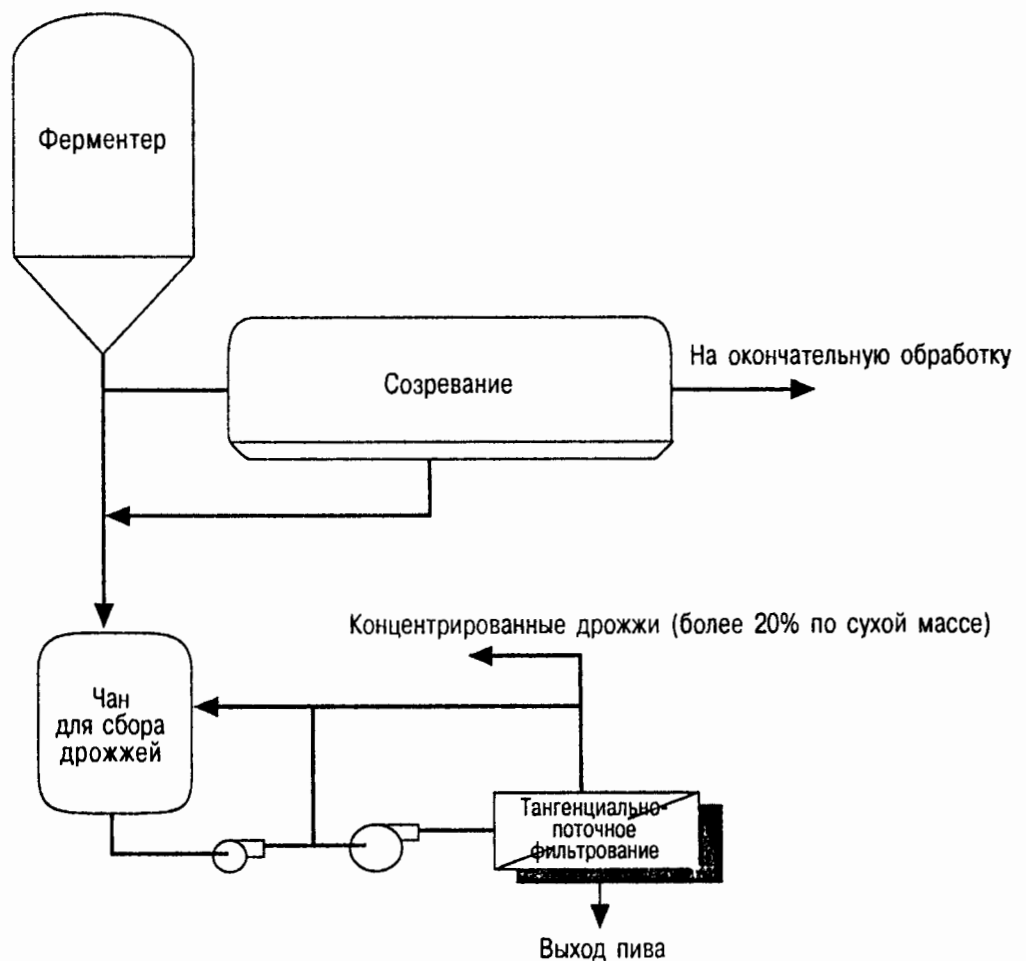


Рис. 16.20. Установка микрофльтрации для обработки донных отложений. По [62]

развитие методов холодного созревания пива и возможность выпускать пиво разных марок существенно скажутся на технологических процессах. Важную роль в будущем будут играть минимизация промышленных отходов, экономия энергии и воды и обработка стоков. Краткий обзор тенденций развития технологий пивоварения см. в [43].

Выражение признательности

Авторы благодарят генерального директора *BRI* за разрешение опубликовать эту главу и профессора С. В. Бэмфорта (*prof. C. W. Bamforth*) за рецензирование. Авторы также признательны д-ру Мартину Уокеру (*dr. Martin Walker*) за его участие в подготовке данной главы.

Литература

1. *Atkins, P.W.* (1982). *Physical Chemistry 2nd Edition*, Oxford University Press, Oxford.
2. *Bamforth, C.W., Muller, R.E., Walker, M.D.* (1993). Oxygen and oxygen radicals in malting and brewing: a review. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, 51(3), 79–88.
3. *Beckett, M.H.* (1985). Sterile pulp filtration implementation and optimization at the Adolph Coors company, *Master Brewer's Association of the Americas Technical Quarterly*, 22, 53–55.
4. *Beer, C.* (1989). Sterile filtration of beer, *Master Brewer's Association of the Americas Technical Quarterly*, 26, 89–93.
5. *Buckee, O.K., Morris, T.M., Bailey, T.P.* (1986). Calibration and evaluation of haze meters. *Journal of the Institute of Brewing*, 92 (5), 475–482.
6. *Buhler, T.M., Burrell, K.J., Eggars, H.U., Reed, R.J.R.* (1993). The application of membranes for new approaches to brewery operations. *Proceedings of the 24th European Brewery Convention Congress*, 691–700.
7. *Candy, E.P.* (1991). Beer nitration. *The Brewer*, 77(923), 333–339.
8. *Clarkson, S.P., Large, P.J., Bamforth, C.W.* (1992). Oxygen-scavenging enzymes in barley and malt and their effects during mashing. *Journal of the Institute of Brewing* 98(2), 111–115.
9. *Coulson, J.M., Richardson, J.F.* (1977). *Chemical Engineering*, Pergamon Press, (ISBN 0–08–022919–0), 2, 351–354.
10. *Dadic, M.* (1971). Chemical constituents of Nylon–66 beer adsorbate. II thin layer chromatography of the acidic and alkaline hydrolysis products. *Journal of the Institute of Brewing*, 77, 48–56.
11. *Dadic, M.* (1973). Comparative adsorption of beer constituents by nylon–66 and Polyclar AT, *Master Brewer's Association of the Americas Technical Quarterly*, 10, 60–64.
12. *Dadic, M.* (1984). Beer stability — a key to success in brewing. *Master Brewer's Association of the Americas Technical Quarterly*, 21, 9–26.
13. *Del Vecchio, H.W., Dayharsh, C.A., Baselt, E.C.* (1951). Thermal death time studies on beer spoilage organisms, *American Society of Brewing Chemists, Proceedings*, 50, 45–50.
14. *Duchek P.*, Cold sterilisation of beer—pointers for operators, *Brauwelt International* 1, 36–38.
15. *Dymond, G.* (1993). Pasteurisation of beer in plate heat exchangers: lower costs and higher quality. *The Brewers Digest*, 68 (9), 22–31.
16. *Fernyhough, R., Ryder, D.S.* (1990). Customized silicas — a science for the future. *Master Brewer's Association of the Americas Technical Quarterly*, 27, 94–102.
17. *Fischer, W.* (1992). Reprocessing or disposal of kieselguhr sludge? *Brauwelt International*, 1, 60–65.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВКУСОВЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. К. Коул, Э. К. Нобл
(*V. C. Cole, A. C. Noble*)

Введение

Характерный вкус и аромат пива, вина и других спиртных напитков, полученных дистилляцией или добавлением спирта, зависят от многих факторов — сырья, вкусо-ароматических добавок и производственных технологий, включая брожение, дистилляцию и последующую выдержку (созревание). В этой главе о химии вкуса и аромата алкогольных напитков мы рассмотрим вклад сырья, технологий и выдержки в формирование вкуса и аромата пива, вина и крепких спиртных напитков.

В спиртных напитках выявлено более 1300 летучих соединений [86], причем в одном соке из винограда сорта *Sauvignon blanc* выделено 213 соединений [114]. За редким исключением воспринимаемые нами вкус и аромат являются следствием определенного сочетания многих соединений, а не результатом действия какого-то одного «основного» вещества. Основные продукты брожения в спиртных напитках — это сложные эфиры и спирты, присутствующие в больших концентрациях. Они обычно формируют лишь основной, «фоновый» вкус и аромат, тогда как характерные для конкретного напитка ароматические ноты формируются в результате действия соединений, присутствующих в следовых количествах. Поскольку о том, какие именно соединения определяют характерный для данных напитков вкус и аромат, известно еще очень мало, ниже основное внимание мы уделим тем летучим соединениям, относительно которых доказано их влияние на формирование характерных вкусо-ароматических свойств, и тем технологическим операциям, которые на них влияют.

Сырье

Аромат вина, обусловленный сортом винограда

Несмотря на все успехи по выявлению и определению соединений, присутствующих в винах из винограда вида «витис винифера» (*Vitis vinifera*), конкретные соединения, влияющие на свойственные данным винам вкусо-ароматические свойства, удалось определить лишь в некоторых случаях. В то же время «гармоничный виноградный вкус и аромат» вин из винограда вида «витис лабруска» (*Vitis labrusca*) обусловлен в основном присутствием метилантранилата, метилфуранеола и *o*-аминоацетофенона [116]. Перечни присутствующих в винах летучих соединений приводятся в разных

работах (см., например, [98, 108]), причем среди них доминируют продукты брожения. Для выявления и исследования следовых количеств соединений, определяющих характерные особенности вина и передаваемых вину виноградом, требуется значительное повышение их концентрации.

Сорт винограда, технология возделывания винограда, климатические и почвенные условия, а также географическое местоположение виноградника влияют на развитие лозы и химический состав ягод винограда, что, в свою очередь, обуславливает характерные особенности вкуса и аромата вина, выявляемые в ходе дескриптивного органолептического анализа [29, 33, 40, 50, 74, 78, 83]. Несмотря на большой объем проведенных исследований, удалось выявить основные ароматобразующие соединения лишь для небольшого числа сортов винограда. Примерами таких характерных соединений, переходящих в вино из ягод винограда, являются терпены в винограде ароматных сортов и алкоксипиразины в некоторых вегетативных (или травянистых) окультуренных сортах. В ходе органолептического анализа была получена количественная оценка некоторых ароматических нот, свойственных отдельным сортам винограда — например, ягодной в *Zinfandel* [78], *Cabernet Sauvignon* [50] и *Pinot noir* [40] или перечной в *Zinfandel* [50], однако в вине характерных соединений, обуславливающих эти ароматы, до сих пор не выявлено.

Одним из классов соединений, формирующих характерный цветочный аромат в «ароматических» сортах винограда вида *Vitis vinifera* (*Muscat*, *Gewuerztraminer* и *Riesling*), являются терпены. В сортах мускатного винограда и приготовленных из них винах было выявлено свыше 60 соединений монотерпенов, наиболее распространенными из которых являются гераниол, линалоол и нерол, а в меньшем количестве были выявлены цитронеллол, неролоксид, α -терпинеол, диендиол-I и различные формы оксидов линалоола [127], но более 90% терпенов присутствуют в нелетучем состоянии, будучи связанными с молекулами сахара. Предполагается [147], что эти гликозиды играют роль ароматических предшественников (прекурсоров) в сортах винограда с цветочным ароматом. Терпены, выделяемые при гидролизе из гликозидов винограда мускатных сортов, при их добавлении в вино усиливали цветочный аромат, что свидетельствует о важности этих не обладающих собственным ароматом терпеновых гликозидов для формирования органолептических свойств [78]. Характерный аромат винограда сорта *Gewuerztraminer* более точно приписывается действию *цис*-розен-оксида, β -дамасценаона и линалоола, которые высвобождаются из гликозидов при гидролизе [41, 42, 84].

Содержание свободных и связанных терпенов обычно возрастает под воздействием света [99, 101] и по мере созревания винограда [86, 148, 149], так что размещение виноградников на участках с хорошей освещенностью и сбор ягод в период их максимального созревания способствуют достижению максимальной концентрации монотерпенов. Увеличить степень экстракции терпенов и их гликозидов из кожицы винограда можно путем увеличения продолжительности контакта суслу с кожицей или повышения давления при прессовании ягод [55]. В качестве одной из технологических стадий получения вина предложен ферментативный гидролиз этих не обладающих вкусом и ароматом прекурсоров. Несмотря на проведение ряда исследований, никаких гликозидаз, активных при содержании сахара выше 1–2%, выявить не удалось, хотя было выделено несколько гликозидаз, эффективных в вине [6, 115]. Терпеновые гликозиды в виноградном соке или вине медленно гидролизуются благодаря катализу

кислот [87]. Считается, что вино с очень высокой кислотностью, используемое в производстве бренди, приводит к формированию у него более сильного цветочного аромата, чем виноград с меньшей кислотностью в зрелом состоянии, применяемый для получения виноматериалов для последующей дистилляции [126].

В отличие от ароматических сортов винограда, в винограде *Chardonnay* было выявлено очень небольшое содержание терпенов [26, 112], за исключением итальянской разновидности этого сорта [137]. В неароматических сортах белого винограда (*Chardonnay*, *Sauvignon blanc* и *Semillon*) были обнаружены гликозиды C₁₃-норизопреноидов, включая теаспираны, витиспираны и β-дамасценон [110, 113, 114]. В более чем 70% выявленных в *Chardonnay* гликозидов содержались норизопреноиды в виде агликона [113], многие из которых образовались в результате распада каротиноидов [146, 151]. Способность нетерпеновых гликозидов быть прекурсорами ароматических соединений была подтверждена для трех сортов белого винограда. Гидролиз гликозидов винограда сортов *Chardonnay* или *Semillon* усиливает чайный, цветочный, лаймовый, дубовый, тальковый и ананасовый ароматы. Добавление в вино агликонов, высвобождаемых в результате гидролиза из гликозидов белого винограда *Sauvignon*, усиливает чайные, дубовые, медовые и лаймовые ноты, но при этом не сказывается на характерных для этого сорта нотах спаржи и сладкого красного перца [35].

В красных сортах винограда большинство агликонов являются норизопреноидами или нортерпеноидами, продуцируемыми каротинами [99, 151]. Световое воздействие на виноград повышает содержание этих дериватов каротиноидов, что было показано на примере сорта *Syrah*. Выдержка ягод на солнечном свете перед их покраснением увеличивает в них содержание каротиноидов, а после покраснения — ускоряет распад этих красящих веществ [99]. Метаболит каротинидов, β-дамасценон, продуцируемый прекурсором гликозидов, повсеместно присутствует в красном винограде (сообщается о его выявлении в *Cabernet Sauvignon*, *Cabernet Franc*, *Merlot*, *Grenache* и *Pinot noir* [56]), а также в некоторых сортах белого винограда. Кроме того, в красном винограде гидролиз гликозидов существенно сказывается на аромате вина, хотя этот аромат не столь характерен, как у вина из ароматических сортов белого винограда. Агликоны, выделенные из гликозидов винограда сорта *Shiraz*, усиливают при добавлении в вина черешковый, землистый, сигарный и табачный ароматы. Только в одной исследовавшейся пробе методом ГХ-офлактометрии был определен характерный для вин из винограда *Shiraz* аромат черного перца, но идентифицировать ответственное за него соединение не удалось [1]. Гидролизованные гликозиды из винограда *Cabernet Sauvignon* и *Merlot* увеличивают в соответствующих винах интенсивность аромата инжира, табака и шоколада [36].

Аромат сладкого красного перца вин *Sauvignon blanc* и *Cabernet Sauvignon*, зачастую характеризуемый как «травянистый» (или «растительный»), позволил сделать предположение, что в винограде этих сортов присутствует 2-метокси-3-изобутилпирозин (МИБП) [7]. Ранее было показано, что это соединение обуславливает характерный аромат красного сладкого перца [12]. С помощью анализа изотопно помеченных пирозинов методом селективной ионной масс-спектрометрии [46] оно было идентифицировано в винах *Sauvignon blanc* и *Cabernet Sauvignon*, причем были получены и количественные данные о его содержании. Оказалось, что максимальное содержание МИБП в винограде наблюдается в период покраснения ягод, а также в винограде из зон с более прохладным климатом [3, 57].

Виноград *Cabernet Sauvignon*, выращенный в затененных виноградниках, и произведенные из него вина отличаются более сильным «травянистым» ароматом, чем виноград, произрастающий на более открытых солнечных местах [71], что хорошо согласуется с данными о том, что МИБП расщепляется при слабой освещенности [49]. В аналогичном эксперименте с виноградом *Sauvignon blanc* освещенность в зоне созревания ягод путем удаления листы была увеличена, и это привело к снижению интенсивности травянистого аромата вина [5]. Из винограда *Cabernet Sauvignon*, выращенного на винограднике с низкой освещенностью, было получено вино с более интенсивным травянистым ароматом (сладкого красного перца) и в 10 раз большим содержанием МИБП, чем у вин из винограда, выращенного на более освещенных участках [76]. Точный участок и путь синтеза МИБП и выявленного в винограде и винах деривата изопропила до сих пор неизвестны.

Летучее соединение серы (4-меркапто-4-метилпентан-2-он, ММП), ответственное за аромат, называемый «самшитным» (или «ароматом черносмородиновых почек») было обнаружено в винах *Sauvignon blanc* [21] и *Scheurebe* [41, 42]. Относительно недавно в винах *Sauvignon blanc* [133], *Merlot* и *Cabernet Sauvignon* [11] было обнаружено соединение 3-меркаптогексилацетат, дающее аромат, также описываемый как «самшитный» или «цветка ракичника». Характерный для *Sauvignon blanc* травянистый или самшитный аромат в ходе брожения усиливается, так как эти сильнодействующие тиолы (ММП и 3-меркаптогексанол) высвобождаются из прекурсоров их конъюгатов S-цистеина в процессе метаболизма дрожжей [134].

Нелетучие соединения винограда оказывают огромное влияние на вкус вина и ощущение его во рту, а также на его поведение при выдержке [75]. Содержание в винограде виннокислотной и яблочной кислот уменьшается по мере его созревания и зависит от климатических условий, условий сбора и степени зрелости ягод, а их содержание в вине — также от применяемых технологий и выдержки.

Степень горечи и терпкости вина существенным образом зависит от наличия танинов (флавоноидных фенолов), экстрагируемых из кожицы и косточек винограда [75]. Увеличение продолжительности контакта суслу с кожицей может увеличить содержание фенолов до более 3000 мг/л (в пересчете на галловую кислоту) [124]. Выдержка (созревание) красного вина (будь то в бутылках или бочках) ассоциируется с уменьшением терпкости вина (его «выдержанностью») из-за полимеризации танинов. Крупные молекулы полимеризованных танинов, образованные в ходе медленного окисления, со временем становятся нерастворимыми и выпадают в осадок, что приводит к снижению терпкости выдержанного вина. Относительные терпкость и горечь танинов зависят главным образом от степени их полимеризации. Мономеры характеризуются большей горечью, чем терпкостью, но по мере полимеризации танинов терпкость возрастает быстрее, чем горечь. Свою роль в этом процессе играет и стереометрическая структура молекул: димер процианидина, имеющий связь «катехин–катехин» 4–6, является более горьким и терпким, чем его аналог со связью 4–8. На относительную терпкость влияет также природа присоединенного звена (катехина или эпикатехина) [89, 102].

Зерновые ароматы пива, виски и джина

Вино получают сбраживанием виноградного сока, а пиво — сбраживанием сахаров, содержащихся в пророщенном зерне (сусле). У пива и вина есть некоторые общие органолептические свойства, так как в них содержатся общие продукты брожения — этиловый спирт, сложные эфиры, придающие спиртным напиткам фруктовые оттенки, алифатические кислоты, высшие спирты, соединения серы, альдегиды и т. п. При производстве пива ячмень проращивают в ходе солодоращения, измельчают, затирают в горячей воде и затем кипятят с хмелем для получения сусла. Вкус и аромат пива и его дистиллятов отличаются от вкуса и аромата вина и его дистиллятов — в основном вследствие происходящих в ходе солодоращения ферментативных изменений и под действием температуры при сушке солода и кипячении сусла. Хотя в пиве было выявлено свыше 800 летучих соединений, лишь несколько из них формируют характерный вкус и аромат пива. На содержание и состав образующихся вкусо-ароматических соединений влияют температура и продолжительность сушки солода, а также содержание в нем влаги. При кипячении сусла и брожении многие вкусо-ароматические соединения претерпевают химические изменения [69].

При доферментативной обработке зерна солодовые, карамельные, зерновые, ореховые и хлебные вкусо-ароматические характеристики формируются тремя путями. Большинство летучих соединений продуцируется в процессе ферментативного и химического окисления ненасыщенных жирных кислот. При солодоращении зерновых культур липоксигеназа и другие ферменты воздействуют на ненасыщенные жирные кислоты, продуцируя продукты окисления, которые затем преобразуются в ходе химических реакций и тепловой обработки. Некоторые из этих летучих соединений придают пиву травянистый или зерновой ароматы, а также служат прекурсорами кислотных пивных ароматов [135].

Содержание свободных аминокислот ферментативно возрастает в ходе солодоращения, а затем они расщепляются с образованием соответствующих альдегидов, которые сами по себе могут иметь солодовый аромат или вступать в реакцию с редуцирующими сахарами при сушке солода [135] или кипячении сусла [69], в результате чего появляются продукты реакции Майяра с карамельным, зерновым, ореховым или хлебным ароматом. К продуктам реакции Майяра относят пиридины, пиразины и пирролины (способствующие формированию ароматов хлебной корочки, растительного ипряного (орехового) ароматов), а также циклические соединения типа фуранеола, изо-мальтола и мальтола (формирующие в пиве ароматы ириса, карамели или жженки) [69]. К продуктам реакции Майяра из пролина относят пирролы, существенно влияющие на формирование зернового и хлебного ароматов [69, 135].

Степень формирования продуктов реакции Майяра зависит от температуры и содержания влаги в солоде при сушке, влияя на вкусо-ароматические различия разных типов пива. В эле продуктов реакции Майяра больше, чем в пиве низового брожения, так как сушка солода в первом случае проводится при более высоких температурах. Янтарный, коричневый и черный солода сушатся соответственно при более высоких температурах, в зависимости от которых возрастает содержание продуктов реакции Майяра, переходящих из них в пиво [69]. Большинство продуктов реакции Майяра не претерпевает изменений под действием дрожжей и обнаруживаются в пиве [51].

Основным источником горечи и терпкости пива являются флавоноиды, включая катехины и антоцианогены (и их полимеры), экстрагируемые из зерновых культур и

хмеля. Кроме того, горечь обусловлена также воздействием изо- α -кислот хмеля [69, 106] и других соединений, образующихся в результате реакций пролина с аминокислотами в процессе тепловой обработки солода [135].

S-метил метионин, образующийся при ферментативных реакциях в процессе проращивания солода, в ходе его сушки и кипячения суслу преобразуется в диметилсульфид (ДМС) [51, 135], который является важнейшим ароматобразующим соединением в пиве низового брожения, где его содержание составляет 30–70 ppb (частей на миллиард), придавая пиву аромат вареной капусты или спаржи. Выявленные в зерновых культурах коричная и бензойная кислоты преобразуются при сушке солода и другой высокотемпературной тепловой обработке пива в винилфенолы [69, 135] (эти фенолы способствуют формированию в солодовом виски копченого, фенольного и пряного аромата). В ходе кипячения суслу концентрация этих ароматических соединений возрастает, как и концентрация гидроксиметилфурфурала, фурфурала и 5-метилфурфурала [51], что придает пиву ноты карамели и «хлебной корочки».

Аромат хмеля в пиве

Хмель играет настолько важную роль в формировании вкуса и аромата пива, что вкус неохмеленного пива иногда описывают как «неподслащенный спиртосодержащий лимонад» [138]. Кипячение суслу с хмелем позволяет сформировать горечь пива благодаря экстракции содержащихся в хмеле изопреновых смол, особенно α -кислот. При кипячении суслу эти кислоты изомеризуются до более горьких изо- α -кислот, являющихся производными гумулена. Окисление хмеля в ходе хранения позволяет получить более горький продукт [69].

В хмелевом масле содержится более 200 соединений, включая многочисленные терпены, а также сложные эфиры, кетоны, спирты, циклические эфиры, кислоты и серосодержащие соединения [69]. Около 75% терпенов такого масла образуют β -мирцен, α -гумулен и β -кариофиллен [69, 136]. Состав терпенов зависит от сорта хмеля. К минорным терпенам хмелевого масла, также влияющим на формирование вкуса и аромата пива, относятся линалоол, гераниол, β -ионон и β -дамасценон. Если хмель добавляют в начале кипячения суслу, то хмелевое масло не сохраняется, а если его добавляют ближе к концу кипячения, то пиво приобретает более выраженный цветочный аромат; если же хмель добавить после брожения (сухое охмеление), то пиво получается с более пряным, смолистым ароматом [69]. Считается, что продукты окисления гумулена (сесквитерпеноиды) придают пиву «хмелевой» аромат, а монотерпены линалоол и гераниол отвечают за цветочные тона. Аромат сухого хмеля формируется присутствующими в хмеле кетонами и сложными эфирами [69]. Серосодержащие соединения хмеля могут придавать пиву сернистые ароматы, в частности, вареной капусты или сыра [51, 69].

Роль сырья в формировании аромата джина, водки и виски

Источник углеводов, будь то картофель, пшеница, кукуруза, виноград или меласса, не оказывает никакого влияния на аромат дистиллятов высокой крепости типа водки, будучи просто источником сбраживаемых сахаров. Если в сырье больше крахмала, чем сахара, то сначала следует обеспечить расщепление крахмала до сбраживаемых сахаров.

И джин, и виски получают дистилляцией сброженного зерна, то есть по сырью они сходны. По существу, это неохмеленное пиво после дистилляции. Джин производят дистилляцией в основном зернового «пива» с добавлением небольшого количества соложенного ячменя. Поскольку джин получают из почти нейтрального спирта, его вкус и аромат формируются в основном ингредиентами, добавляемыми в ходе второй дистилляции или (в случае «американского джина») непосредственно в дистиллят. К таким вкусо-ароматическим добавкам относятся ягоды можжевельника (всегда) и семена кардамона (обычно), а также другие вещества растительного происхождения — сушеная лимонная и апельсиновая цедра, фиалковый корень, корень дягиля, семена тмина и аниса, фенхель (лакричный корень) и другие пряности (подробнее см. главу 13, а также работы [17] и [38]). Аромат, придаваемый джину этими растительными компонентами, возникает благодаря терпенам. В ягодах можжевельника содержатся α -пинен, γ -мууролен, мирцен, α -терпинеол и другие терпены с сосновым ароматом. В кориандре, придающем пиву пряный аромат, содержатся линалоол, а также небольшое количество α -пиненов и других терпенов [17]. *D*-лимонен проявляется при добавлении цедры цитрусовых, а коричный альдегид — при добавлении коры коричневого дерева [119].

Солодовое виски представляет собой продукт дистилляции неохмеленного пива, выдержанный в обожженных дубовых бочках. Используемое для его приготовления пиво не пастеризуется (в отличие от обычного пива), получают его без кипячения сусла. Виды виски, производимые из солодового пива, относят к солодовому виски, а производимые из зернового пива — к зерновому виски. Вкус и аромат большинства видов виски, получаемых купажированием этих двух типов виски, определяются в основном солодовым виски, так как зерновое виски по аромату практически нейтрально [143].

Основным процессом, влияющим на изменение вкусо-ароматических свойств пива для приготовления солодового виски, является сушка солода [88]. Ароматические соединения в солоде образуются в результате реакций Майяра (выше, в разделе о пиве, мы их уже упоминали) [143], тогда как при сжигании торфа образуются пиридины и тиазолы [88], а также соединения, придающие продукту «копченый» аромат — фенолы, крезолы и гваяколи [52]. Компоненты пиридина способствуют формированиюпряного, травянистого, землистого, карамельного, «жареного» и резиноподобного ароматов [63]. Поскольку пиридины и тиазолы характеризуются более низким порогом восприятия, чем фенолы, и они больше восстанавливаются в ходе дистилляции, то их вклад в формирование аромата виски больше [88].

Роль плодов в формировании аромата вина и бренди

В бренди присутствует больше летучих соединений, чем в других спиртных напитках, причем соединений, определяющих их аромат, как правило, нет. Брожение полностью изменяет аромат плодового сока, чему способствует как образование летучих соединений дрожжами, так и изменение летучих соединений, изначально присутствовавших в плодах. Метанол, присутствующий во всех плодовых бренди (за исключением виноградного), образуется в результате воздействия эстеразы на пектины и может способствовать образованию резкого побочного привкуса [27].

Вкус и аромат кальвадоса (яблочного бренди) преимущественно формируются в результате выдержки напитка в дубовых бочках. В яблочных и большинстве грушевых

дистиллятов аромат, как правило, выражен слабо. В зрелых грушах сортов *Williams* или *Bartlett* присутствуют сложные эфиры *транс-2-цис*-декадиеновой кислоты [94], способствующие формированию в дистилляте персикового аромата. Груши других сортов не придают дистиллятам ароматов, свойственных отдельным сортам груш, но в этих дистиллятах содержится много 1-бутанола и 1-гексанола, образующихся в ходе брожения при гидролизе соответствующих ацетатов [27].

Спиртные напитки из косточковых плодов по сравнению с другими дистиллятами характеризуются большим содержанием бензальдегида и бензилового спирта, этилбензоата и бензилацетата. Бензальдегид и бензиловый спирт образуются в результате гидролиза амигдалина косточек, и, если брожение проводится вместе с косточками, эти соединения присутствуют в бренди в намного большей концентрации. В напитке «кирш» (*Kirsch*) отмечается большое содержание сложных эфиров уксусной кислоты, которые продуцируются уксусной кислотой, образовавшейся еще до начала брожения. Основными ароматическими соединениями здесь являются этилацетат, сложные эфиры алифатических кислот, бензальдегид и бензиловый спирт. Абрикосовое бренди по сравнению с другими бренди из косточковых фруктов характеризуется повышенным содержанием оксидов линалоола, терпеновых спиртов и γ -лактонов [132].

В сброженном яблочном сидре характерные ароматообразующие диоксаны (типа 2-метил-4-пентил-1,3-диоксана) продуцируются в ходе конденсации 1,3-диола, свойственных каждому плоду, и ацетальдегидом, образующимся при брожении (см. также главу 4 и работу [25]).

Брожение

Некоторые специалисты утверждают, что важнейшими факторами, влияющими на формирование вкуса и аромата спиртных напитков, являются дрожжи и условия брожения [63, 130]. В ходе первого (спиртового) сбраживания сахаров дрожжи (чаще всего *Saccharomyces cerevisiae*) продуцируют этиловый спирт, двуокись углерода и ряд побочных продуктов, среди которых наибольшая концентрация в вине и спиртных напитках после дистилляции отмечается у спиртов, ацетатов и этиловых эфиров жирных кислот (C_4-C_8) [82, 108]. Результаты газовой хроматографии при исследовании воздушного зазора в бутылках с разными винами оказались весьма сходны — везде доминировали сложные эфиры, сивушные спирты, а также 2-фенилэтанол и его ацетаты [77]. Газохроматографические исследования следов летучих соединений в виски, коньяке и роме дали очень близкие результаты. Несмотря на некоторые различия в их содержании, одни и те же соединения присутствовали во всех дистиллятах (изоамиловый спирт и этилкаприлат, капрат, лаурат, миристат, пальмитат и пальмитолеат) [129].

Штаммы дрожжей

Вырабатываемые дрожжами в ходе брожения сложные эфиры участвуют в формировании типичного фруктового аромата — так называемого «букета брожения», характерного для любого молодого вина, но из-за быстрой гидролизации сложных эфиров в кислой винной среде очень скоро обнаружить различия во фруктовом аромате вин, изготовленных с применением разных штаммов и видов дрожжей, практически не удастся. Через 1 мес. хранения уже невозможно обнаружить различия между вина-

ми, полученными с использованием разных штаммов *S. cerevisiae* и *Saccharomyces bayanus* [9]. Различить вина, сброженные с применением четырех штаммов *S. cerevisiae*, удастся только по концентрации сложных эфиров; причем один из них дает наивысшую концентрацию сложных эфиров [68]. Различие в концентрации летучих соединений, продуцируемых разными штаммами *S. cerevisiae* и *S. bayanus*, было подтверждено в ходе нескольких исследований, но о результатах соответствующих органолептических анализов вин данных нет [4, 32]. При исследовании аромата вин и содержания в них терпенолов, гидролизованных гликозидазой дрожжей в ходе брожения с помощью трех штаммов *S. cerevisiae*, различий между ними выявлено не было [23].

Несмотря на то что применение разных штаммов дрожжей позволяет получать вина с разным ароматом, эти различия не очень велики (за исключением вин, производимых из суслу с дефицитом питательных веществ). При дефиците питательных веществ брожение может прекратиться (то есть дрожжи не смогут переработать весь сахар) или начнет вырабатываться сероводород. Имеются данные о штаммах дрожжей, генетически склонных к выработке сероводорода [103, 105]. В виноделии обычно применяются штаммы *S. cerevisiae* или *S. bayanus*, но не из-за их ароматобразующих свойств, а из-за холодо- и спиртостойкости. Тем не менее в работе [104] предлагается подбирать для каждого типа вина свой штамм дрожжей на основе его способности продуцировать летучие соединения, жизнеспособности и стойкости к двуокиси серы, поскольку «разные штаммы дрожжей продуцируют разное содержание в вине вторичных метаболитов».

Внесение дрожжей *S. cerevisiae* и добавление двуокиси серы обычно применяют для предотвращения роста диких дрожжей типа *Hansenula* или *Pichia*, способствующих образованию этилацетата [80], либо *Brettanomyces*, приводящих к высокому содержанию этилфенолов, которые дают в конечном продукте так называемый «конский» (или «животный») запах [14]. В белых винах (и пиве) некоторые штаммы *S. cerevisiae* могут также декарбоксиллировать производные коричной кислоты до винилфенолов, что дает фенольный, дымный или «лекарственный» побочный аромат. В этой реакции участвует один из ферментов, который подавляется флавоноидными фенолами, и поэтому фенольный аромат красных вин формируется по другому пути [16]. Важным фактором формирования аромата бургундских *Pinot noirs* является этилцинамат, придающий им коричный аромат (аромат вишневых косточек); это соединение может образоваться при этерификации дрожжами коричной кислоты [70]. В этой же работе впервые были выявлены в вине этилдигидроциннамат (придающий аромат бальзама) и этилантранилат (фруктовый аромат).

Что касается столовых вин, то присутствующие в них сивушные спирты характеризуются высоким порогом восприятия и, следовательно, незначительно влияют на аромат вина. С другой стороны, сивушные спирты существенны для аромата продуктов, получаемых путем дистилляции. Так, они играют большую роль в органолептических свойствах виски и бренди — считается, что сивушные спирты придают напиткам полноту и глубину аромата. В светлых типах бренди (малоплотных) содержится около 0,60–0,75 г/л сивушных спиртов (в расчете на абс. спирт), в бренди средней плотности — 0,75–0,90 г/л, а в «тяжелых», плотных типах — 0,90–1,00 г/л [43]. Ацетальдегид, составляющий до 90% всех альдегидов вина, продуцируется как промежуточный продукт в ходе образования сивушных масел. Синтез ацетальдегида определяется штаммом дрожжей, и повышенные концентрации этого соединения встречаются в бедной питательными веществами среде [80].

Считается, что, в отличие от вин, штаммы применяемых дрожжей оказывают огромное влияние на аромат пива [69]. Разные штаммы дрожжей отличаются по продуцированию сложных эфиров и жирных кислот. Так, «каприловый» аромат определяется содержанием октановой и декановой кислот; дрожжи низового брожения (*Saccharomyces carlsbergensis*) продуцируют их больше, чем применяемые для производства эля верховые дрожжи (*S. cerevisiae*). По некоторым данным, разница в продуцировании высших спиртов разными видами и штаммами дрожжей при производстве пива может быть пятикратной [30]. В эле, брожение которого ведется при 20 °С, содержание сивушных спиртов выше, чем в лагерном пиве, сброживаемом при 0 °С. Дрожжи *Brettanomyces* считают непригодными для производства пива (за исключением пива типа «Ламбик»), так как они способствуют формированию побочных ароматов [37, 39].

Температура

Более высокая температура брожения (и большее содержание аминокислот) способствует образованию в пиве и других продуктах брожения зерновых культур сивушных масел [30, 80]. При брожении вин при более высоких температурах образуется больше сложных эфиров, но при этом наблюдается снижение содержания присутствующих во фруктах короткоцепочечных сложных эфиров [54] и некоторых летучих соединений, в частности терпенов, присутствующих в ароматических сортах винограда.

Влияние кислорода

При аэробном брожении формируется иной состав сложных эфиров, чем при анаэробном. В целом при анаэробном брожении образуется больше сложных эфиров, например, этилгексаноата, этилоктаноата (и тот и другой дают фруктовый аромат) и фенилэтилацетата (дает медовый аромат и аромат розы), — в два раза [80]. Контакт сброживаемого вина с воздухом может привести к продуцированию уксусной кислоты (из-за контаминации вина *Acetobacter*), ацетальдегида и сильному потемнению под действием нефлавоноидных фенолов.

Брожение в бочках

Вина, сброженные в бочках, характеризуются повышенным содержанием высших спиртов и пониженным содержанием сложных эфиров жирных кислот [13], что несколько заглушает фруктовый характер вина. Контакт дрожжей с древесиной дуба приводит к тому, что некоторые вкусо-ароматические соединения из древесины трансформируются дрожжами. В ходе брожения в бочках фурановые альдегиды, большинство которых дает аромат жареного миндаля, редуцируются дрожжами с образованием фурфуроловых спиртов. Эти редуцирующие реакции встречаются гораздо реже, если вино переливают в бочки после окончания брожения. Кроме того, дрожжи при брожении в бочках метаболизируют вапилин, что сказывается на снижении ванильного аромата вина в бочках [13].

Яблочно-молочное брожение

В ходе вторичного (яблочно-молочного, ЯМБ) брожения бактерии *Lactobacillus* или *Leuconostoc* продуцируют летучие соединения, включая и «сливочный» компонент — диацетил [8].

При этом снижается кислотность путем преобразования яблочной кислоты (с двумя карбоксильными группами) в молочную кислоту с одной карбоксильной группой. ЯМБ происходит в большинстве красных вин, в связи с чем в них ощущаются выраженный «сливочный» аромат и более низкая кислотность. ЯМБ из соображений «стиля» поощряется в производстве белых бургундских вин и вин *Chardonnay*, а в производстве вин из большинства сортов ароматического винограда ему препятствуют. В ходе дрожжевого брожения продуцируются также диацетил и 2,3-пентандион [67, 129], которые в производстве пива считаются нежелательными [69].

Выдерживание на дрожжевом осадке

Длительное выдерживание вина на дрожжевом осадке (*sur lies*) после окончания брожения может существенно изменить ароматические свойства продукта по сравнению с ароматом исходных ягод (считается, что это связано с автолизом дрожжей). Вина *Chardonnay*, выдерживавшиеся на дрожжевом осадке (как в танках из нержавеющей стали, так и в дубовых бочках), характеризуются менее сильным сливочным ароматом и более выраженным ароматом «хлебной корочки», чем вина, не выдерживавшиеся на дрожжевом осадке, а влияние такого выдерживания на фруктовый аромат нестабильно [58]. Сходным образом образуются и соевый, и карамельный ароматы, а также аромат «хлебной корочки» в игристых винах, выдерживаемых на дрожжевом осадке вторичного дрожжевого брожения. Следовательно, игристые вина, дегоржированные через 18 мес. выдержки на дрожжевом осадке, характеризуются более сильным ванильным (сливочным) ароматом, чем вина, изготовленные из виноматериалов с основой из *Chardonnay* и *Pinot blanc* [22]. После выдержки на дрожжевом осадке не обнаружено «основных» летучих соединений, продуцируемых при автолизе дрожжей, хотя имеются данные о том, что при выдержке на дрожжевом осадке до 18 мес. увеличивается содержание этиллактата и диэтилсукцианата [95]. Увеличение содержания азотсодержащих соединений происходит из-за активности протеолитических ферментов, которая достигает своего максимума через 5 лет выдержки на дрожжевом осадке [61]. И наоборот, добавление дрожжевого осадка в шотландское виски повышает содержание в дистилляте сложных эфиров жирных кислот (каприлата, капрата и лаурата, а также изоамилацетата) [117].

Серосодержащие соединения

В вине и пиве присутствие сульфидов и меркаптанов зачастую ассоциируется с запахом порчи. Сероводород образуется в процессе брожения, и его содержание обычно зависит от скорости брожения, причем по завершении брожения сероводорода может уже не остаться. К факторам, влияющим на образование SH_2 , относятся присутствие элементарной серы [97, 109], дефицит пантотената [140], высокое содержание треонина [141], штамм дрожжей [31], и, вероятно, низкий уровень содержания свободного азота [139]. В винах, исследовавшихся на наличие побочных запахов, чаще всего присутствуют диметилсульфид (ДМС), придающий продукту запах спаржи, этантиол (луковый и чесночный запахи), диэтилдисульфид (ДЭДС), придающий запах резины, но иногда выявляют и метантиол (придающий ноты лука и чеснока) [85]. При изучении изменений состава серосодержащих летучих соединений в ходе брожения и хранения было выявлено, что диметилдисульфид (ДМДС) и диэтилсульфид (ДЭС),

придающие продукту запах резины, и метантиол постоянно присутствуют в количествах, превышающих порог восприятия. Это дает возможность предположить, что именно они играют главную роль в формировании у вина запаха порчи [15]. В пиве были идентифицированы сероводород, диметилсульфид, двуокись серы, метантиол, этантиол, диэтилсульфид и диэтилдисульфид, а в продуктах дистилляции зачастую присутствуют диметилсульфид, диметилдисульфид, карбодисульфид, метантиол и сероводород [129]. В аромате виски важную роль играют ДМС, ДМДС, диметилтрисульфид и 2-метил-2-(метилдитио)-фуран [90]. В отличие от этих серосодержащих соединений, ассоциируемых с запахом порчи, выявленные в *Sauvignon blanc* меркаптаны (2-меркаптоэтилацетат и 3-меркаптоэтилацетат) придают вину аромат «хлебной корочки» [59].

Дистилляция

Изменение органолептических свойств крепких спиртных напитков связано с изменением абсолютного и относительного содержания летучих соединений в ходе дистилляции. Кроме того, доленое содержание летучих соединений существенно зависит от концентрации этилового спирта, что, в свою очередь, влияет на состав летучих соединений в горлышке бутылки, отличающийся от их состава в виноматериалах или сусле. Считается, что нелетучие соединения, включая полифенолы и органические кислоты, в ходе дистилляции удаляются. Химический состав продукта дистилляции определяется многими факторами — типом перегонного куба, степенью ректификации и выбором фракций, включаемых в состав дистиллируемого напитка.

Водка и джин производятся из нейтрального или почти нейтрального спирта путем его ректификации до высокой крепости в перегонном кубе по непрерывной технологии. Поскольку водку обычно не ароматизируют добавками, ее органолептические свойства мало чем отличаются от свойств этилового спирта. Чтобы окончательно удостовериться в чистоте водки, ее зачастую обрабатывают активированным углем. Единственными выявленными в водке побочными продуктами дистилляции являются следовые количества пропанола и этилацетата [17].

Как правило, большинство летучих соединений из верхних фракций (головного погона) отделяется при перегонке от фракций, собираемых для включения в будущий напиток. Верхние фракции содержат несколько ароматических соединений, которые, как считается, оказывают негативное влияние на органолептические свойства напитка, — в частности, ацетальдегид, двуокись серы и этилацетат [44]. Несмотря на то что обычно альдегиды удаляются вместе с верхними фракциями, при выдержке напитка в дубовых бочках их содержание обычно возрастает [80].

Типичными побочными продуктами дистилляции являются сивушные масла, которые обычно дистиллируются примерно в центре дистилляционной колонны; максимальное их содержание наблюдается при градусе 130*. В водке, собираемой при очень высокой крепости, содержание сивушных масел и других ароматических соединений меньше, чем в бренди, собираемом обычно при градусе 170 (за

* Американские градусы крепости. — Примеч. ред.

исключением случаев применения особых методов перегонки по непрерывной технологии) [43, 44].

Жирные кислоты и их этиловые эфиры составляют вторую по величине группу побочных продуктов дистилляции; их перегонка происходит аналогично сивушным маслам. При дистилляции в перегонном кубе некоторые наиболее летучие этиловые эфиры удаляются вместе с верхними фракциями. Основные эфиры (этиловые, изобутиловые и изоамиловые) короткоцепочечных жирных кислот характеризуются фруктовым ароматом. В основном преобладают эфиры, становящиеся летучими при более высоких температурах (каприловой и каприновой кислот) [44]. Выявляются также эфиры миристиновой, пальмитиновой и пальмитолеиновой кислот (последняя — в основном в шотландском виски) [129]. Капроновая, каприловая и каприновая кислоты, дающие неприятные «козьи» и мыльные запахи, обычно собираются в удаляемых хвостовых погонах [44] и в дистиллятах присутствуют, как правило, в небольших концентрациях.

Химические реакции под воздействием тепла

Изменение вкусо-ароматических свойств в процессе дистилляции происходит не только из-за изменения состава соединений, но и вследствие действия химических реакций в условиях повышенных температур дистилляции. В ходе реакций Майяра при перегонке могут образовываться гетероциклические соединения [24], особенно в перегонных кубах с прямым нагревом, где высока вероятность образования фурфурала [118]. Важную роль в формировании вкусо-ароматических свойств виски играют серосодержащие продукты пиролиза типа тиофенов и полисульфидов, образующиеся в процессе дистилляции, придавая ему интенсивный аромат обжарки [63].

В результате реакций кислот и спиртов образуются сложные эфиры, причем многие реакции протекают в фазе горячего пара, в частности, реакция восстановления альдегидов до кислот и спиртов [143]. В процессе дистилляции в результате добавления при кислотной катализации к альдегиду двух спиртов образуются ацетали, причем диэтилацеталь образуется в концентрации, значительно превышающей порог восприятия [82], придавая продукту перегонки «тонкую терпкость» [131]. Кумаровые и феруловые кислоты, продуцируемые ячменем или виноградом, под действием тепла при дистилляции могут расщепляться до соединений с пряным или лекарственным ароматом (например, до 4-винилгваяколя) [88].

Фруктовый или цветочный аромат бренди, возникающий благодаря присутствию терпенов, при дистилляции меняется. Гликозованные терпены в жарких кислотных условиях перегонки бренди в кубе гидролизуются, что приводит к повышению концентрации свободных терпенов и, следовательно, к усилению аромата дистиллята [126]. Реакции под действием тепла приводят к дальнейшей модификации терпенов, включая разложение не имеющих запаха терпеновых полиолов на терпены с низким порогом восприятия аромата.

Считается, что острый перечный запах свежедистиллированных виски, коньяка или рома возникает из-за акролеина, продуцента глицерина, образующегося в условиях нагрева при дистилляции из некоторого прекурсора, продуцируемого бактериями в ходе брожения [62, 80].

Тип перегонного куба

Тип перегонного куба и методы дистилляции влияют на вкусо-ароматические свойства бренди и виски. В ходе дистилляции многие реакции катализируются медью вставок и конденсирующих устройств [143]. Шотландское виски, солодовое виски и коньяк производят с применением двойной дистилляции в небольших медных перегонных кубах периодического действия. Бренди *Armagnac* получают однократной перегонкой в кубах периодического действия, а ром и водку обычно производят в дистилляционных аппаратах непрерывного действия. Фракции, отбираемые из дистилляционного аппарата непрерывного действия при высокой крепости, отличаются от продукта, собираемого по периодической технологии. Применение периодической технологии дает продукт с большей концентрацией побочных соединений и более «тяжелыми» ароматами, так как в перегонных кубах периодического действия невозможно фракционировать летучие соединения так же эффективно, как в аппаратах непрерывного действия. Концентрация сивушных масел в виски и бренди, дистиллируемых в перегонных кубах, довольно высока, тогда как в джине, водке и зерновом виски, дистиллируемых в колоннах, их содержание ниже [51]. В бренди, дистиллированных в обычном перегонном кубе, выявлен 2-фенетанол (соединение, придающее аромат розы) — в отличие от бренди, дистиллированных по непрерывной технологии [118]. В перегонных кубах с прямым нагревом образуется фурфурал, который не формируется в дистилляционных аппаратах непрерывного действия [118]. Голландский джин, дистиллируемый в перегонных кубах при содержании этилового спирта около 50% на обеих стадиях перегонки, характеризуется солодовым ароматом, что объясняется относительно невысокой крепостью при дистилляции, благодаря чему в дистилляте сохраняется больше ароматических соединений. В отличие от голландских джинов, английские и американские виды джина с более легким ароматом проходят первую перегонку при большей крепости (90–94%) [38].

Влияние выдержки на формирование вкуса и аромата

Реакции, протекающие при выдержке

Вкус и аромат большинства спиртных напитков сразу после перегонки (дистилляции) лишь отдаленно напоминают вкус и аромат готового продукта. После резких и значительных изменений химического состава напитка вследствие брожения и дистилляции его компоненты в ходе выдержки продолжают участвовать в медленнотекущих реакциях с постепенным изменением вкусо-ароматических свойств, достигая состояния равновесия. Сложность состава многих спиртных напитков, включая вина, бренди и виски, при выдержке в бочках еще более возрастает из-за действия окисления и экстракции соединений из древесины дуба. Под действием медленного окисления в отсутствие экстракции древесных соединений происходят менее интенсивные изменения — например, при созревании продукта (вина или пива) в танках с нейтральными (инертными) свойствами или при выдержке в бутылках. Качество большинства напитков при слишком долгой выдержке в танках, бочках или бутылках под действием окисления ухудшается.

Вкусо-ароматические свойства водки и джина в ходе выдержки не меняются и, следовательно, до момента потребления им созревание не требуется. После перегонки и снижения крепости их до момента розлива хранят в нейтральных емкостях [38].

Окисление

Свежесброженное («зеленое») пиво для улучшения аромата созревает очень недолго в условиях редуцирования. Во время «диацетиловой паузы» (непродолжительного периода созревания, используемого для стабилизации аромата пива перед розливом в бутылки) снижается содержание диацетила, сливочный аромат которого считается дефектом пива, а также других ароматических соединений [51]. При более длительном созревании пива происходит ухудшение его вкусо-ароматических свойств под влиянием окисления, придающего пиву признаки порчи, характеризующиеся ароматами изюма, меда, мелассы, карамели, хлеба, бумаги/картона и капусты [69], а также горьким, терпким или резким вкусом [47]. Окислительные изменения проявляются в образовании ненасыщенных альдегидов, особенно 2-транс-ноненала, ацетальдегида и фурфурала, в концентрациях соответственно менее 1 ppb (частей на миллиард), 20–40 и 2 ppm (частей на миллион), придающих пиву «картонный» привкус, считающийся дефектом пива [48]. В неохмеленном пиве вероятность развития в ходе хранения окисленных вкусов и ароматов намного меньше, что подтверждает влияние окисления изогумулонов хмеля на порчу пива [47]. Окисление пива в бутылках с большим объемом воздуха в горлышке может приводить к образованию «кошачьего» или самшитного запаха, что объясняется присутствием 4-меркаптопентан-2-она [51], соединения, сходного по запаху и химическому строению с соединением, придающим белым винам *Sauvignon blanc* запах кошачьей мочи и самшита.

Окисление короткоцепочечных фенолов (флавоноидов, циннаматов и производных бензойной кислоты) способствует усилению горечи и терпкости созревающего пива [48]. Тем не менее увеличение продолжительности созревания может привести к уменьшению горечи вследствие расщепления изо- α -кислот [69].

Белые вина типа *Chardonnay* контролируемым окислением можно несколько улучшить, однако чрезмерное окисление может привести к утрате фруктового аромата и приобретению окисленных ароматов. Слишком сильное окисление выражается в появлении орехового (ацетальдегидного) аромата хереса. Граница между избыточно окисленным вином и минимально окисленным хересом лежит в районе 60 мл кислорода/л вина [125] — пока она не превышена, органолептические свойства красного вина улучшаются благодаря ослаблению «фруктового» характера и развитию соединений, свойственных созреванию и придающих вину сложность букета и «более зрелый» характер. При поглощении красным вином более 180 мл кислорода/л наблюдается утрата вином «фруктового» характера, развитие окисления и коричневатой окраски [123].

Повышенная подверженность пива и белого вина заметному по сравнению с другими спиртными напитками окислению объясняется количеством и природой входящих в их состав фенолов. Фенолы в спиртных напитках представляют собой своего рода источник окисляемых веществ, способных повышать степень окисления без негативных последствий для органолептических свойств. Особенно подвержены окислению белые вина, в которых фенолов гораздо меньше, чем в красных, что приводит к характерной для них утрате фруктового аромата и развитию коричневатой окраски.

Большая часть окислительных процессов в винах преимущественно происходит при вступлении молекулярного кислорода и вицинальных дифенолов в реакцию с образованием хиноидных соединений. Образующая в результате перекись водорода является очень сильным оксидантом, легко вступающим в реакцию с другими присутствующими в вине соединениями. Благодаря большой концентрации в вине этилового спирта чаще всего окисляется под действием перекиси водорода именно он, образуя ацетальдегид [123, 145], который и является химической причиной появления «окисленного» вкуса. Обычно в ходе созревания содержание ацетальдегида в пиве, вине, бренди и виски возрастает. Дальнейшее окисление ацетальдегида может привести к образованию небольших количеств уксусной кислоты.

В дистиллятах, выдержанных в дубовых бочках (типа бренди или виски), отсутствуют фенолы, продуцируемые сырьем, могут происходить сходные окислительные реакции, катализируемые вицинальными дифенолами, экстрагируемыми из древесины бочек. Эллаговая и галловая кислоты, продуцируемые гидролизом присутствующих в дубовой древесине эллаготаннинов, способствуют окислению этилового спирта с образованием ацетальдегида и диэтилацетала [131]. С другой стороны, этиловый спирт в напитках, в которых отсутствуют экстрагируемые в ходе выдержки в дубовых бочках дифенолы (типа джина и водки), окисляется до ацетальдегида не сразу.

При производстве хереса в ходе его созревания намеренно допускается медленное окисление — то же относится и к некоторым другим десертным винам и аперитивам (например, к марсале или мадере). Виды хереса, производимые с пленкой дрожжей *Saccharomyces fermentati*, характеризуются высоким содержанием ацетальдегида, тогда как херес, производимый с использованием высоких температур, — высоким содержанием производных фурфурала [144].

Этерификация и гидролиз

Продуцируемые в ходе дрожжевого брожения сложные эфиры при концентрациях выше состояния их химического равновесия, после завершения брожения медленно гидролизуются, что приводит к потере напитком «фруктовых» характеристик. Уксуснокислые эфиры высших спиртов гидролизуются быстрее, чем этиловые, а длинноцепочечные этиловые эфиры — быстрее, чем короткоцепочечные [96]. При выдержке наблюдается также этерификация кислот и спиртов. Виннокаменная и другие органические кислоты медленно этерифицируются с этиловым спиртом, что в ходе созревания (выдержки) приводит к снижению кислотности и уменьшению кислого вкуса. Образование этих сложных эфиров существенного влияния на аромат не оказывает [28]. В прошедших дистилляцию спиртных напитках с более высокой концентрацией этилового спирта в ходе выдержки могут происходить более сильные процессы этерификации, ацетализации и образования сложных эфиров [24].

Содержание терпеновых гликозидов при выдержке постепенно уменьшается, и в дальнейшем они гидролизуются. Через 6 мес. хранения в винах из винограда *Muscat of Alexandria* гидролизуются под действием кислотного катализа соответственно 16, 27 и 34% гликозидов гераниола, линалоола и нерола [87]. При традиционном хранении белых вин из винограда *Riesling* в течение 40 мес. происходит гидролиз 60–80% гликозидов [152]. Следовательно, аромат вин, формирование которого во многом определяется терпенами (например, *Gewurztraminer* и *Riesling*), может усиливаться в начальный период созревания. Обычно при длительном хранении свободные монотерпены под действием

гидролиза и окисления взаимопреобразуются [147] с ослаблением цветочного и фруктового ароматов, так как «цветочные» терпены с низким порогом восприятия преобразуются в соединения, ассоциируемые с побочными ароматами (например, в α -терпинеол, придающий сосновую ноту), а также в терпеновые оксиды или полиолы без запаха или с очень высоким порогом восприятия [121].

В ходе созревания вин отмечается увеличение содержания фурфурала, витиспирана и 1,1,6-триметил-1,2-дигидронафталина (ТДН) [120]. Из них лишь ТДН оказывает существенное влияние на аромат, придавая выдержанным винам из винограда *Riesling* побочный запах керосина или бензина. Повышенное содержание ТДН свойственно винам из винограда высокой степени зрелости [128], винам из винограда, выращенного при большей освещенности виноградников [66], и винам, хранящимся при более высоких температурах [125]. Одним из прекурсоров ТДН является полуацеталь — считается, что он присутствует в виноградном соке в виде какого-то гликозида [150].

Испарение ароматических соединений

При выдержке (созревании) вследствие испарения может происходить концентрирование ароматических соединений [10]. Степень испарения зависит от температуры, скорости потоков воздуха, площади поверхности вина, входящей в контакт с воздухом или инертным газом, а также от состава воздуха или газа, контактирующего с поверхностью жидкости или бочками. В ходе медленного впитывания жидкости древесиной бочки и последующего испарения наблюдаются потери этилового спирта и воды, которые определяются размерами емкости, толщиной бочарной клепки, типом древесины, а также относительной влажностью в винном погребе или подвале. При поддержании относительной влажности на высоком уровне (что обычно имеет место в винных погребах с регулируемой влажностью), несмотря на сокращение общих потерь вследствие испарения, содержание этилового спирта все-таки понижается, так как он испаряется сильнее, чем вода. И наоборот, созревание вина в условиях без контроля влажности приводит к повышению содержания алкоголя [10].

Влияние выдержки в дубовых бочках

Выдержку спиртных напитков в дубовых бочках обычно осуществляют для придания продукту специфических вкусо-ароматических свойств, приобретаемых им либо благодаря экстракции летучих соединений из древесины новых дубовых бочек, либо благодаря медленному окислению продукта в старых дубовых бочках, из которых летучие соединения экстрагируются очень слабо. Только что полученный дистиллят характеризуется, как правило, простым резким ароматом, который при выдержке в дубовой бочке претерпевает значительные изменения, существенно смягчаясь. При созревании в дубовых бочках вкусо-ароматические свойства напитка меняются под действием экстракции из древесины гидролизованных и этанолизированных соединений, медленного окисления, испарения этилового спирта, воды и летучих соединений, а также благодаря химическим реакциям, в ходе которых образуются новые соединения [64, 72]. При выдержке шотландского виски в деревянных бочках повышается «сглаженность» органолептических свойств, усиливаются пряный, ванильный, цветочный и древесный ароматы, а фенольный, кислый, мясной и кошачий запахи ослабевают [92]. Считается, что нелетучие экстракты древесины влияют на концентрацию этиловых эфиров в воздушном пространстве емкости с бренди и виски, что, соответственно, сказывается на их аромате [19, 91].

На концентрацию и состав ароматических летучих соединений, поступающих в вино и дистилляты из древесины дуба, влияет много факторов, в том числе вид древесины, регион ее произрастания, продолжительность и условия выдержки бочарной древесины, степень ее обжига, применяемые бочарные технологии, возраст и размеры бочек, а также продолжительность и температура созревания (выдержки) напитка в дубовых бочках [112, 131].

Соединения, экстрагируемые из древесины

Соединениями, экстрагируемыми непосредственно из древесины, являются ванилин, гидроксиметилфурфурал, этилмальтол [131] и мальтол [73]. Ванилин и сиреневый альдегид, ответственные за формирование ванильных нот в напитках, выдерживаемых в дубовых бочках, образуются в результате окисления соответственно хвойных и горчичных спиртов. Эти спирты возникают в ходе этанолиза лигнинов древесины [100]. Евгенол и другие летучие фенольные соединения участвуют в формированиипряного аромата вин, созревающих в новых дубовых бочках. Это подтверждается тем, что вина из винограда *Cabernet Sauvignon* после созревания в дубовых бочонках в течение 1 года характеризуются более насыщенным ванильным, дубовым и пряным ароматом, чем вина, созревшие в бутылках [2]. *Цис*-изомер древесного лактона (β -метил- γ -окталактон) даже при очень небольших концентрациях придает выдержанным в дубовых бочках напиткам характерный древесный аромат. Присутствие дубового лактона в спиртных напитках в количестве даже 1 ppm придает им дубовый, слегка кокосовый аромат [100], но под воздействием фурфурала аромат древесного лактона меняется: уменьшается аромат древесины и возрастает карамельно-ванильный аромат [100]. Концентрация древесного лактона в большей степени зависит от места воздушной сушки древесины, чем от региона ее произрастания [111], хотя доля изомеров лактона зависит именно от последнего фактора [142]. Так, в древесине дуба из французской провинции Лимузен присутствует меньше лактонов, чем в американском дубе [45].

Танниновые компоненты древесины дуба, эллаготаннины, гидролизуются в ходе созревания вина или спирта до эллаговой и галловой кислот. Как и другие фенольные компоненты вина, эти экстрагированные фенолы могут играть роль субстратов для окисления и способствовать окислению других компонентов напитка, а также участвовать в формировании горечи и терпкости. Содержание простых сахаров в выдерживаемых в дубовых бочках спиртных напитках при экстракции или при кислотном гидролизе гемцеллюлозы возрастает [64, 122]. Хотя их содержания обычно недостаточно для восприятия сладости, они участвуют в образовании фурфурала и аналогичных ароматических соединений [64].

Из древесины дубовых бочек в спиртной напиток экстрагируются также норизопреноиды. При дальнейшем созревании эти норизопреноиды древесного происхождения могут распадаться на терпены или другие ароматические соединения, что приводит к образованию у напитка фиалково-фруктового аромата β -ионана или табачного аромата, который формируется некоторым бициклическим эфиром, продуцируемым норизопреноидами [111].

Сравнение французских и американских сортов дуба

На природу и количество дубовых экстрактов и ароматических соединений существенное влияние оказывает происхождение древесины. Американский и француз-

ский дубы, древесина которых чаще всего используется в производстве бочек для созревания вина или выдержки бренди, относятся к разным видам. Французский дуб для производства бочек относится к видам *Quercus robur* и схожему с ним *Quercus sessilis*. Американский дуб, произрастающий на огромной территории штатов Миссури, Кентукки и Арканзаса, чаще всего относится к виду белого дуба *Quercus alba* и некоторым схожим с ним видам [122]. Выдержка виски и вин «Риоха» (*Rioja*) обычно осуществляется в бочках из американского дуба, тогда как для созревания вина используют бочки как из американского, так и из французского дуба.

Опытные дегустаторы всегда могут отличить вина и бренди, выдержанные в бочках из американского или французского дуба [107, 122], хотя при очень долгом хранении в бочках или в уже использованных бочках различить их уже не удастся. Белое вино, созревшее в бочках из американского дуба, отличается от аналогичного вина, созревшего в бочках из французского дуба, прежде всего, более насыщенным «дубовым» ароматом [53]. Считается, что вина, выдержанные в бочках из американского дуба, характеризуются меньшей насыщенностью аромата, особенно пряного, чем вина, выдержанные в бочках из французского дуба [34]. Даже при использовании новых бочек существенных различий в аромате между винами *Cabernet Sauvignon*, созревавшими в бочках из французского дуба, и винами, созревавшими в бочках из американского дуба от 3 мес. до 1 года, не выявлено. Это позволяет предположить, что для вин с сильно выраженным ароматом происхождением бочарной древесины можно пренебречь [2]. Из древесины европейского дуба в спиртовой раствор экстрагируется больше фенолов и таннинов, а американский дуб придает напитку более насыщенный аромат [122]. Содержание дубового лактона, фурфурала и 5-метилфурфурала в американском дубе выше, чем во французском [45], отличается и содержание в них норизопреноидов и терпенов [111].

Сравнение новых и бывших в употреблении бочек

Из новых бочек в вина или в спирты экстрагируется больше ароматических соединений, чем из уже бывших в употреблении. При производстве виски большая часть ароматических соединений экстрагируется из древесины при первом наполнении бочки особым обжигом для виски [100]. В новых дубовых бочках высоко содержание дубового лактона и ванилина, что способствует формированию в выдержанных в них напитках сильного ванильного и дубового ароматов. Из новых бочек из французского дуба в вино выделяется намного больше дубового лактона и ванилина, чем из бочек, бывших в употреблении [60].

По мере старения бочек и уменьшения экстракции из них ароматических соединений разница между бочками из французского и американского дуба уменьшается. Хотя из новых бочек из французского дуба в вино переходит больше фенольных экстрактивных веществ, чем из новых бочек из американского дуба, разница между старыми бочками по содержанию экстрагируемых из них веществ уже не столь заметна [107].

В старых бочках окисление протекает не так интенсивно, что может привести к снижению аромата вина [13]. При созревании вина в старых бочках у него может появиться пряный аромат (под действием 4-этилгваяколя) или запах «скотного двора» (под действием 4-этилфенола). Эти этилфенолы являются продуктами метаболизма бактерий при яблочно-молочном брожении и накапливаются в древесине бочки [60].

Способы изготовления бочек (купераж)

Методы сушки дубовой бочарной клепки (сушка на открытом воздухе или сушка в печи) больше влияют на аромат вина, чем методы ее сгибания (под паром или на огне) [93]. Формирование продуцируемого древесиной аромата обусловлено климатическими условиями и влажностью при сушке. Содержание дубового лактона при сушке дуба на воздухе в жарком сухом месте выше, чем в более прохладных и влажных регионах [35, 111]. Показано, что древесина дуба, высушенная на воздухе, по сравнению с древесиной, высушенной в печи, содержит больше окисляемого лигнина, ванилина, эллаготаннинов и эллаговой кислоты и меньше гидроксиметилфурфурала.

Считается, что при сушке древесины дуба на воздухе (обычно применяемой для выщелачивания нежелательных таннинов) содержание соединений, обуславливающих «дубовый» аромат, может как снизиться, так и возрасти [131]. В экспериментальных партиях вина, созревавших в бочках из дуба, высушенного на воздухе, усиливались кедровый и ореховый ароматы и снижался аромат изюма (по сравнению с пробами вина, созревавшего в невыдержанных бочках [35]).

Бочки, изгиб клепки которых осуществлялся над открытым пламенем, зачастую бывают обожженными, что придает напитку при выдержке «дымный» аромат. В обожженной древесине содержится намного больше производных ванилина и фурфурала. Помимо циклотена и мальтола, активно влияют на формирование аромата «жженки», присущего нагретой древесине дуба, 2,3-дигидро-3,5-дигидрокси-6-метил-4Н-пиран, фуранеол и дигидромальтол [20]. Характерные аромат и букет американского виски почти полностью обязаны экстрактам обожженной дубовой древесины. При обжиге древесины происходит полный термический распад лигнина и гемицеллюлозы, что приводит к увеличению содержания ароматических альдегидов, таннинов и сахаров по сравнению с необожженной древесиной [100]. Было показано, что нагрев и обжиг повышают содержание короткоцепочечных фенольных альдегидов и экстрагируемого лигнина, а также фурфурала и других ароматических соединений, образующихся при тепловой обработке, — фуранов, пиразинов, пиридинов и пиранов [18, 64].

При выдержке виски в обожженных бочках повышается насыщенность ароматов, свойственных более выдержанным спиртным напиткам, — мягкости, ванильного аромата и сладости, а уменьшение их насыщенности свойственно более молодым напиткам, для которых характерны резкость, кислый вкус и более маслянистый характер [18]. Бочки для виски иногда подвергают повторному обжигу, что позволяет усилить экстракцию соответствующих химических соединений, но из таких повторно обожженных бочек экстрагируется не более половины общего содержания соединений, переходящих в вино из новых, только что обожженных бочек [100].

Заключение

В спиртных напитках выявлено свыше 1300 летучих соединений [86]. Несмотря на то что для многих из них опубликованы описания их аромата и сведения о порогах восприятия, вкусо-ароматические характеристики напитков сложного состава (например, пива, вина или виски) на основе такой теоретической информации предсказать невозможно. Основные продукты дрожжевого брожения — сложные эфиры и спирты —

обеспечивают основу вкусо-ароматических свойств всех спиртных напитков, полученных путем брожения. За исключением некоторых случаев идентификации основных компонентов вкуса и аромата характерный аромат сложных по составу спиртных напитков определяется тончайшим сочетанием микропримесных, следовых соединений.

Литература

1. *Abbott, N.A., Coombe, B.C., Williams, P.I.* (1991). The contribution of hydrolyzed flavor precursors to quality differences in Shiraz juice and wines: an investigation by sensory descriptive analysis. *Am J. Enol. Vitic.*, 42, 167–174.
2. *Aiken, J.W., Noble, A.C.* (1984). Comparison of the aromas of oak and glass-aged wines. *Am J. Enol. Vitic.*, 35, 196–199.
3. *Allen, M.S., Lacey, M.J., Harris, R.L., Brown, W.V.* (1991). Contribution of methoxypyrazines to Sauvignon blanc wine aroma. *Am J. Enol. Vitic.*, 42(2), 109–112.
4. *Antonelli, A., Castellan, L., Zambonelli, C., Carnacini, A.* (1999). Yeast influence on volatile composition of wines. *J. Agric. Food. Chem.* 47, 1139–1144.
5. *Arnold, R.A., Bledsoe, A.M.* (1990). The effect of various leaf removal treatments on the aroma and flavor of Sauvignon blanc wine. *Am J. Enol. Vitic.*, 41, 74–76.
6. *Aryan, A.P., Wilson, B., Strauss, C.R., Williams, P.I.* (1987). The properties of glycosidases of *Vitis vinifera* and a comparison of their glucosidase activity with that of exogenous enzymes: an assessment of possible applications in enology. *Am J. Enol. Vitic.*, 38, 182–188.
7. *Bayonove, C., Cordonnier, R., Dubois, P.* (1975). Etude d'une fraction caractéristique de l'arome du raisin de la variété Cabernet Sauvignon; mise en évidence de la 2-methoxy-3-isobutylpyrazine. *C R Acad. Sci., Series D*, 281, 75–78.
8. *Bertrand, A., Smirou-Bonnamour, C., Lonvaud-Funel, A.* (1984). Aroma compounds formed in malolactic fermentation. In *Flavor Research of Alcoholic Beverages*, pp. 39–49. Edited by L. Nykanen & P. Lehtonen. Helsinki: Foundation for Biotechnical and Industrial Fermentation Research.
9. *Bisson, L.F., Noble, A.C., Kunkee, R.E.* (1990). Sensory effects and fermentation differences of 11 commercial wine yeasts in Chenin blanc wines. Paper presented at the Annual Meeting of the American Society of Enology and Viticulture (Los Angeles).
10. *Blazer, R.M.* (1991). Wine evaporation from barrels. *Pract Winery Vineyard* Jan./Feb., 20–23.
11. *Bouchilloux, P., Darriet, P., Henry, R., Lavigne-Cruege, V., Dubourdieu, D.* (1998). Identification of volatile and powerful odorous thiols in Bordeaux red wine varieties. *J. Agric. Food. Chem.*, 46, 3095–3099.
12. *Buttery, R.G., Seifert, R.M., Guadagni, D.G., Ling, L.C.* (1969). Characterization of some volatile constituents of bell peppers. *J. Agric. Food. Chem.*, 17, 1322–1327.
13. *Chatonnet, P., Dubourdieu, D., Boidron, J.-N.* (1991). Effects of fermentation and maturation in oak barrels on the composition and quality of white wines. *Aust N Z Wine Ind. J.*, 73–84.
14. *Chatonnet, P., Dubourdieu, D., Boidron, J.-N., Pons, M.* (1992a). The origin of ethylphenols in wines. *J. Sci. Food. Agric.*, 60, 165–178.
15. *Chatonnet, P., Lavigne, V., Boidron, J., Dubourdieu, D.* (1992b). Identification et dosage de sulfures volatils lourds dans les vins par chromatographie en phase caseuse et photométric de flamme. *Sci. Aliments*, 12, 513–532.
16. *Chatonnet, P., Dubourdieu, D., Boidron, J.N., Lavigne, V.* (1993). Synthesis of volatile phenols by *Saccharomyces cerevisiae* in wines. *J. Sci. Food. Agric.*, 62, 191–202.
17. *Clutton, D.* (1979). The production of gin and vodka. *Brewers' Guardian*, Oct., 20–24.
18. *Clyne, J., Conner, J.M., Paterson, A., Piggott, J.R.* (1993). The effect of cask charring on Scotch whiskey maturation. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 28, 69–81.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Абсент 404
Агава 450
Агликоны 497
АДФ 52
Айва 41
«Акавит» («аквавит») 381
Азот
 источники 51
Акролеин 41, 507
Алейроновый слой 17
Алембик 432–433, 445
Альбумин 22, 29
Альдегиды 284, 321, 447
 коричный 501
 порог восприятия 285
 порог различения 286
Амигдалин 502
Амилазы 33
 α -амилаза 66
 β -амилаза 66
Амилоза 18
 кукурузная 19
Амилопектин 18–20
 структура 19
Амилопласт 19
 α -аминный азот 34
Анетол 388
Анис 382
Антоцианины 150, 154–155, 160, 172
 комплексообразование 155
Арабиногалактаны, структура 39
Арабиноза 24, 28
Арабиноксиланы 27–28
 ячменя, структура 27
Арабинофуранозидаза 24
Арманьяк 272
 выдержка 290
 дегустационная карта 283
 дистилляция 275
 нормативные акты 275
 история 272–273
 коммерческие обозначения 290–291
 летучие соединения 277, 281
 методы анализа 278–284
 органолептические 282–284
 область производства 273–274
 перегонные аппараты 275–278
 содержание оксалатов 284
 хроматограмма 280
Аромат
 ананасовый 497
 бальзама 503

ванильный 504, 512–513
 вишневых косточек 503
 древесины 147
 землистый 497–498
 зерновой 499
 дубовый 497, 513
 каприловый 504
 карамельный 501, 505, 512
 «копченый» 501
 коричный 503
 красного сладкого перца 497
 медовый 504
 миндаля 504
 обжарки 507
 ореховый 509
 перечный 507
 пряный 513
 растительный 497
 розы 504, 508
 самшитный 498
 сигарный 497
 сливочный 505
 соевый 505
 солодовый 508
 сосновый 501
 табачный 497
 травянистый 498
 фиалковый 512
 фруктовый 503, 507, 512
 «хлебной корочки» 505–506
 цветочный 507
 чайный 497
 черешковый 497
 черносмородиновых почек 498
 Аскорбиновая кислота 99, 112, 166
 Аспарагин 38
 АТФ 52
 АТФаза 48
 Ацетали 321
 Ацетальдегид 55, 58, 113, 502–503
 Ацетоин 59
 АцилКоА 57–58

Б

Бактерии

Acetobacter 114, 129, 140, 177, 463,
 504
 aceti 71
 rancens 113
 Acetomonas 463
 Bacillus 463
 subtilis 71
 Clostridium perfringens 355
 E. coli 117
 Enterobacter aerogenes 71
 Gluconobacter 177
 Lactobacillus 60, 114, 173, 177, 187,
 245, 309, 343, 504
 brevis 463
 hilgardii 245
 plantarum 69
 Leuconostoc spp. 60, 110, 114, 173,
 187, 309, 343, 504
 Oenococcus oenos 60
 Pectinatus 463
 Pediococcus 60, 173, 177, 187, 309
 damnosus 463
 Trichoderma reesei 71
 Zymomonas 113
 anaerobia 113
 mobilis 463
 иммобилизованные 174
 питательные вещества 173–174
 яблочно-молочнокислые 59, 169, 173
 Барда 349, 354
 утилизация 354
 Беера закон 156
 Белковая муть 140
 Белок
 гидролиз 29
 накапливаемый 21
 пшеницы 22
 растворимость 22
 расщепление 30
 стадии 30
 содержание в ячмене 22
 Белок-транспортёр 49

- Бентонит 110, 133, 477
Биосинтез ферментов 48
Биотин 48
Бочки 512
 древесина 512
 купераж 513
Бревикомин, структура 42
Бренди 291
 абрикосовое 502
 определение 292
 дистилляция 292
Брожение
 винное 53, 57
 вторичное дрожжевое 187
 выделение тепла 171
 газообразование 171–172
 контролируемое 78
 непрерывное 73
 пива 67
 периодическое 73
 по циклу трикарбоновых кислот 53
 побочные продукты 53
 прерывание 54
 спиртовое 15, 52, 165–167, 207, 275
 температура 168, 188
 яблочно-молочное 57, 59–60, 102–
 103, 147, 168, 172–173,
 275, 504–505
 вторичное 139
Бромелаин 477
- В**
Ванны-лагары 231
Вероцитоксин 117
D-винная кислота 37
Вина белые
 осветление 142
 полусухие 124
 постферментационная обработка
 139–143
 сладкие 124
 состав 125
 стабильность белков 140
 сухие 123
 определение 123
 характеристики суслу 127
Вина игристые 184
 аромат 191–92
 виноматериалы 185
 выдержка 196–198
 карбонизация 185–187
 способы 186–187
 классификация 184–185
 методы производства 184
 окисление 197
 осветление 194
 пенообразование 198–200
 пузырьки 198
 подслащивание 195
 розлив 195
 «световой удар» 198
 созревание на дрожжевом осадке
 190, 505
 типы 196
 укупорка 197
 фильтрация 194
Вина красные
 выдержка 175
 в бочках 176
 микробиологический контроль
 176
 подготовка к розливу 177–178
 постферментационная обработка 174
 содержание пигментов 154, 156, 174
 пурпурный оттенок 155
 стабилизация 178
 стили 146
 фильтрация 178
Вина крепленые 204
Вина ликерные 204
Вина специальные 204
Виннокаменная кислота 510
Винный спирт 291
 определение 291
Вино
 аромат 495–498
 вкус 60
 стойкость 60

- терпкость 60, 174, 498
цвет 154
- Виноград**
для арманьяка 274
для коньяка 253–254
 качество 258
для мадеры 240–241
для хереса 214
 вредители 215–216
отбор проб 127
пестициды 138
прессование 217
система подрезки 230
созревание 128, 147, 216
 вкусо-ароматические свойства
 128
 «точка созревания» 147–148
сорта 123, 146–147
 Vaco 274, 296
 Barbera 146
 Blanc rame 253
 Cabernet Franc 146, 497
 Cabernet Sauvignon 129, 146,
 149, 153, 160, 496,
 498, 512
 Carignan 146, 149, 161
 Chardonnay 124, 128, 497
 Colombard 129, 253, 274
 Durif 146, 149, 155
 Eden Valley Traminer 131
 Folle Blanche 253, 274
 Frontignan 123
 Gamay 146, 149
 Gewuerztraminer 496, 510
 Grenache 146, 497
 Jurandon blanc 253
 Kerner 123
 Merlot 146, 153, 155, 497
 Montils 253
 Moscatel 215, 225
 Muller-Thurgau 123
 Muscadelle 125
 Muscat Gordo Blanco 125
 Muscat of Alexandria 125, 442,
 510
 Muscat of Austria 443
 Noah 274
 Palomino 215, 224
 Paulsen 229
 Pedro Ximenez 215, 224, 443
 Pink Muscat 443
 Pinot Noir 146, 149, 154–155,
 496–497
 Richter 229
 Riesling 123, 125, 128, 496, 510
 Ruby Sauvignon 161
 Ruggeri 229
 Rupestris du Lot 229
 Sangiovese 146
 Sauvignon Blanc 124–125, 128,
 146, 495, 497–498
 Select 253
 Semillon 123, 125, 253, 497
 Shiraz 129, 160
 Syrah 146, 149, 154–155, 497
 Tempranillo 146, 154
 Tinta Negra Mole 240
 Torrentes Riojano 443
 Traminer 123
 Trebiano 274
 Vitis vinifera 154
 Zinfandel 146, 149, 496
 Ugni blanc 252, 274
 Yellow Torontel 443
 для производства писко 442
 классификация по
 монотерпенам 124
 селекция 126
 сухие вещества, удаление 135
 удаление черенков 131
- Виноградники** 126
 урожай 126–127
- Виски** 303
 аромат 316, 319
 бражка 310
 куб для отгона 311
 брожение 307

- бурбон 305, 314
выдержка 316–318
 типы бочек 317
дистилляция 309–310
 дистилляционная колонна
 313–315
 контроль 325–326
 куб Коффи 313
 непрерывная технология
 312–316
 периодическая технология
 310–311
 состав дистиллята 326
 технологическая схема 310
затирание 307–308
 контроль 325
зерновое 307
купажирование 322–323
органолептические свойства 319
 оценка 324
определения 303–304
потери при хранении 318
солодовое 305–307
сырье 304
 кукуруза 304, 309
 пшеница 306
 оценка 324
 рожь 305
 солод 305
 состав 304
 ячмень 305
 фильтрование перед розливом 323
Витизин А 175
Вкусо-ароматические соединения
 образование 55–56
Витамины 48
Вода
 для пивоварения 64
Водка 365
 анисовая 367, 370
 бренды 372–373
 ГОСТы 367
 объем продаж 371–372
 определения 368–369
 упаковка 382
Выжимки виноградные 42
Выпаривание 76
Высокоплотное пивоварение 73, 77
- Г**
Газовая хроматография 280
Галактуроны 38
Гексанол 253, 257
Гексозан 27
Гексозы 27
Гелевая матрица 74
Гемицеллюлоза 24
 плодов 39
Генри закон 484–485
Гиберрилины 29
Гидроксиметилфурфурал см. ГМФ
Глиадин 22
Глиоксаль 287, 289
Глицерин 53
Глобулин 22, 29
Глюканы 25
 α -глюкан 18, 20
 β -глюкан 24–25, 143
 ячменя, структура 26
Глюкоамилаза 48
Глюкоза 48
 подавление 48
 потребление 49
 транспорт в клетке 49
Глюкопираноза 18
Глютелин 22, 29
ГМФ 98, 236, 242
Гордеин 22
Груши
 сортовые особенности 41
- Д**
Дандер (закваска для производства
рома) 341
Дегоржаж 190, 194
Дезаминирование 56
Декарбоксилирование 56
Декстриназы предельные 33
Декстрины разветвленные 35

- Джин 365–367
 анализ на подлинность 388–389
 ароматизированный 379–381
 бренды 373
 голландский 381
 дистилляция 377–379
 объем продаж 372
 определения 369–370
 сырье 377–378
 упаковка 382
- Диализ 77
- Диаммонийфосфат 165
- Диацетил 55, 58–60, 68, 110, 140, 504
- Диметилсульфид *см.* ДМС
- Диоксан 109
- Диол 109
- Дистилляция 76, 262
 по шарантской технологии 262
- ДМДС 505–506
- ДМС 60, 67, 505–506
- Дображивание 68, 75
- Дозаж 195
- Дрожжевая пленка 221
- Дрожжи 46
Brettanomyces spp. 115–116, 176,
 503–504
Candida 47, 207
pulcherrima 100
Geotrichum candidum 69
Hanseniaspora spp. 47, 207
valbyensis 100–101, 108
Hansenula 47, 100, 503
Kloeckera spp. 47, 207
apiculata 100–101
Kluyveromyces 47
Metschnikowia pulcherrima 100–101
Montrachet 101
Pichia 100, 207, 503
Saccharomyces
bayanus 101, 135, 341, 503
carlsbergensis 504
cerevisiae 46, 52, 55, 65, 100–101,
 135, 167, 207, 259, 307,
 341, 355, 375, 444,
 502–504
diastaticus 70
ludwigii 78, 114
pombe 341
uvarum 100–101, 135
Schwanniomyces 70
Schizosaccharomyces pombe 46, 133
Torulopsis 100
Zygosaccharomyces bailii 114
- автолиз 192–193
 активность 53
 биомасса 54
 винные 170
 сухие активные 100, 188, 259
 генетически модифицированные 70
 геном 49, 51
 для производства кашасы 430
 засевные 47, 49, 356
 иммобилизованные 74, 189
 ингибиторы роста 178
 нативные 207, 259
 пивоваренные 65
 потребление углеводов 48
 разведение 341
 сухие 167, 341
 флокулированные 68
 флокуляционная способ-
 ность 189
 штаммы 65, 502
- Дубильная кислота 474
- Ж**
- Желатин 110
- Жирные кислоты 21
 ненасыщенные 23
цис-ненасыщенные 21
- З**
- Затирание 16, 21, 31–33, 65, 77, 306
 биохимия 31
 непрерывная технология 307
 периодическая технология 306
 экстракция жиров 35
- Зеаралеон 69
- Зеин 22

- Зерно 16–17
 в разрезе 17
 замачивание 28
- И**
- Изо- α -кислоты 500
Изоамиловый спирт 57
Инвертаза 51
Индол 116
Инозит 48
Инулин 452
Ионин, структура 42
- Й**
- Йод 18
- К**
- Кальвадос 501
Каприламовая кислота 55
Каприловая кислота 55
Кассава 18
Кашаса 427
 брожение 429
 спиртовое 430
 виноматериал 431
 выдержка 437
 дистиллята состав 435–437
 дистилляция 431–435
 непрерывная 433–435
 добавление сахара 440
 качество 438–439
 нормативные акты 428
 органолептические профили 438
 подготовка сусла 429
 экстрагирование сока сахарного
 тростника 428
- Катехины 155
Кетоны 285
 порог восприятия 285
Кизельгур 467, 470
Киш 41, 502
Клеточная стенка 15, 23–24, 29, 40
 изменения
 при затирании 34
 при солодоращении 29
 состав 24
 структура 40
 толщина 24
 формирование 24
- Коктейли 402–403
Контакт кожицы и сусла 150, 163
Коньяк 252
 виноматериалы 254–256
 производство по шарантской
 технологии 256
 выдержка 262
 обозначение сроков 269
 дефекты 257
 дистилляция 262
 химические реакции 263
 качество 265
 купажирование 265–268
 химическое равновесие 267
 область производства 252–253
 снижение крепости 267
 спирты 254
 торговые обозначения 269
- Кориандр 501
Коричная кислота 503
Кофакторы 155
Коффи куб 313, 345, 347, 350
Крахмал 15–16, 18, 20, 30–31, 33, 37
 деполимеризация 33
 желатинизации 21
 зерна 20
 липиды 21
 состав 21
 осахаривание 21
- Кребса цикл 103
Ксиланаза 24
Кюваж 95–96
- Л**
- Лакказа 167
Лактаты 59
Ламберта реакция 297
Лейна–Эйнона метод 355
Лейцин 57
Ликеры 392

бренды 393–396
вкусовые добавки 399
определение 397–398
состав 398–401
 воды 400
сахарная основа 399
сливочные 401–402, 409
спиртовая основа 399
цвет 400
Ликероводочные изделия 392
 торговые марки 394
 описания 404–425
Линолевая кислота 21, 23, 41
Линоленовая кислота 21, 41
Липаза 23
Липиды 23

М
Мадера 204, 240
 выдержка 242
 крепление 206–207, 242
 купажирование 243
 нормативные требования 240
 объемы продаж 205
 созревание 242
 стили 243
Майяра реакция 28, 38, 97, 106, 196
 продукты 198, 499, 507
Малаты 59
Мальтоза 18, 48
 потребление 50
Мальтотриоза 48, 50
Маннан 192
Масляная кислота 41, 359
Мацерация 149, 151
 после брожения 152
 традиционная 151–152
 углеродная 149, 153
 холодная 151
МБК 130
Мезга 40, 94
 прессование 164
Меласса 335, 353
 анализ 355

 виды 340
 из сахарного тростника 337
 состав 339
 переработка 339–340
Мелибиоза 48
Меркаптаны 137–138, 505–506
Метабисульфит калия *см.* МБК
Метионин 191
Метоксипиразины 146
МИБП 497
Микронизация 69
Миристиновая кислота 507
Можжевельник, ягоды 501
Молочная кислота 57
Монотерпены 38
Мочевина 51

Н
Натрия казеинат 134–135
Никотиновая кислота 48
Нитрозамины 305
Норизопреноиды 497

О
Олеаноловая кислота 136
Олеиновая кислота 21, 23, 136
Осмоз обратный 77

П
Пальмитиновая кислота 23, 41, 507
Пальмитолеиновая кислота 507
Пантотеновая кислота 48
Папаин 477
Пастеризатор пластинчатый 480
Пастис 367, 370
Патулин 117
Пектиновые вещества 38–39
Пектинметилэстераза (ПМЭ) 95–96
Пектины 40
Пентозаны 27
Перикарп 17
Перлит 467–468
Перри 86, 110
Пиво

- аромат 499–501
 - пряный 501
 - стабилизация 509
 - хмеля 500
 - безалкогольное 76
 - качество 481
 - кондиционирования холодом 464
 - ледяное 78–79
 - пастеризация 478–482
 - пастеризационные единицы, ПЕ 479
 - слабоалкогольное 76
 - содержание газа 484
 - стабилизирующие добавки 473
 - стабильность 462
 - удаление спирта 489–490
 - утилизация отходов 487
 - фильтрование 465
 - холодная стерилизация 482
- Пивоварение**
- высокоплотное 478
 - характеристики добавок 32
- Пиразины 146**
- алкоксипиразины 496
- Пиридины 501**
- Пиридоксин 48, 117**
- Пируват 52, 105**
- Писко 441**
- винификация 444
 - дистилляция 445–447
 - области производства 442
 - объема производства 449
 - созревание 446–447
 - температура брожения 444
 - химический состав 447–448
- Плесени**
- Aspergillus* 129
 - Botritis cinerea* 124, 129, 142, 167
 - Penicillium* 129
- Поливинилполипирролидон (ПВП)**
- 134, 141, 475–476
- Полимеризации степень 25**
- Полисахариды 15–16**
- деполимеризация 16
- Полифенолоксидаза (ПФО) 95**
- Полифенолы 38**
- Портвейн 204**
- бочки 235
 - выдержка 234–236
 - крепление 206
 - купажирование 236–237
 - область производства 228
 - обработка после созревания 239
 - объемы продаж 205
 - созревание 234–236, 238
 - сорта винограда 229
 - стили 233–234, 237–239
 - технологическая схема 210–211
 - цвет 234
- Прекурсор 23**
- Пресс**
- вертикальный корзиночный 95
 - горизонтальный корзиночный 95
 - ленточный 95
- Проламины 23**
- Пролин 51**
- Пропионовая кислота 359**
- Протеолитическая активность 30**
- Процианидины 94, 107, 115, 154**
- Пульпа плодовая 41**
- Р**
- Рамноза 38**
- Раффиноза 65**
- Ректификатор 292–293**
- Ремюаж 194**
- Ром 42, 333**
- бочки 351–352, 357
 - брожение 342
 - продуктивность 343
 - в бутылках 359
 - анализы 361
 - вкус и аромат 353
 - вода 355
 - выдержка 352–353
 - дистилляция 344–350
 - в перегонном кубе 347–349
 - в колонне 350

- двойная перегонка 346
- контроль 357
- однократная перегонка 346
- схема 351
- качество 354
- область производства 333
- с повышенным содержанием сложных эфиров 349
- сок сахарного тростника 335
- состав 362
- сточные воды 358
- хроматограммы 358–362
- Рыбий клей 110
- С**
- Сахарный тростник 335–337
 - для производства кашасы 428
 - схема переработки 338
- Сахароза
 - потребление 51
- Сбраживание
 - многократное параллельное 36
- Сера
 - двуокись 58, 98–99, 103–105, 112, 130, 143, 166, 176
 - добавки к винограду 130
 - содержание в вине 133
 - соединения 60
- Сероводород 139, 166, 170
- Сидр 60, 86, 502
 - английский 89
 - белковый осадок 115
 - брожение 100
 - вкус и аромат 107, 502
 - дефекты 115
 - добавки 97
 - игристый 112
 - определение 86
 - осветление 110
 - прозрачный 106
 - «сидровая болезнь» 113
 - типы 88–89
 - фильтрация 111
 - французский 89
 - хранение 110, 113
 - цвет 106–107
- Слабоалкогольные напитки 396
 - бренды 396
- Силикагель 474–475
- Синильная кислота 297
- Смолы ионообменные 298–300
- Сорго 69
- Соки
 - плодовые 37
 - состав 37
 - виноградный 37
 - выход 132
 - характеристики 129
 - яблочный 37
 - для сидра, состав 92
 - изменение цвета 96
 - карбонильные соединения 103
 - осветление 102
 - содержание полифенолов 108
- Солод 28, 63
 - карамелизованный 78
 - типы 64
- Солодоращение 28
 - ячменя 64
- Солюбилаза 29
- Сопигментация 155
- Сорбит 37
- Сотолон 236
- Спирт
 - анализы 383
 - измерение крепости 384
 - методы 384
 - органолептический 386
 - химический 384
 - коньячный 262
 - состав 266
 - нейтральный 374
 - из зернового сырья 375
 - хроматограммы 385, 387
 - этиловый 367, 399
 - характеристики 368
- Спиртовые настойки 370
 - на основе можжевельника 370

- Сукцинат 53
Сульфиды 505
Сусло
 аэрация 58
 виноградное 130, 259
 брожение 135–139, 259
 предферментационная
обработка 132
 снижение pH 132
 фенольные соединения 130
кипячение 64, 66–67, 72
охмеление 64
пивное, состав 30
плодовое 97
фильтрация под давлением 71
- Т**
Таннины 93, 159, 175
 эллаготаннины 512
Тартраты 132, 134, 141
ТДН 511
Текила 450
 брожение 453
 вкус и аромат 454–457
 выдержка 454
 дистилляция 453–454
 затирание 452
 производство и потребление 451
 состав 451
 сырье 451
 типы 452
Температура желатинизации 20
Теплообменники 171
Термовинификация 150, 231–232
Терпеноиды 42
Терпены 123, 128, 449, 496, 501, 510–511
 в писко 449
 монтерпены 124, 496
 содержание в винограде 131
Терпинеол 253
Тиазолы 501
Тиамин 48, 105, 165
- Тиолы 170
Тмин 381
Триглицериды 23
Триптофан 116
- У**
Углеводы 37
 винограда 37
 яблок 37
Уголь активированный 133, 477
Удаление спирта 76
Узо (греческая водка) 367, 370
Уксусная кислота 41, 55, 170–171, 359
- Ф**
Фенилаланин 56
Фенилэтанол 56
Фенольные соединения 150, 509
Ферменты пектолитические 166
Фильтр
 вакуумный 487–488
 кизельгуровый 482
 мембранный 178, 484
 пластинчатый 468–469, 482
 рамный 66, 468
 свечной 468–469, 484
 Энцингера 483
Фильтр-пресс 488
Фильтр-чан 66
Фильтрация
 красных вин 178
 сусла 66
 тангенциально-поточное 472, 489
Фитиновая кислота 17
Фицин 477
Флавоноиды 155–156, 158
Флоридзин 93
Фосфолипиды 23
Френча модель 19
Фузарии 69
Фумаровая кислота 153
Фурфурол 448, 508, 511

Х

- Херес 204
брожение 218
виноматериалы 205
крепление 207, 218, 225
купажирование 226–227
объемы продаж 205
определение 214
охлаждение 227
подслащивание 224
система «солера» 219–220
созревание 219
 без дрожжевой пленки 223
 под дрожжевой пленкой
 220–222
стили 218–219
технологическая схема 208–209
типы 226
Хинная кислота 37
Хитозан 110
Хмель 64
 экстракты 70

Ц

- Целлюлоза 25, 27
Центрифуги 487
Цистеин 191
ЦКТ 67, 73

Ш

- Шапталлизация 241
Шарантская технология 256
Шарма метод 184
Шикимовая кислота 37, 153

Э

- Экскреция аминокислот 192
Экстракты натуральные 399

Экстракция

- антоцианинов 157, 160
пигментов 153–154, 158–159
скорость 157, 159
таннинов 161–163
фенольных соединений 157
флавоноидов 158

Эль бочковой 486**Эмблена–Мейергофа–Парнаса путь биосинтеза 52****Эндосперм 15–16, 18**

- рыхлость 22
«стальной» 22

Эпикатехин 38, 155**Эргостерин 136****Эстераза 24****Этилкарбамат 35, 196, 244, 305**

- в бренди 297
в винных спиртах 295–298
 содержание 296, 298

в кашасе 440**образование 35, 196****прекурсоры 297****Этиловый спирт 53****выработка 54****ингибирующее действие 55****токсичность при брожении 55****Я****Яблоки****для сидра 90–94****измельчение 94****сорта 90–91, 109****Яблочная кислота 37, 103****декарбоксилирование 103****Янтарная кислота 153, 165****Ячмень 16**

*Эндрю Дж. Г. Ли, Джон Р. Пигготт
(ред.)*

**СПИРТНЫЕ НАПИТКИ.
Особенности брожения и производства**

Перевод с англ. яз. 2-го издания
М. Калининой, Д. Рапопорта
под общей редакцией
проф., д-ра техн.наук А. Л. Панасюка

Ответственный редактор *Д. Рапопорт*
Художественный редактор *А. Андриенко*
Верстка *О. Комиссарова*
Обложка *Р. Бабкина*
Корректоры *О. Камнева, Н. Старостина*

ISBN 5-93913-086-0

Лицензия № ИД 00469 от 25.11.1999 г.
Подписано к печати 18.11.2005 г. Тираж 750 экз. (первый завод)
Формат 70×100 1/16. Печ. л. 34.
Бумага офсетная. Заказ 4451

Оригинал-макет подготовлен ЗАО «МастерПресс»

Отпечатано с готовых диапозитивов
в ГУП «Типография «Наука»
199034, Санкт-Петербург, 9 линия, 12

ISBN 5-93913-086-0



9 785939 130868