

<https://doi.org/10.21603/2074-9414-2025-1-2554>
<https://elibrary.ru/MAGOAF>

Оригинальная статья
<https://fptt.ru>

Химический состав дистиллята из пшеницы в процессе выдержки в контакте с древесиной дуба



Н. В. Шелехова*^{ORCID}, И. М. Абрамова^{ORCID}, Т. М. Шелехова^{ORCID},
Л. И. Скворцова^{ORCID}, Н. В. Полтавская^{ORCID}

Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии^{FCR}, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 20.03.2024
Принята после рецензирования: 22.04.2024
Принята к публикации: 07.05.2024

*Н. В. Шелехова: 4953610101@mail.ru,
<https://orcid.org/0000-0001-7735-2942>
И. М. Абрамова: <https://orcid.org/0000-0001-9297-0554>
Т. М. Шелехова: <https://orcid.org/0000-0003-3851-4034>
Л. И. Скворцова: <https://orcid.org/0000-0002-0737-0624>
Н. В. Полтавская: <https://orcid.org/0000-0003-1266-523X>

© Н. В. Шелехова, И. М. Абрамова, Т. М. Шелехова,
Л. И. Скворцова, Н. В. Полтавская, 2025



Аннотация.

Приготовление выдержанных зерновых дистиллятов по классической технологии предполагает длительную выдержку в дубовых бочках. Особую актуальность приобретают исследования, направленные на интенсификацию данного процесса. Несмотря на значительный объем научных публикаций, проблема остается недостаточно изученной. Цель данного исследования – расширить и уточнить данные о химическом составе зерновых дистиллятов, находившихся в контакте с древесиной дуба.

Объектами исследования послужили образцы невыдержанного зернового дистиллята крепостью 60 % из пшеницы урожая 2023 г. и модельные растворы, приготовленные из невыдержанного зернового дистиллята и промышленной дубовой щепы размером 1,0×0,5 см (Экочипс, Франция) слабой, средней и сильной степени термической обработки, выдержанные в течение 7, 14, 21, 28 суток в защищенном от света месте. В работе реализован подход, обеспечивающий повышение информативности исследования химического состава зерновых дистиллятов, основанный на сочетании методов газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, капиллярного электрофореза. В качестве варьируемых факторов были выбраны степень термической обработки дубовой щепы и продолжительность экстракции.

С применением комплекса разработанных авторами экспрессных методик был установлен состав летучих органических примесей и ионный состав зерновых дистиллятов. В наибольших концентрациях обнаружены высшие спирты изоамилол, изобутанол и 1-пропанол – до 80 % к сумме зарегистрированных летучих органических примесей. Определены диапазоны варьирования: для изоамилола – 1354,3–1489,3 мг/дм³, для изобутанола – 235,0–261,9 мг/дм³, для 1-пропанола – 119,6–134,9 мг/дм³. Подтвердилось, что тематическая спектральная библиотека Whiskey22 обеспечивает точность идентификации не менее 90 %. В процессе выдержки дистиллята в контакте с древесиной дуба различной степени обжига изменялись не только массовые концентрации, но и перечень идентифицированных ионов. В максимальных концентрациях ацетаты (67,3 мг/дм³), калий (4,2 мг/дм³), фосфаты (2,9 мг/дм³), лактаты (2,4 мг/дм³), хлориды (2,3 мг/дм³) обнаружены в модельном растворе, приготовленном с использованием дубовой щепы сильной степени обжига. Найдены соотношения и обозначены их характерные диапазоны – изоамилол:изобутанол (5,7–5,9), изобутанол:1-пропанол (1,9–2,0), этилкаприлат:этиллаурат (2,1–2,3), этилкаприлат:этилкаприлат (2,9–3,2).

Проведенное исследование выявило перспективность разработанных инструментальных методик определения химического состава зерновых дистиллятов, которые могут быть использованы при разработке новых технологических приемов производства спиртных напитков.

Ключевые слова. Зерновой дистиллят, химический состав, древесина дуба, газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, капиллярный электрофорез

Финансирование. Исследование проведено за счет средств субсидии на выполнение государственного задания (тема № FGMF-2025-0009).

Для цитирования: Шелехова Н. В., Абрамова И. М., Шелехова Т. М., Скворцова Л. И., Полтавская Н. В. Химический состав дистиллята из пшеницы в процессе выдержки в контакте с древесиной дуба. Техника и технология пищевых производств. 2025. Т. 55. № 1. С. 17–28. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2025-1-2554>

Effect of Oak Wood Aging on Chemical Composition of Wheat Distillate



Natalya V. Shelekhova*^{ORCID}, Irina M. Abramova^{ORCID},
Tamara M. Shelekhova^{ORCID}, Liubov I. Skvortsova^{ORCID}, Natalya V. Poltavskaya^{ORCID}

Russian Scientific Research Institute of Food Biotechnology^{ROR}, Moscow, Russia

Received: 20.03.2024
Revised: 22.04.2024
Accepted: 07.05.2024

*Natalya V. Shelekhova: 4953610101@mail.ru,
<https://orcid.org/0000-0001-7735-2942>

Irina M. Abramova: <https://orcid.org/0000-0001-9297-0554>
Tamara M. Shelekhova: <https://orcid.org/0000-0003-3851-4034>
Liubov I. Skvortsova: <https://orcid.org/0000-0002-0737-0624>
Natalya V. Poltavskaya: <https://orcid.org/0000-0003-1266-523X>

© N.V. Shelekhova, I.M. Abramova, T.M. Shelekhova, L.I. Skvortsova,
N.V. Poltavskaya, 2025



Abstract.

Traditionally, grain distillates are left to age in oak barrels. This process needs intensification, and this problem remains understudied despite numerous scientific publications. The study expands and clarifies the data on the chemical composition of grain distillates after a long-term contact with oak wood.

The research featured samples of 60% immature grain distillate from wheat harvested in 2023 and model solutions prepared from immature grain distillate in industrial oak chips (1.0×0.5 cm, Ecochips, France) subjected to a weak, medium, and strong heat treatment modes and stored in the dark for 7, 14, 21, and 28 days. The study relied on a combination of gas chromatography, chromatography / mass spectrometry, and capillary electrophoresis. The thermal treatment mode and extraction time were variables.

The authors developed a set of express methods to define the composition of volatile organic impurities and the ionic composition of grain distillates. Isoamylol, isobutanol, and 1-propanol were the most abundant higher alcohols ($\leq 80\%$ total volatile organic impurities). The variation ranges were 1 354.3–1 489.3 mg/dm³ for isoamylol, 235.0–261.9 mg/dm³ for isobutanol, and 119.6–134.9 mg/dm³ for 1-propanol. The Whiskey22 thematic spectral library provided a 90% identification accuracy. The aging affected not only the mass concentrations but also the list of ions. In the model solution with the highest degree of thermal treatment, the maximal concentrations belonged to acetates (67.3 mg/dm³), potassium (4.2 mg/dm³), phosphates (2.9 mg/dm³), lactates (2.4 mg/dm³), and chlorides (2.3 mg/dm³). The optimal ratios and ranges were as follows – isoamylol:isobutanol (5.7–5.9), isobutanol:1-propanol (1.9–2.0), ethyl caprate:ethyl laurate (2.1–2.3), and ethyl caprate:ethyl caprylate (2.9–3.2).

The new methods proved effective in determining the chemical composition of grain distillates and can be recommended for commercial production of alcoholic beverages.

Keywords. Grain distillate, chemical composition, oak wood, gas chromatography, chromatography / mass spectrometry, capillary electrophoresis

Funding. The research was part of State Assignment, research topic No. FGMF-2025-0009.

For citation: Shelekhova NV, Abramova IM, Shelekhova TM, Skvortsova LI, Poltavskaya NV. Effect of Oak Wood Aging on Chemical Composition of Wheat Distillate. Food Processing: Techniques and Technology. 2025;55(1):17–28. (In Russ.) <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2025-1-2554>

Введение

Зерновой дистиллят получают одно- или многократной перегонкой сброженного сусла из зерна злаковых культур. При приготовлении зерновых дистиллятов используют рожь, ячмень, кукурузу, пшеницу, ячменный и ржаной солод, тритикале и другие виды зернового сырья и солода. Дистиллят, находившийся в контакте с древесиной дуба, называют выдержанным.

В соответствии с ГОСТ 33723-2016, физико-химические показатели дистиллята должны соответствовать диапазонам, установленным нормативной документацией. Основными характеристиками, определяющими вкус и аромат напитков, приготовленных на основе дистиллятов, являются показатели физико-химических превращений, протекающих в процессе выдержки. По органолептическим показателям выдер-

жанный дистиллят должен обладать характерным ароматом исходного сырья с тонами древесины дуба, без постороннего привкуса.

Технологический процесс выдержки дистиллятов в дубовых бочках является ресурсозатратным, поэтому важны научные разработки, направленные на его интенсификацию. Значительная часть научных публикаций посвящена совершенствованию качественных характеристик спиртных дистиллированных напитков [1–5]. В технологии спиртных напитков древесина дуба нашла широкое применение [6]. Для интенсификации производственных процессов применяют дубовую клепку, стружку и щепу. Щепка представляет собой мелкую дробленую древесину с различной степенью фракционирования и термической обработки. Процесс выдержки дистиллятов с древесиной дуба в виде щепы или клепки максимально приближен к выдержке в дубовых бочках. Некоторые исследователи считают, что при использовании этого способа возможно контролирование и регулирование процесса обогащения дистиллята компонентами древесины [7, 8].

Весомый вклад в изучение химических процессов выдержки дистиллятов внесли научные исследования Т. И. Гугучкиной, Л. М. Джанполодяна, З. Н. Кишковского, А. Д. Лашхи, В. И. Личева, Э. Я. Мартыненко, В. М. Малтобара, Л. А. Оганесянца, И. В. Оселедцевой, А. Ф. Писарницкого, Ц. Л. Петросяна, Н. Т. Семеновко, Н. Г. Сарисвили, И. М. Скурихина, М. С. Чаво, Ю. Ф. Якубы и других ученых. Несмотря на многочисленные исследования, проблема выявления закономерностей биохимических и физико-химических трансформаций, протекающих в ходе технологических процессов производства спиртных напитков, находящихся в контакте с древесиной дуба, по-прежнему остается актуальной.

Методология оптимизации производственных процессов в целях регулирования химического состава алкогольных напитков предполагает выбор критериев оценки технологических параметров приготовления дистиллятов [9–11]. Этими критериями могут служить как соотношения компонентов, так и массовые концентрации минорных примесей. Для установления критериев подлинности спиртных напитков необходим комплексный подход к определению химического состава, базирующийся на применении современных инструментальных методов анализа [12, 13].

Инструментальные методы значимы не только в исследовании химического состава алкогольной продукции, но и выявлении фальсификатов [14, 15]. Изучение закономерностей технологических процессов приготовления напитков на основе дистиллятов – важная научная задача. Расширение арсенала аналитических методик позволит проводить углубленные исследования химического состава зерновых дистиллятов, что будет способствовать разработке новых ресурсосберегающих технологий производства.

Аромат спиртных напитков обусловлен широким спектром химических соединений, включая высшие спирты, сложные эфиры, ацетали, альдегиды и летучие органические кислоты [16–19]. Анализ научной и патентной информации показал, что химический состав дистиллятов в значительной мере зависит от параметров технологического процесса выдержки в дубовых бочках [20]. Для получения более полной и достоверной информации о химическом составе спиртных напитков, приготовленных на основе зерновых дистиллятов, во Всероссийском научно-исследовательском институте пищевой биотехнологии (ВНИИПБТ) проведены исследования и разработаны: методика определения катионов методом капиллярного электрофореза, позволяющая с высокой степенью достоверности определять 5 целевых катионов за 6 мин; методика определения массовой концентрации анионов органических и неорганических кислот методом капиллярного электрофореза, обеспечивающая одновременное селективное определение 16 анионов органических и неорганических кислот в спиртных напитках за 10 мин; методика определения массовой концентрации летучих органических примесей методом газовой хроматографии для селективного определения 20 целевых компонентов летучих органических примесей за 20–25 мин; методика идентификации летучих органических примесей методом хромато-масс-спектрометрии, обеспечивающая надежность идентификации 20 летучих органических примесей не менее чем на 90 % за 19 мин [21, 22].

Изучение катионного и анионного состава летучих органических примесей зерновых дистиллятов при выдержке в контакте с дубовой щепой различной степени термической обработки с применением новых экспрессных инструментальных методик анализа является актуальным и своевременным направлением, развитие которого позволит не только получить новые научные данные о химическом составе, но и подтвердить гипотезы, основанные на результатах, полученных с применением методов мокрой химии, выдвинутые ранее другими исследователями [1].

Цель исследования – расширить и уточнить данные о химическом составе зерновых дистиллятов, находившихся в контакте с древесиной дуба, с применением методов газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, капиллярного электрофореза.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования послужили образцы невыдержанного зернового дистиллята крепостью 60 % из пшеницы урожая 2023 г. и модельные растворы. Характеристики пшеницы: сорная примесь – 2,0 %, зерновая примесь – 6,1 %, влажность зерна – 13,1 %, условная крахмалистость – 56,2 %, стекловидность – 32 %. Для приготовления модельных растворов использовали промышленные образцы дубовой щепы размером 1,0×0,5 см (Эжочипс, Франция) слабой, средней

и сильной степени термической обработки. В мерные колбы объемом 1000 мл вносили невыдержанный дистиллят из пшеницы, помещали по 7 г щепы, выдерживали 7, 14, 21, 28 суток при температуре 20–25 °С в защищенном от света месте, периодически перемешивая. В качестве контрольного образца использовали исходные образцы дистиллята из пшеницы. Пробоподготовка заключалась в пропускании модельных растворов через шприцевые фильтры Merck Milipore с мембраной 45 мкм и диаметром 25 мм.

Все необходимые взвешивания проводили на аналитических весах непрямого действия GR200 (A&D, Япония) с погрешностью взвешивания не более $\pm 0,0003$ г, свидетельство о поверке № 155103577.

Хроматографическое исследование проводили на газовом хроматографе Agilent, модель 6850 с пламенно-ионизационным детектором (Agilent, США), свидетельство о поверке № 230695825. Использовали вспомогательное оборудование для газовой хроматографии: совмещенный генератор чистого азота и нулевого воздуха – модель ГЧА 21Д-60В (Россия), генератор чистого водорода – модель ГВЧ 12А (Россия). Хроматографическое разделение проводили на капиллярной колонке высокой полярности при следующих режимных параметрах: температура детектора – 200–240 °С, температура испарителя – 120–200 °С, коэффициент деления потока – 20:1, объем пробы – 0,5 мм³. Начальная температура термостата колонок была 70–80 °С, выдержка – 0,1 мин, программирование со скоростью 10–55 °С (7–8 мин), затем – программирование со скоростью от 10–220 °С (5 мин). Скорость потока азота 0,048–0,072 дм³/ч, скорость потока воздуха 18 дм³/ч, скорость потока водорода 1,8 дм³/ч. Время анализа – 27–30 мин. Границы относительной погрешности измерений не более 15 %.

В качестве референтного метода при подтверждении достоверности идентификации применялся метод газовой хромато-масс-спектрометрии с использованием хромато-масс-спектрометрической системы Маэстро, модель 7820 (Agilent-Интерлаб, США-Россия), свидетельство о поверке № 273563377. Разделение проводили при следующих режимных параметрах: объем вводимой пробы – 0,7 мкл, газ-носитель – гелий, температура инжектора – 150 °С, температура термостата – 75 °С, программирование температуры – до 220 °С, температура источника ионов – 230 °С. Регистрацию масс-спектров осуществляли в режиме SCAN в диапазоне масс m/z 19–600 а.е.м. Время анализа – 19–20 мин [21].

Для идентификации аналитов применяли библиотеку спектров NIST11 и разработанную нами тематическую библиотеку спектров Whiskey22. Электрофоретическое исследование проводили с применением системы капиллярного электрофореза PrinCE, модель 560 (PrinCE Technologies B.V., Нидерланды), свидетельство о поверке № 230695823. Детектор калибровали методом абсолютной калибровки. Анионный состав

определяли при следующих режимных параметрах: напряжение – +20–30 кВ, ввод пробы гидродинамический (давление – 30 мБар, время – 25 сек), кондуктометрическое детектирование, температура капилляра – +24 °С, время анализа – 10 мин. В процессе был использован кварцевый капилляр с внутренним диаметром 50 мкм, эффективной длиной 40 см, общей длиной 150 см. Катионный состав определяли при напряжении +30 кВ, температуре капилляра +20 °С, гидродинамическом вводе пробы 40 мБар в течение 25 сек, время анализа – 6 мин. Кварцевый капилляр имел внутренний диаметр 50 мкм, эффективную длину 15 см, общая длина составила 60 см. В обоих случаях границы относительной погрешности измерений составили не более 15 % [22].

Измерение водородного показателя проводили на рН-метре HI2002-03 (Германия), модель электрода HI 11310, свидетельство о поверке № 235671465.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе методом газовой хроматографии был исследован химический состав невыдержанного зернового дистиллята из пшеницы, который использовали в качестве контрольного образца при оценке результатов исследований и растворителя при приготовлении модельных растворов (табл. 1).

Эффект от комбинированного применения пламенно-ионизационного и масс-селективного детекторов для идентификации летучих примесей в дистиллированных напитках заключается в повышении достоверности идентификации, которая проводится на основании времени удерживания компонента и путем сравнения полученного масс-спектра с библиотечными Whiskey22 и NIST11. Экспериментально подтверждено, что тематическая спектральная библиотека Whiskey22 обеспечивает точность идентификации не менее 90 %.

Высшие спирты, сложные эфиры, органические кислоты могут синтезироваться в качестве продуктов метаболизма дрожжами *Saccharomyces cerevisiae* в процессе биотрансформации полимеров зернового сырья в этанол. Перечень и массовые концентрации метаболитов зависят от вида и расы дрожжей, применяемых ферментных комплексов, характеристик зернового сырья, условий технологических процессов сбраживания.

Анализ результатов (табл. 1), полученных методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием, показал, что образец зернового дистиллята соответствует показателям, регламентируемым нормативной документацией для выдержанных и невыдержанных зерновых дистиллятов ГОСТ 33723-2016. Массовая концентрация альдегидов варьируется в диапазоне 10,0–350,0 мг/дм³, компонентов сивушного масла – 500–6000 мг/дм³, сложных эфиров – 10–1500 мг/дм³, фурфурола – менее 30,0 мг/дм³. Показатели безопасности зерновых дистиллятов (метиловый спирт) должны соответствовать требованиям,

Таблица 1. Состав летучих органических примесей невыдержанного зернового дистиллята

Table 1. Composition of volatile organic impurities in unaged grain distillate

Аналит	Результаты, полученные методом ГХ-ПИД		Результаты сопоставления масс-спектров, полученных методом ГХ-МСД, с соответствующими данными библиотеки		Содержание аналита к сумме идентифицированных летучих органических примесей, %
	Время удерживания, мин	Массовая концентрация, мг/дм ³	NIST11 (совпадение), %	Whiskey22 (совпадение), %	
Ацетальдегид	6,509	16,34 ± 2,45	81,4	90,2	0,85
Ацетон	7,743	0,65 ± 0,10	87,2	93,4	0,03
Этилацетат	8,692	38,39 ± 5,76	89,3	95,9	1,99
Метанол, (%об.)	8,937	0,0028 ± 0,0004	77,7	91,7	0,0015
2-пропанол	9,479	0,40 ± 0,06	93,1	98,8	0,02
1-пропанол	12,572	119,61 ± 17,94	82,6	92,6	6,21
Изобутанол	13,960	235,0 ± 35,3	78,9	95,7	12,19
Изоамилацетат	14,845	1,48 ± 0,22	71,5	94,3	0,08
1-бутанол	15,352	5,58 ± 0,84	84,8	94,2	0,29
Изоамилол	16,796	1354,30 ± 203,15	91,2	99,9	70,3
1-пентанол	17,708	0,15 ± 0,02	83,9	97,4	0,01
Этиллактат	19,616	1,43 ± 0,21	76,6	91,8	0,07
Этилкаприлат	20,942	4,14 ± 0,62	88,3	96,8	0,22
Уксусная кислота	21,463	15,99 ± 2,40	90,7	92,3	0,83
Фурфурол	21,811	0,31 ± 0,05	70,2	90,4	0,02
Этилкапринат	23,696	12,77 ± 1,91	83,1	95,6	0,66
Этиллаурат	23,055	5,74 ± 0,86	74,4	93,3	0,30
Фенилэтанол	27,317	115,00 ± 17,25	99,8	99,8	5,97

Таблица 2. Ионный состав невыдержанного зернового дистиллята

Table 2. Ionic composition of unaged grain distillate

Аналит	Массовая концентрация, мг/дм ³	Содержание аналита к сумме идентифицированных летучих органических примесей, %
Хлориды	0,10 ± 0,02	0,24
Сульфаты	0,61 ± 0,09	1,44
Формиаты	0,11 ± 0,02	0,26
Тартраты	0,07 ± 0,01	0,16
Сукцинаты	0,31 ± 0,05	0,73
Ацетаты	37,80 ± 5,70	88,93
Лактаты	0,77 ± 0,01	1,81
Бензоаты	1,77 ± 0,26	4,16
Аммоний	0,28 ± 0,04	0,66
Калий	0,30 ± 0,04	0,70
Кальций	0,15 ± 0,02	0,35
Натрий	0,22 ± 0,03	0,52
Магний	0,010 ± 0,002	0,02

установленным ТР ТС 021/2011, а именно не превышать значения 0,05 %об. Остальные обнаруженные соединения не нормируются.

Методом капиллярного электрофореза с применением разработанных нами методик исследован ионный состав невыдержанного зернового дистиллята (табл. 2).

Ионный состав образца представлен катионами, анионами органических и неорганических кислот, зарегистрированными в незначительных количествах. Суммарная массовая концентрация анионов составила 42,50 мг/дм³, катионов – 1,00 мг/дм³. При этом наибольшее значение зафиксировано для ацетат-ионов (37,80 мг/дм³).

Нормативной документацией ионный состав как выдержанных, так и невыдержанных зерновых дистиллятов не регламентирован. Дальнейшие исследования в данном направлении, включающие сбор, накопление и анализ статистических данных, позволят выявить маркерные соединения и сформулировать перечень аналитов, подлежащих мониторингу.

На втором этапе исследования с использованием щепы слабой (1), средней (2) и сильной (3) степени обжига приготовлены модельные растворы дистиллята из пшеницы: ДП1, ДП2, ДП3 соответственно. Модельные растворы выдерживали 7, 14, 21 и 28 суток.

Массовые концентрации летучих органических примесей определялись методом газовой хроматографии, ионный состав – методом капиллярного электрофореза, водородный показатель – потенциометрическим методом.

В контрольном образце зафиксирован уровень рН 4,64. Анализ динамики водородного показателя модельных растворов на протяжении всего периода наблюдения показал колебания в диапазоне 4,51–5,02 рН (рис. 1).

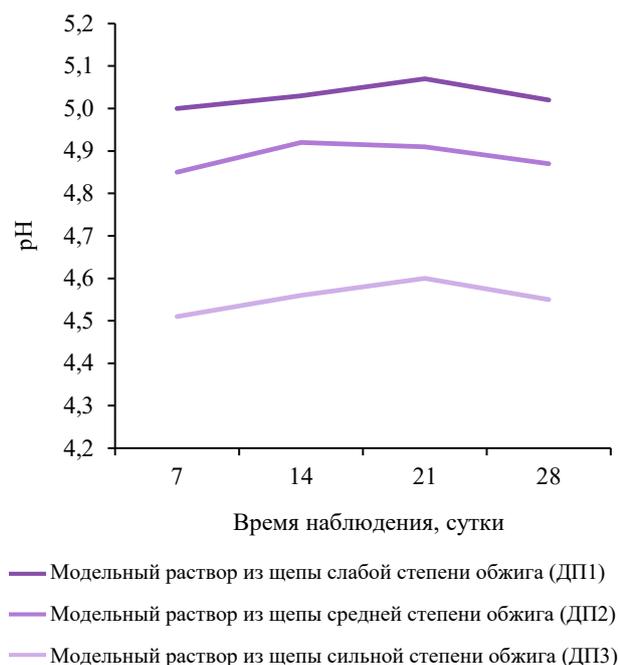


Рисунок 1. Динамика водородного показателя модельных растворов

Figure 1. Hydrogen index in model solutions

Наиболее низкий уровень pH в диапазоне 4,51–4,54 обнаружен в модельном растворе ДП3, затем следует ДП2 (pH 4,85–4,87) и ДП1 (pH 5,00–5,02). Найденные различия в значениях pH могут быть обусловлены степенью термической обработки щепы, используемой при приготовлении модельных растворов. Обнаружена некоторая корреляция между степенью термической обработки щепы и pH растворов: чем интенсивнее степень обжига щепы, тем ниже pH раствора.

В результате обработки экспериментальных данных, полученных методом газовой хроматографии, установлено, что в процессе выдержки в контакте с древесиной дуба в модельных растворах изменялись не только массовые концентрации летучих органических примесей, но и их перечень. В целях лучшей визуализации полученные данные сгруппированы по диапазонам концентрации (рис. 2).

Электрофоретическое исследование модельных растворов ДП1, ДП2, ДП3 показало, что в процессе выдержки изменялись не только массовые концентрации, но и перечень идентифицированных ионов (рис. 3, 4).

На 7 сутки было установлено увеличение суммарных массовых концентраций летучих органических примесей в модельных растворах по сравнению с контрольным образцом ДП (1927,3 мг/дм³): для ДП1 этот показатель составил 2043,2 мг/дм³, для ДП2 – 2102,7 мг/дм³. Такую динамику можно объяснить процессом экстракции наиболее легко извлекаемых

веществ из древесины в раствор на начальном этапе выдержки. В модельном растворе ДП3, приготовленном с использованием дубовой щепы сильной степени термической обработки, наблюдалось наибольшее суммарное значение летучих органических примесей – 2152,6 мг/дм³. Сопоставление полученных результатов с результатами определения pH (рис. 1) позволяет предположить, что интенсивность процесса экстракции коррелирует с уровнем водородного показателя: чем ниже уровень pH, тем выше уровень экстракции. Вполне вероятно, что степень деструкции древесины при обжиге оказывает влияние на процесс экстракции, чем и обусловлен более низкий уровень pH.

Во всех исследованных модельных растворах, в том числе и в контрольном образце, в наибольших концентрациях обнаружены высшие спирты: изоамилол, изобутанол и 1-пропанол – до 80 % к общей сумме идентифицированных летучих органических примесей. Значения массовых концентраций изоамилола варьировались в диапазоне 1354,3–1489,3 мг/дм³, изобутанола – 235,0–261,9 мг/дм³, 1-пропанола – 119,6–134,9 мг/дм³. Остальные спирты зарегистрированы в значительно меньших концентрациях (рис. 2).

Эфирам отводится важная роль в формировании органолептических показателей спиртных напитков, приготовленных на основе дистиллятов. Эфиры могут образовываться как продукты метаболизма спиртовых дрожжей, так и вследствие реакции этерификации. Анализ состава эфиров показал, что в наибольших концентрациях присутствует этилацетат (37,8–41,6 мг/дм³), этилкаприлат (12,0–13,0 мг/дм³) и этиллаурат (5,5–5,9 мг/дм³) (рис. 2).

В ходе технологического процесса выдержки дистиллятов в контакте с древесиной дуба могут образовываться химические соединения, как положительно, так и отрицательно влияющие на органолептические характеристики будущего напитка. Например, уксусная кислота относится к нежелательным примесям, придающим напитку кислый вкус и неприятный аромат. В свою очередь к желаемым примесям относят такие вещества, как фенилэтанол, обладающий ароматом розы; фурфурол с ароматом хлебной корочки; этиллактат, имеющий сладкий, фруктовый, эфирный, маслянистый аромат, и др.

Анализ полученных результатов (рис. 2) выявил нарастание фенилэтанола во всех исследованных модельных растворах. Максимальная концентрация найдена в модельном растворе ДП2 – 133,3 мг/дм³, приготовленном с использованием щепы средней степени обжига. Присутствие фенилэтанола в контрольном образце объясняется его образованием в результате метаболизма дрожжей-сахаромицетов в ходе спиртового брожения. По мнению А. Ф. Писарницкого, при созревании дистиллятов из ванилиновой, феруловой и парокumarовой кислот образуются различные химические соединения, в том числе и фенилэтанол, что косвенно подтверждает настоящее исследование [23].

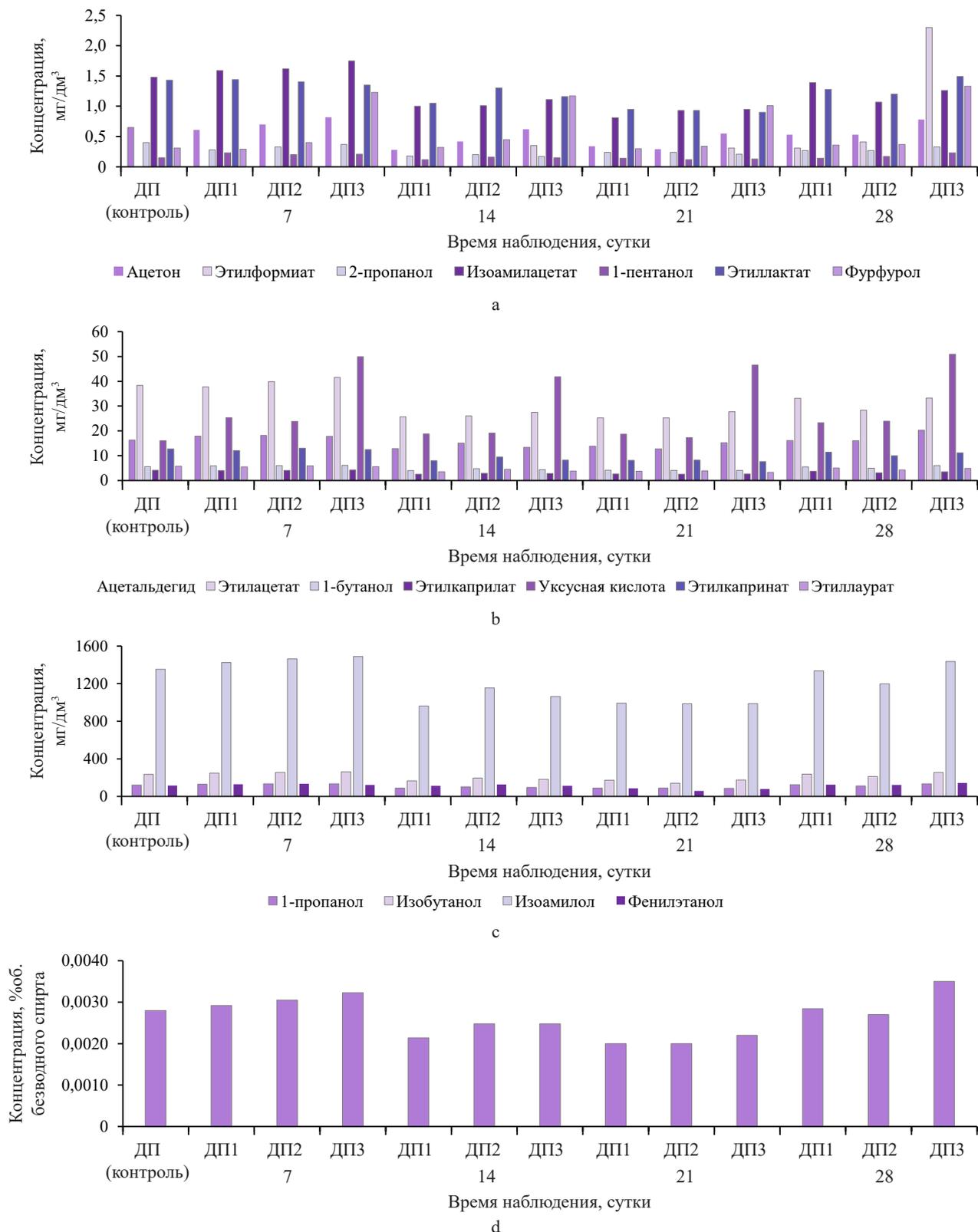


Рисунок 2. Идентифицированные летучие органические примеси: а – 1-пентанол, 2-пропанол, ацетон, изоамилацетат, фурфурол, этиллактат, этилформиат; б – 1-бутанол, ацетальдегид, уксусная кислота, этилацетат, этилкаприлат, этилкапринат, этиллаурат; в – 1-пропанол, изоамилол, изобутанол, фенилэтанол; г – метанол

Figure 2. Volatile organic impurities: а – 1-pentanol, 2-propanol, acetone, isoamyl acetate, furfural, ethyl lactate, and ethyl formate; б – 1-butanol, acetaldehyde, acetic acid, ethyl acetate, ethyl caprylate, ethyl caprate, and ethyl laurate; в – 1-propanol, isoamylol, isobutanol, and phenylethanol; г – methanol

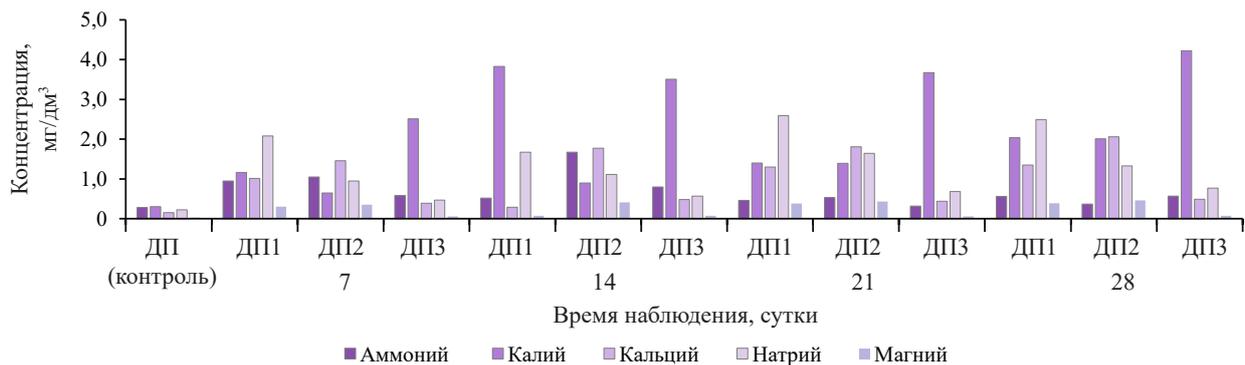
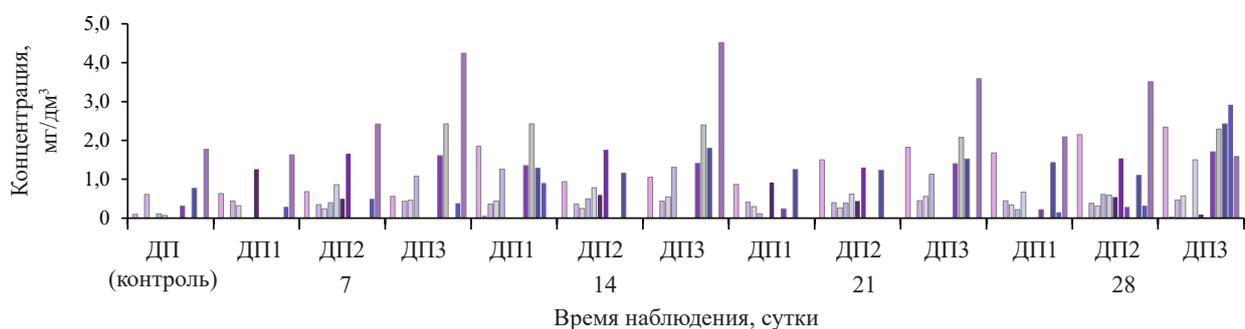
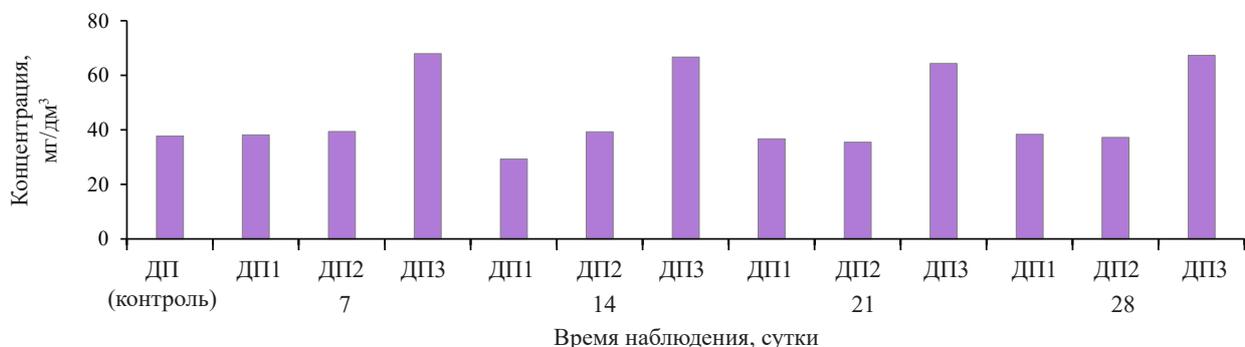


Рисунок 3. Катионный состав исследованных образцов зерновых дистиллятов

Figure 3. Cationic composition of grain distillates



a



b

Рисунок 4. Анионный состав модельных образцов зерновых дистиллятов: а – хлориды, нитраты, сульфаты, оксалаты, формиаты, тартраты, малаты, цитраты, сукцинаты, гликоляты, лактаты, фосфаты, бензоаты; б – ацетаты

Figure 4. Anionic composition of model grain distillates: a – chlorides, nitrates, sulfates, oxalates, formates, tartrates, malates, citrates, succinates, glycolates, lactates, phosphates, and benzoates; b – acetates

Наиболее значительные изменения в модельных растворах по отношению к контрольному образцу наблюдались по динамике уксусной кислоты, которая имела следующие показатели: ДП (контрольный образец) – 16,0 мг/дм³, ДП1 – 25,3 мг/дм³, ДП2 – 23,78 мг/дм³, ДП3 с наибольшим показателем 49,9 мг/дм³. Следует отметить, что повышенное содержание уксусной кислоты приводит к снижению рН раствора и, соответственно, протеканию химических реакций в кислой среде.

Уксусная кислота образуется в процессе термической обработки древесины дуба и при контакте с дистиллятами участвует в синтезе фурфурола и муравьиной кислоты. В состав древесины дуба входят пентозаны, в кислой среде гидролизующиеся до пентоз, которые затем дегидратируются до фурфурола [1]. Установлено, что концентрация фурфурола увеличилась по отношению к контрольному образцу ДП – 0,3 мг/дм³, максимальные концентрации были обнаружены в модельном

растворе ДПЗ – 1,2 мг/дм³. Присутствие фурфурола в контрольном образце ДП можно объяснить химическими реакциями, протекающими в процессе дистилляции. Принято считать, что в перегонном кубе фурфурола образуется больше, чем в колонне.

Метиловый спирт (метанол) – бесцветная жидкость с характерным запахом этилового спирта, опасный для человека контаминант. Органолептическое определение метанола в зерновых дистиллятах невозможно, однако его присутствие легко установить методом газовой хроматографии. Исследование показало, что содержание метанола в контрольном образце ДП составило 0,0028 ‰, в модельных растворах: ДП1 – 0,00292 ‰, ДП2 – 0,00305 ‰, ДПЗ – 0,00323 ‰. Наличие метанола объясняется процессами метаболизма дрожжей *S. cerevisiae*, а его образование в модельных растворах при выдержке в контакте с древесиной – гидролизом пектиновых веществ дубовой щепы. Можно предположить, что кроме прочих факторов сильная степень термической обработки щепы оказывает влияние на концентрацию метанола.

По данным литературных источников, общее содержание минеральных соединений в древесине дуба составляет не менее 0,1–1,0 %. Кальций, калий, магний, натрий, железо, медь, а также их соединения в процессе выдержки дистиллятов в контакте с древесиной дуба могут проявить себя как катализаторы окислительно-восстановительных реакций, в результате которых происходит созревание крепких алкогольных напитков [1, 24].

Анализ статистической обработки результатов электрофоретического исследования выявил увеличение суммарных массовых концентраций в модельных растворах по сравнению с контрольным образцом ДП (42,5 мг/дм³): ДП1 – 48,2 мг/дм³, ДП2 – 51,4 мг/дм³, ДПЗ – 83,2 мг/дм³. Наибольшие концентрации идентифицированных катионов и анионов обнаружены в модельном растворе ДПЗ, приготовленном с применением щепы сильной степени термической обработки. Так, в модельном растворе ДПЗ содержание формиатов по сравнению с контрольным образцом увеличилось в 16,4 раза, сукцинатов – 5,2 раза, ацетатов – 1,8 раза, бензоатов – 2,4 раза, калия – 8,4 раза. В модельном растворе ДПЗ зафиксировано образование гликолятов (2,4 мг/дм³) и фосфатов (0,4 мг/дм³).

Таким образом, начальный этап наблюдений характеризовался существенным увеличением концентраций летучих и нелетучих компонентов, в том числе и их суммарного содержания. На основании вышеизложенного можно предположить, что сильная степень термической обработки вызывает более интенсивную деструкцию клеток древесины дуба, способствуя большей экстракции веществ, что косвенно подтверждает проведенное нами исследование.

На 14 сутки исследование модельных растворов показало, что суммарные массовые концентрации летучих органических примесей по сравнению с дан-

ными, полученными на 7 сутки, значительно снизились: ДП1 – 1408,79 мг/дм³, ДП2 – 1665,12 мг/дм³, ДПЗ – 1559,98 мг/дм³. Одновременно зафиксировано незначительное повышение уровня pH для всех исследованных модельных растворов. Установлена тенденция снижения массовых концентраций некоторых летучих компонентов (этилкапринат, этиллаурат, фенилэтанол и др.), оказывающих положительное влияние на органолептическую оценку. Выявлено снижение концентрации метилового спирта: ДП1 – 0,00214 ‰, ДП2 – 0,00248 ‰, ДПЗ – 0,00248 ‰ (рис. 2), что можно объяснить его участием в реакции этерификации.

В модельном растворе ДПЗ обнаружено образование этилформиата с массовой концентрацией 0,35 мг/дм³. Этилформиат – этиловый эфир муравьиной кислоты, бесцветная жидкость с характерным ароматом рома и вкусом малины, образующийся при реакции этилового спирта с муравьиной кислотой. Формиаты (ионы муравьиной кислоты) в массовой концентрации 1,08 мг/дм³ образовались в модельном растворе ДПЗ на 7 сутки; на 14 сутки их концентрация увеличилась до 1,31 мг/дм³ (рис. 4). Муравьиная кислота синтезируется дрожжами *S. cerevisiae* при биосинтетической конверсии полимеров зернового сырья, где пируват окисляется до формиата и других побочных метаболитов. Кроме того, муравьиная кислота может образоваться и непосредственно при термическом распаде веществ древесины.

С применением метода капиллярного электрофореза установлено, что суммарная массовая концентрация идентифицированных ионов практически не изменилась: ДП1 – 46,2 мг/дм³, ДП2 – 53,1 мг/дм³, ДПЗ – 86,3 мг/дм³. По всей видимости, это объясняется завершением периода активной экстракции и началом фазы активных химических реакций, характеризующихся образованием новых летучих и нелетучих соединений.

На 21 сутки наблюдалось дальнейшее снижение суммарной концентрации летучих органических примесей в модельных растворах: ДП2 – 1346,9 мг/дм³ и ДПЗ – 1439,0 мг/дм³. Обнаружено незначительное увеличение суммарной массовой концентрации летучих примесей в ДП1 – 1419,2 мг/дм³, однако данное различие не является статистически значимым, поскольку составляет 10,4 мг/дм³, что соответствует 0,7 %, и не может использоваться в качестве критерия. Анализ суммарных массовых концентраций летучих органических примесей показал, что снижение продолжается, но не носит интенсивного характера. Таким образом, выявлена тенденция к повышению уровня pH для всех исследованных модельных растворов.

Метод капиллярного электрофореза демонстрирует, что суммарная концентрация всех идентифицированных ионов практически не изменилась и составила для ДП1 – 46,9 мг/дм³, ДП2 – 47,4 мг/дм³, ДПЗ – 82,0 мг/дм³. Важно отметить, что в образце ДПЗ, приготовленном с использованием щепы сильной степени обжига, прослеживаются наибольшие концентрации

ацетатов (64,4 мг/дм³) и калия – (3,67 мг/дм³), а также наименьшие концентрации натрия (0,68 мг/дм³).

Результаты, полученные на 28 сутки, позволили выявить общую тенденцию значительного нарастания суммарной концентрации летучих примесей: ДП1 – 1419,2 мг/дм³, ДП2 – 1346,87 мг/дм³, ДП3 – 1438,96 мг/дм³. В образцах ДП1 и ДП2 обнаружено образование этилформиата массовой концентрацией 0,31 и 0,41 мг/дм³ соответственно, в образце ДП3 концентрация этилформиата увеличилась с 0,31 до 2,30 мг/дм³. Наблюдали увеличение массовой концентрации фенолэтанола, оказывающего положительное влияние на органолептическую оценку спиртных дистиллированных напитков. В итоге зафиксировано снижение уровня pH для всех исследованных модельных растворов.

При анализе данных, полученных методом капиллярного электрофореза, установлено, что суммарная концентрация идентифицированных ионов имела тенденцию к нарастанию и составила для ДП1 – 53,10 мг/дм³, ДП2 – 55,1 мг/дм³, ДП3 – 90,0 мг/дм³. В максимальных концентрациях ацетаты (67,30 мг/дм³), калий (4,20 мг/дм³), фосфаты (2,92 мг/дм³), лактаты (2,43 мг/дм³), хлориды (2,34 мг/дм³) обнаружены в модельном растворе ДП3. На основании сравнения полученных данных с контрольным образцом можно предположить, что на конечном этапе эксперимента установилось относительное равновесное состояние большинства исследуемых компонентов.

В процессе выдержки дистиллятов в контакте с древесиной дуба из нее экстрагируются летучие и нелетучие компоненты, которые при определенных условиях вступают в химические реакции друг с другом, диссо-

цируют, вследствие чего их концентрации изменяются. В дальнейшем при замедлении процессов экстракции химических соединений из древесины дуба возрастает влияние реакций гидролиза и окисления. Процессы экстракции направлены в сторону химического равновесия, поэтому они обратимы [1], что подтверждают результаты проведенного исследования.

Интенсивность образования высших спиртов при брожении зависит от характеристик исходного сырья и рас используемых дрожжей, уровень эфиров зависит от технологических приемов, применяемых в ходе процесса сбраживания и дистилляции. Их содержание может изменяться в ходе технологического процесса созревания невыдержанных дистиллятов в контакте с древесиной дуба.

Анализ состава летучих органических примесей показал, что особый интерес для исследования представляет динамика некоторых спиртов и эфиров, обнаруженных в наибольших концентрациях. По экспериментальным данным рассчитаны соотношения изоамилол:изобутанол, изобутанол:1-пропанол, этилкаприлат:этиллаурат, этилкаприлат:этилкаприлат и установлены их характерные диапазоны (рис. 5).

Значение соотношения изоамилол:изобутанол варьировалось в диапазоне 5,7–5,9, изобутанол:1-пропанол – 1,9–2,0, этилкаприлат:этиллаурат – 2,1–2,3, этилкаприлат:этилкаприлат – 2,9–3,2. Анализ показал, что, несмотря на значительные колебания массовых концентраций целевых аналитов в модельных растворах, их соотношения остаются практически неизменными, что позволяет использовать эти данные для дальнейших исследований, направленных на выявление маркеров для контроля качества зерновых дистиллятов.

Выводы

Предложен новый комплексный подход, основанный на применении методов газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии и капиллярного электрофореза для определения химического состава зерновых дистиллятов.

Экспериментально подтверждена применимость разработанных методик анализа для определения массовых концентраций летучих органических примесей, катионов, анионов органических и неорганических кислот в выдержанных и невыдержанных зерновых дистиллятах.

Сформирован массив экспериментальных данных о химическом составе зерновых дистиллятов, позволяющий расширить перечень идентификационных показателей в контроле качества и безопасности алкогольной продукции. Установлены характерные диапазоны соотношений изоамилол:изобутанол, изобутанол:1-пропанол, этилкаприлат:этиллаурат, этилкаприлат:этилкаприлат. Показано, что сильная степень термической обработки дубовой щепы оказывает наибольшее влияние на протекание химических реакций в модельных растворах.

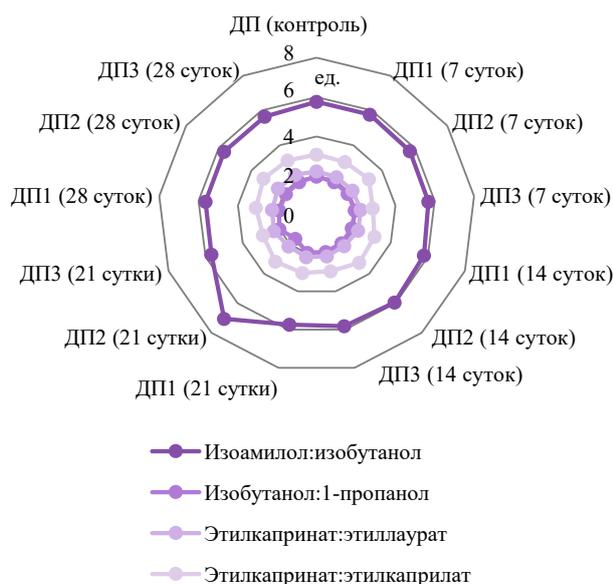


Рисунок 5. Соотношения между аналитами в динамике

Figure 5. Correlation between analytes

Полученные в ходе настоящего исследования данные согласуются с известными теориями и общепризнанными закономерностями. Результаты исследования и найденные корреляции могут быть использованы для выявления маркеров контроля качества технологических процессов производства зерновых дистиллятов. Комплексное применение методов газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, капиллярного электрофореза и других инструментальных методов анализа позволит получить новые и более полные научные данные о химическом составе зерновых дистиллятов и подтвердить выдвинутые ранее гипотезы.

Критерии авторства

Исследование было задумано, реализовано, проанализировано и описано авторами коллективно.

Рукопись вычитана и принята в представленной версии как окончательная всеми авторами.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

All the authors contributed equally to the study and bear equal responsibility for information published in this article.

Conflict of interest

The authors declared no conflict of interests regarding the publication of this article.

Список литературы / References

1. Скурихин И. М. О химических процессах, происходящих при выдержке коньячных спиртов в дубовых бочках. Виноделие и виноградарство СССР. 1960. № 1. С. 8–15. [Skurikhin IM. On the chemical processes that occur during aging of cognac spirits in oak barrels. *Winemaking and Viticulture of the USSR*. 1960;(1):8–15. (In Russ.)]
2. Okolo CA, Kilcawley KN, O'Connor C. Recent advances in whiskey analysis for authentication, discrimination, and quality control. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2023;22(6):4957–4992. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.13249>
3. Оганесянц Л. А., Крикунова Л. Н., Дубинина Е. В., Швец С. Д. Оценка перспектив применения активаторов брожения в технологии дистиллятов из плодов кизила. *Ползуновский вестник*. 2020. № 3. С. 24–30. [Oganesyants LA, Krikunova LN, Dubinina EV, Shvets SD. Evaluation of the fermentation activators use prospects in the technology of cornelian cherries distillates. *Polzunovskiy Vestnik*. 2020;(3):24–30. (In Russ.)] <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2020.03.004>
4. Крикунова Л. Н., Дубинина Е. В., Песчанская В. А., Ободеева О. Н. Влияние активной кислотности на качественные характеристики дистиллятов. *Техника и технология пищевых производств*. 2022. Т. 52. № 4. С. 694–705. [Krikunova LN, Dubinina EV, Peschanskaya VA, Obodeeva ON. Acidification in distillation technology. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2022;52(4):694–705. (In Russ.)] <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-4-2399>
5. Лутков И. П., Ермолин Д. В. Сравнение типичных свойств напитков с различным содержанием этанола. *Техника и технология пищевых производств*. 2023. Т. 53. № 2. С. 404–414. [Lutkov IP, Yermolin DV. Typical properties of beverages with different ethanol content: A comparative analysis. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2023;53(2):404–414. (In Russ.)] <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-2-2444>
6. Carpena M, Pereira AG, Prieto MA, Simal-Gandara J. Wine aging technology: Fundamental role of wood barrels. *Foods*. 2020;9(9):1160. <https://doi.org/10.3390/foods9091160>
7. Tarko T, Krankowski F, Duda-Chodak A. The impact of compounds extracted from wood on the quality of alcoholic beverages. *Molecules*. 2023;28(2):620. <https://doi.org/10.3390/molecules28020620>
8. Flamini R, Panighel A, De Marchi F. Mass spectrometry in the study of wood compounds released in the barrel-aged wine and spirits. *Mass Spectrometry Reviews*. 2023;42(4):1174–1220. <https://doi.org/10.1002/mas.21754>
9. Крикунова Л. Н., Дубинина Е. В., Свиридов Д. А., Томгорова С. М. Методология оптимизации режимов дистилляции на основе критериев оценки качества продукта. *Техника и технология пищевых производств*. 2023. Т. 53. № 2. С. 326–334. [Krikunova LN, Dubinina EV, Sviridov DA, Tomgorova SM. Assessment-based optimization of distillation parameters. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2023;53(2):326–334. (In Russ.)] <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-2-2437>
10. Rimareva LV, Serba EM, Overchenko MB, Shelekhova NV, Ignatova NI, *et al.* Enzyme complexes for activating yeast generation and ethanol fermentation. *Foods and Raw Materials*. 2022;10(1):127–136. <https://doi.org/10.21603/2308-4057-20>
11. Verges VL, Gollihue JW, Joyce GE, DeBolt S. Lab-scale methodology for new-make bourbon whiskey production. *Foods*. 2023;12(3):457. <https://doi.org/10.3390/foods12030457>
12. Aylott R, MacKenzie WM. Analytical strategies to confirm the generic authenticity of scotch whisky. *Journal of Institute of Brewery*. 2010;116:215–229. <https://doi.org/10.1002/j.2050-0416.2010.tb00424.x>
13. Cody RB, Fukudome T, Ubukata M. Integrated data analysis making use of the total information from gas chromatography and high-resolution time-of-flight mass spectrometry to identify qualitative differences between two whisky samples. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2022;36(3):9225. <https://doi.org/10.1002/rcm.9225>

14. Гнилomedова Н. В., Аникина Н. С., Колеснов А. Ю. Методические подходы к определению географического происхождения вин. Обзор. Техника и технология пищевых производств. 2023. Т. 53. № 2. С. 231–246. [Gnilomedova NV, Anikina NS, Kolesnov AYU. A review of methodological approaches to authenticating the geographical origin of wines. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2023;53(2):231–246. (In Russ.)] <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-2-2429>
15. Cook GT, Dunbar E, Tripney BG, Fabel D. Using carbon isotopes to fight the rise in fraudulent whisky. *Radiocarbon*. 2020;62(1):51–62. <https://doi.org/10.1017/RDC.2019.153>
16. Лутков И. П., Макаров А. С., Шмигельская Н. А. Исследование качества молодых игристых вин из крымских автохтонных сортов винограда. Техника и технология пищевых производств. 2024. Т. 54. № 1. С. 1–17. [Lutkov IP, Makarov AS, Shmigelskaya NA. Quality assessment of young sparkling wines of Crimean indigenous grape varieties. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2024;54(1):1–17. (In Russ.)] <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-1-2483>
17. Шелудько О. Н., Прах О. В., Чемисова Л. Э., Бехметов Р. Н. Влияние винных и виноградных спиртов на качество напитков из виноградного сырья. Техника и технология пищевых производств. 2024. Т. 54. № 1. С. 18–26. [Sheludko ON, Prakh AV, Chemisova LE, Bakhmetov RN. Effect of wine and grape spirits from table grape varieties on sensory profile of grape beverages. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2024;54(1):18–26. (In Russ.)] <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-1-2484>
18. Li J, Zhang Q, Sun B. Chinese baijiu and whisky: Research reservoirs for flavor and functional food. *Foods*. 2023;12(15):2841. <https://doi.org/10.3390/foods12152841>
19. Ashmore PL, DuBois A, Tomasino E, Harbertson JF, Collins TS. Impact of dilution on whisky aroma: A sensory and volatile composition analysis. *Foods*. 2023;12(6):1276. <https://doi.org/10.3390/foods12061276>
20. Guerrero-Chanivet M, Valcárcel-Muñoz MJ, García-Moreno MV, Guillén-Sánchez DA. Characterization of the aromatic and phenolic profile of five different wood chips used for ageing spirits and wines. *Foods*. 2020;9(11):1613. <https://doi.org/10.3390/foods9111613>
21. Шелехова Н. В. Экспресс метод определения анионов в алкогольных напитках на основе сочетания КЭ-КД. Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23. № 2. С. 199–215. [Shelekhova NV. Express method for the determination of anions in alcoholic beverages based on the CE-CD combination. *Sorption and Chromatography Processes*. 2023;23(2):199–215. (In Russ.)] <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11144>
22. Шелехова Н. В. Экспресс-метод определения летучих органических примесей в спиртных дистиллированных напитках на основе сочетания ГХ/ПИД и ГХ/МСД. Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22. № 1. С. 58–68. [Shelekhova NV. Express method to determine volatile organic impurities in alcoholic distilled beverages based on a combination of GC/FID and GC/MSD. *Sorption and Chromatography Processes*. 2022;22(1):58–68. (In Russ.)] <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9021>
23. Писарницкий А. Ф. Ароматобразующие вещества вин и коньяков: дис. ... д-ра биол. наук: 03.00.04. М., 1980. 364 с. [Pisarnitsky AF. Flavoring agents in wines and cognacs. *Dr. Sci. Biol. Diss. Moscow*, 1980. 364 p. (In Russ.)]
24. Карякин А. В., Петросян Ц. Л., Джанполадян Л. М. Минеральный состав древесины коньячных бочек. Виноделие и виноградарство СССР. 1972. № 4. С. 23–24. [Karyakin AV, Petrosyan TsL, Dzhanpoladyan LM. Mineral composition of wood in cognac barrels. *Winemaking and Viticulture of the USSR*. 1972;(4):23–24. (In Russ.)]