

Н. Б. КАЗУМОВ

РОЛЬ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ В ПРОЦЕССЕ МАДЕРИЗАЦИИ ВИНА

Среди виноградных вин мадера занимает особое место по своеобразию органолептических и технологических показателей.

Окраска вин этого типа характеризуется оттенками настоячая большей или меньшей интенсивности. Букет мадеры ярко выражен, оригинален и отличается специфичностью. Специфичным является также вкус мадеры, хорошо согласующийся с букетом, отражающим глубокие превращения, проходящие при длительном тепловом воздействии на вино. Своеобразие мадеры и ее высокие качества привлекали внимание исследователей к этому типу вина. Изучению состава мадеры и процессов, проходящих при ее получении, посвящено значительное количество работ и среди них, в первую очередь, советских ученых. Характеризуя состав мадеры, следует прежде всего отметить, что до сих пор еще не установлены специфические показатели, которые могли бы отражать своеобразие вин этого типа.

Технология приготовления мадеры развивалась эмпирическим путем в течение длительного периода и в настоящее время может быть охарактеризована, в общих чертах, следующими особенностями:

в период виноделия приготавливают исходный винома-териял из того или другого сорта винограда, собранного по достижении полной зрелости. В процессе брожения сусло спиртуют из такого расчета, чтобы сохранить небольшой остаток сахара (несколько процентов) и обеспечить спиртуозность вина несколько ниже кондиций, установленных для

мадеры. Молодой виноматериал подвергают обычному подвальному уходу и обработке, после чего в возрасте менее одного года, обычно к весне следующего за урожаем года, направляют на длительную тепловую обработку для получения материала мадеры. Закладка спиртованных и содержащих сахар виноматериалов на мадеризацию в тепловой камере рассматривается некоторыми как нецелесообразный прием, так как при высоких температурах повышенная спиртуозность вина обуславливает значительные потери спирта, а наличие сахара приводит к образованию несвойственного мадере карамельного тона.

Следует констатировать, что до настоящего времени нет еще установившегося единого мнения относительно требований к составу исходных виноматериалов для получения мадеры, и этот вопрос нуждается в экспериментальном разрешении.

Предназначенный для мадеры виноматериал в неполных бочках из дубовых клепок подвергают длительной тепловой выдержке на солнечной площадке, в солярии или в тепловой камере. «Солнечная» мадера характеризуется как более тонкая и нежная по сравнению с мадерой, полученной при высоких температурах в искусственно подогреваемых мадерных камерах. Тепловой режим в последних, однако, может быть принят различным. Для получения более качественной мадеры температуру нагрева ограничивают $45-50^{\circ}$ и в этом случае, срок выдержки виноматериалов затягивается до 5—6 месяцев. Более высокие температуры мадерных камер ($60-70^{\circ}$) применяют для ускоренного получения мадеры, но в последнем случае получается продукт более резкий и грубый.

После тепловой обработки в виноматериал вносят спирт и обычное столовое вино с таким расчетом, чтобы в результате купажа получить готовую мадеру, которая по своим органолептическим показателям и по своему составу будет отвечать заданной марке. После этого купажированную мадеру подвергают обычной выдержке в течение более или менее длительного времени, для окончательной отделки вкусовых качеств.

Таковы, вкратце, особенности технологии мадеры.

Переходя к рассмотрению современных представлений о сущности процесса мадеризации, необходимо отметить, что

под влиянием высоких температур в вине происходят глубокие физико-химические и химические изменения, приводящие к новым органолептическим качествам.

При выдержке вина в мадерных камерах происходят изменения химического состава вина и древесины. Более всего подвергаются превращениям дубильные вещества, которые бывают в мадере двойного происхождения — перешедшие из винограда и дубильные вещества древесины дуба.

Маяская (1947) указывает, что материалом для окисления в вине служат соединения ароматического ряда — таннин, пирокатехин, антоцианы и др. Эти вещества способны к самоокислению за счет кислорода воздуха с образованием перекисей.

Сисакин, Егоров и Африкан (1947) установили возможность по содержанию дубильных веществ вина определять его способность к хересованию.

Танины и красящие вещества представляют собой очень сложную смесь разных продуктов превращения катехинов и антоциановых пигментов (Курсанов, 1952; Дурмишидзе, 1952).

Однако следует отметить, что многие вопросы этой области в литературе не освещены и поэтому остаются неясными.

Так, совершенно не установлена роль бочек в процессе теплового воздействия при мадеризации вина в них. Не находят объяснения неудачи попыток получения мадеры при тепловом воздействии на вино, помещенное не в бочки, а в резервуары из металла и железобетона с добавкой дубовой стружки и т. д.

В связи со сказанным и учитывая исключительное значение, которое имеет производство вин типа мадера, мы поставили перед собой задачу провести некоторые исследования, направленные к изучению сущности процесса мадеризации и выявлению новых путей технологии получения вин этого типа.

В основу своих исследований мы положили концепцию нашего руководителя профессора Агабальянца (1951) относительно роли дубовой клепки бочек при формировании коньяка, имея в виду, что принципиального различия в роли клепки при мадеризации и при выдержке коньячного спирта нет.

Исследования проводились, главным образом, в условиях

лаборатории Института некоторые опыты были заложены в производственных условиях (в мадерной камере Ереванского винзавода треста «Арагат»).

Характеристика дубовой клепки и изменение ее состава в процессе мадеризации

Сущность процесса мадеризации может быть выяснена при изучении превращения составных компонентов вина и химического состава древесины дубовой клепки бочек, являющихся не только заливной тарой, но и играющих значительную роль в самом процессе.

При выдержке виноматериала в дубовой бочке под действием температуры и кислорода воздуха происходят химические реакции, в которых участвуют многие компоненты, содержащиеся как в виноматериале, так и в древесине клепки.

К основным соединениям, входящим в состав древесины дуба, относятся углеводы (из которых ведущее место занимает целлюлоза), лигнин, смолы, жиры, дубильные, белковые вещества и др. (Никитин, 1951).

При продолжительном соприкосновении виноматериала с дубовой клепкой происходит экстрагирование составных частей древесины. Однако эта экстракция происходит не просто. Участие древесины в процессе мадеризации связано с превращениями отдельных ее компонентов, с последующим переходом их в вино. Эти превращения усиливаются под действием высокой температуры.

По мнению Агабальянца (1951), процесс образования мадеры (а также коньяка) происходит в основном в порах дубовых клепок бочек, в которых встречаются компоненты древесины и вина, а также кислород воздуха. Образовавшиеся от этого взаимодействия продукты постепенно переходят в виноматериал и придают ему мадерный тон во вкусе и букете.

При мадеризации вина жидкость проникает в древесину на глубину от 3 до 5 мм. В остальной части клепка пропитана парами вина и изменяется в меньшей степени. Таким образом, сравнение древесины наружной и внутренней стороны в некоторой степени может помочь получить представление о характере химических изменений при мадеризации.

Для установления степени изменения древесины клепки в процессе мадеризации были взяты клепки из бочек, в которых осуществлялся процесс мадеризации в производственных условиях на протяжении 2,5 лет и в лабораторных условиях в течение 3-х месяцев.

С клепки, при помощи стекла, снимали стружки с внутреннего слоя толщиной в 3 мм, с наружного — 2 мм.

После обработки, стружки подверглись экстракции в аппаратах Сокслета. Экстракцию производили 60 об. % спиртом, затем водой. В спиртовом и в водном экстрактах определяли дубильные вещества и полифенолы.

Изменение химического состава иллюстрировано в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Состав различных фракций экстракта, клепки бочонка, прошедшего через мадерную камеру в течение 3 месяцев

Место отбора стружки	Водный экстракт (в процентах)		Спиртов. экстракт (в процентах)		Всего (в процентах)	
	дубильные вещества	полифенолы	дубильные вещества	полифенолы	дубильные вещества	полифенолы
Наружный слой клепки	3,75	0,33	0,5	0,31	4,25	0,64
Внутренний слой клепки	2,75	0,28	0,05	0,31	2,8	0,59

Таблица 2

Состав различных фракций экстракта клепки бочки, прошедшей 4 раза через мадерную камеру (2,5 года)

Место отбора стружки	Спиртовый экстракт (в проц.)		Водный экстракт (в проц.)		Общее содержание веществ (в проц.)			
	дубильные вещества	полифенолы	дубильные вещества	полифенолы	дубильные вещества	полифенолы	остаток после экстр.	перешло в экстр.
Наружный слой клепки	0,48	0,38	2,53	0,40	3,01	0,78	77,94	22,06
Внутренний слой клепки	0,08	0,21	0,42	0,28	0,50	0,49	87,27	12,73

Приведенные данные показывают, что поверхность клепки, находящаяся в соприкосновении с вином, сильно обеднена дубильными веществами—их в 6 раз меньше, чем в наружных слоях клепки. Количество полифенолов во внутреннем слое приблизительно равно общему количеству дубильных веществ. Несмотря на то, что внутренний слой клепки бочек из-под мадеры обеднен дубильными веществами, тем не менее, в такой бочке получается более качественная мадера, чем в новой бочке.

Другим компонентом древесины, имеющим большое значение для процесса мадеризации, является лигнин. Было проведено определение лигнина и целлюлозы в стружке наружного и внутреннего слоев клепки бочки, прошедшей на протяжении 2,5 лет через мадерную камеру 4 раза.

Определение лигнина проводилось по методу Клазона, целлюлозы—по методу Кюршнера и Хоффера (Комаров, 1934). Результаты анализов приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Определение лигнина и целлюлозы в древесине бочки, прошедшей 4 раза через мадерную камеру (2,5 года)

Место взятия стружки	Лигнин (в проц.)	Целлюлоза (в проц.)
Наружный слой	23,14	42,94
Внутренний слой	16,8	45,58

Как видно из данных, приведенных в таблице, в процессе мадеризации происходит резкое изменение количества лигнина в древесине в сторону уменьшения. Содержание же целлюлозы относительно увеличилось вследствие перехода в вино растворимых веществ клепки. Следовательно, можно прийти к заключению, что целлюлоза в процессе мадеризации не участвует.

Из этих же данных видно, что клепка бочек служит источником новообразования продуктов, которые несомненно участвуют в образовании характерных для мадеры букета и вкуса. Каковы бы ни были источники образования продуктов, определяющих мадеру, процессы, протекающие при мадериза-

тии, являются окислительными. Окисление протекает при участии кислорода воздуха. Основную роль в окислении можно приписать перекисям и катализаторам. В процессе мадеризации вина в поверхностных слоях клежки дубовых бочек образуется каталитическая зона, которая способствует процессу окисления лигнина и других веществ.

На внутренней и внешней поверхности клежки нами было определено перекисное число по методу Агабальянца, Мнджояна и Петросян (1952), которое приводим в табл. 4.

Таблица 4

Перекисное число в различных слоях клежки бочки, прошедший 4 раза мадерную камеру (2,5 года)

Место отбора стружки	Перекисное число, связанный кислород (в мг. проц.)
Наружний слой	0
Внутренний слой . .	2,1

Таблица наглядно показывает, что в процессе мадеризации увеличиваются перекиси, которые затем постепенно переходят в жидкость.

Вышеприведенные данные подтверждают несомненность участия древесины в процессе мадеризации вина.

Дальнейшие, более глубокие, исследования по определению роли клежки бочек в процессе мадеризации позволят установить именно в какой период бочка перестает быть продуктивной, т. е. становится неспособной к мадерообразованию.

Влияние удельной поверхности бочек на эффект мадеризации

Мадеризация вина зависит от контакта последнего с древесиной, обеспечения среды кислородом и от воздействия температуры. Скорость процесса мадеризации зависит также от емкости бочек. Степень мадеризации выше в том случае, когда вино подвергается тепловому воздействию в бочках меньшей емкости. Следовательно, степень мадеризации зависит от удельной поверхности бочки — U_s . Под удельной поверх-

ностью бочек понимают отношение внутренней поверхности бочек (S) к ее емкости (V), т. е. $D_s = \frac{S}{V}$.

Зная емкость бочек можно определить удельную поверхность ее. Ставилась задача установить влияние удельной поверхности бочки на степень мадеризации вина. Для этого нужно сравнить бочки с одинаковой поверхностью, но различной емкости, т. е. необходимо было варьировать удельной поверхностью опытных бочек. Задача была решена следующим образом.

В 6-литровый бочонок были помещены пустые закрытые 0,5-литровые бутылки в количестве 4 штуки. Емкость бочонка снизилась в связи с этим до 3,1 литра, т. е. уменьшилась приблизительно в 2 раза. Общая внутренняя поверхность 6-литрового бочонка была равна 1700 см² и, следовательно, удельная поверхность его составляла 290 см²/л. Другой бочонок, в котором емкость была снижена до 3,1 л, имел удельную поверхность равную 540 см²/л.

Такие бочонки с нормальной и увеличенной удельной поверхностью были поставлены в мадерную камеру. После мадеризации вино было подвергнуто анализу. Полученные данные приведены в табл. 5.

Таблица 5

Влияние удельной поверхности бочек на степень мадеризации

Содержание	Виноматериал—Эчмиадзинское белое, продолжительность мадеризации 40 дней		
	исходное вино	вино из бочонка	вино из бочонка
		$D = 290 \text{ см}^2/\text{л}$	$D = 540 \text{ см}^2/\text{л}$
Алкоголь (об. %)	13,5	13,3	13,2
Титруемая кислотность (г/л)	4,2	4,35	5,5
Летучая кислотность (г/л)	0,54	1,38	1,2
Альдегиды (мг/л)	143,0	110,0	92,4
Ацеталь (мг/л)	15,0	70,8	82,6
Экстракт (г/л)	29,1	31,7	34,6
Дубильные вещества (г/л)	0,58	0,45	0,62
Полифенолы (мг/л)	127,0	128,0	142,0
Кислородное число (мг/л)	2,6	6,8	9,7
Перекисное число (мг/л)	1,1	4,4	4,68
ВН (вольт)	0,41	0,5	0,51
Фурфурол (мг) в 100 мл	0	следы	0,11
Зела (г/л)	0,36	0,38	0,47

Данные этой таблицы наглядно показывают существенное различие в изменении химического состава вина в зависимости от удельной поверхности бочки. Накопление удельных компонентов в вине, мадеризованном в бочонках с повышенной удельной поверхностью, происходит интенсивнее, чем в контрольном.

Так, дополнительный прирост наиболее характерных компонентов при увеличении удельной поверхности составляет: ацеталей—11,8 мг/л, экстрактов—2,9 г/л, соответственно 10,7 и 2,9 г/л, дубильных веществ 0,09—0,07 г/л, полифенолов 20 и 14 мг/л, перекисное число 0,28 мг/л.

Таким образом, увеличение удельной поверхности бочки не только способствует большему переходу в вино компонентов дуба, но также, благодаря действию активной каталитической поверхности и кислорода воздуха, ускоряет окислительные процессы при мадеризации.

Роль кислорода воздуха в процессе мадеризации

Роль кислорода воздуха в процессе мадеризации подчеркивалась многими исследователями—Герасимов (1950), Унгури (1950). Указанные авторы изучали действие воздуха в стеклянной посуде и в бочках с отъемом и без отъема (полных). Нам казалось необходимым выявить влияние кислорода на мадеризацию вина в условиях, когда бочки полностью изолировались от действия воздуха.

Для выяснения действия кислорода на эффективность процесса мадеризации поступали следующим образом: бочки емкостью 6 литров помещали в специально изготовленные цинковые кожухи. Перед наливом вина сами бочки и пространство между кожухом и бочкой наполняли углекислым газом. Этим достигалась полная изоляция вина от действия внешнего воздуха. В подготовленные таким образом бочки наливали вино и подвергали мадеризации.

Опыты проводились в двух вариантах—старых и новых бочонках. Результаты химического анализа вина по вариантам опытов приведены в табл. 7.

Таблица 7

Влияние кислорода на эффект мадеризации

Содержание	Виноматериал типа Эчмиадзинское белое, продолжительность мадеризации 35 дней					
	старые бочки			новые бочки		
	исходн. вино	контроль	опытн. с CO ₂	исходн. вино	контроль	опытн. с CO ₂
Алкоголь (об. %) . .	13,9	13,4	13,6	13,5	13,0	13,0
Титр. кисл. (г/л) . .	4,6	5,9	4,4	4,2	4,8	4,3
Летуч. кисл. (г/л) . .	1,2	2,2	1,98	0,54	1,38	1,6
Альдегиды (мг/л) . .	83,6	96,8	303,0	143,0	101,0	198,0
Ацеталы (мг/л) . .	27,7	76,7	106,0	15,0	76,7	2,6
Экстракт (г/л) . .	25,8	31,0	26,2	29,1	40,1	31,7
Дубильн. в-ва (г/л) . .	0,3	0,41	0,5	0,58	2,5	1,4
Полифенолы (мг/л) . .	172,0	217,0	190,0	127,0	167,0	135,0
Кисл. число (мг/л) . .	5,9	8,4	4,8	—	—	—
Перекис. число (мг/л)	0,43	4,9	1,4	1,1	2,7	1,7
Летуч. эфиры (мэкв)	200,0	243,0	233,0	18,0	42,0	14,6
ЕН (вольт) . .	0,338	0,48	0,38	0,41	0,47	0,45
pH	5,4	3,6	3,7	3,7	3,6	3,8
Степень мадеризации (в баллах)	—	8,2	6,5	—	—	—

Как видно из приведенных данных как первого, так и второго опытов, наблюдается существенное различие в изменении химического состава и вкусовых особенностей вина, в зависимости от условий проведения мадеризации. Прирост компонентов в контрольном образце больше, чем в опытном, т. е. в том случае, когда мадеризация осуществлялась без доступа воздуха.

Так если в контрольном образце прирост экстракта достиг 6,8 и 11,0 г/л, то в опытном он был лишь в пределах 0,4—2,6 г/л. Прирост полифенолов соответственно составил 40—45 мг/л и 8—18 мг/л. Накопление перекисей в контрольном образце значительно выше, чем в опытном (4,7—2,7 мг/л и 1,4—1,7 мг/л).

Таким образом, проведенное исследование показывает, что в условиях доступа воздуха процесс мадеризации в бочках проходит значительно интенсивнее, чем в атмосфере углекислого газа. Этот вывод подтверждается при дегустационном

сравнении образцов контрольного (с доступом воздуха) и опытного (в атмосфере CO_2) вина.

Интересно отметить, что процесс мадеризации в условиях доступа воздуха проходил при более высоком значении окислительно-восстановительного потенциала, чем в атмосфере углекислого газа. Бросается в глаза также, что мадеризация в старых бочках, в условиях доступа воздуха, привела к лучшим результатам по органолептическим свойствам, чем в новых бочках.

Получив определенную картину относительно влияния кислорода воздуха на процесс мадеризации, мы решили изучить какой именно воздух действует более энергично на этот процесс: воздух, поступающий в вино только через шпунтовое отверстие, или воздух, проникающий через стыки уторы и саму древесину. Для этой цели мы одну бочку емкостью 6 л поместили в кожух из оцинкованной жести, заполненный CO_2 , а в шпунтовое отверстие ее вставили воздушную трубку. Контрольная бочка была в нормальных условиях. Для мадеризации брали легкое столовое вино и выдерживали его в мадерной камере в указанных бочках в первом опыте 34 дня, во втором опыте 40 дней. Результаты анализа опытных вин после мадеризации приведены в табл. 8.

Таблица 8

Мадеризация вина при ограниченном доступе воздуха

Содержание	Опыт 1—34 дня			Опыт 2—40 дней		
	исходное вино	конт-рольн. вино	подопытное вино	исходное вино	конт-рольн. вино	подопытное вино
Алкоголь (об. %) . .	9,0	8,63	8,77	13,0	12,5	11,3
Титр. кисл. (г/л) . .	4,9	5,8	4,5	5,4	5,9	5,0
Летуч. кисл. (г/л) . .	1,2	1,86	1,5	1,2	2,1	1,4
Альдегиды (мг/л) . .	33,0	66,0	145,0	37,4	85,8	127,7
Ацеталь (мг/л) . .	17,7	41,3	59,0	20,6	59,0	88,5
Экстракт (г/л) . .	19,5	21,8	20,3	20,0	31,0	21,6
Дубильн. в-ва (г/л) .	0,14	0,34	0,29	0,2	1,1	0,9
Полифенолы (мг/л) .	4,0	4,8	4,8	6,4	7,8	8,6
Перек. число (мг/л) .	0,05	3,4	2,2	2,1	3,0	2,6
Летуч. эфиры (мэкв) .	164,0	260,0	220,0	50,0	200,0	120,0
ЕН (вольт)	0,40	0,48	0,47	0,42	0,5	0,5

Из этой таблицы видно, что в нормальных условиях (контрольный образец) увеличивается содержание в вине всех компонентов, за исключением альдегидов и, частично, ацеталей. Характерно то, что содержание связанного кислорода (перекисей) в вине из опытной бочки, по сравнению с контрольным образцом, меньше примерно в полтора раза.

Этот факт подтверждает, что процесс мадеризации, в основном, идет в клепке и, что при прохождении через клепку кислород окисляет составные части древесины, образуя органические перекиси, которые в дальнейшем легко осуществляют окисление трудноокисляемых веществ вина.

На основании проведенных опытов мы приходим к убеждению, что в процессе мадеризации основную роль играют кислород воздуха и древесина дуба.

Влияние условий проведения процесса мадеризации

Условия проведения процесса мадеризации не могут не влиять заметным образом на его конечные результаты.

Прежде всего, существенное влияние оказывает температура; чем выше температура, тем интенсивнее проходит процесс мадеризации, тем более короткое время требуется для получения выраженной мадеры.

Однако мягкий режим проведения мадеризации (умеренные температуры теплового воздействия), хотя и требует более длительного времени, приводит к более качественным результатам. Как отмечалось выше, солнечная мадера, получаемая выдержкой виноматериалов на солнечных площадках, считается более тонкой и качественной по сравнению с мадерой, подвергнутой тепловому воздействию в условиях высоких температур в мадерных камерах. Камерная мадера характеризуется как более грубая и резкая.

Мы поставили перед собой задачу выяснить различие в изменении состава вина, подвергаемого мадеризации в камерах и на солнечных площадках. Для этой цели мы исследовали вина, заложенные для мадеризации на заводе «Арагат» в условиях мадерной камеры при температуре 65—70° и на солнечной площадке при естественных температурах, которые для летнего периода в условиях Еревана колебались от 30 до 40 градусов.

Анализы вин, мадеризованных как на солнечных площадках, так и в мадерной камере, проводили через равный промежуток времени теплового воздействия — 276 дней. Следует отметить, что при выдержке вина на солнечной площадке в течение примерно 9 месяцев (с марта по ноябрь) процесс мадеризации не мог быть завершен.

Опыт ставился в трех вариантах. В первом варианте сравнительной мадеризации подвергалось сухое вино умеренной спиртуозности (12,88 об. %). Во втором варианте мадеризировалось то же вино с небольшой добавкой спирта (до 16,4 об. %). Наконец, в третьем варианте, было взято спиртованное сахаросодержащее вино.

Данные исследования состава опытных вин приведены в табл. 9.

Как видно из этой таблицы, во всех вариантах производственного опыта мадеризация на солнечных площадках оказала значительно более слабый эффект, чем мадеризация в тепловой камере за то же время (276 дней). Прирост экстракта, дубильных веществ, полифенолов, ацеталей, летучих кислот в процессе солнечной мадеризации за указанное время оказался весьма незначительным. Равным образом незначительно в этом случае было понижение спиртуозности вина.

Интересным является тот факт, что при выдержке на солнце титруемая кислотность вина значительно снизилась, в то время как камерная мадеризация привела к резкому ее повышению. Процесс мадеризации в условиях искусственных температур проходил во всех случаях на более высоком уровне окислительно-восстановительного потенциала, чем в условиях открытой солнечной площадки. Если в солнечной мадере прирост перекисного кислорода по сравнению с содержанием в исходном вине составил весьма незначительную величину, то в камерной мадере содержание его возросло в сильной степени (в 2 — 4 раза).

Данные химического состава виноматериалов различных режимов мадеризации во всех вариантах опыта согласуются с данными органолептической оценки, приведенными в этой же таблице. Степень мадеризации значительно резче выступает при проведении этого процесса в условиях тепловой камеры.

Изменение состава виноматериалов при мадеризации в различных условиях

Содержание	Вариант 1			Вариант 2			Вариант 3		
	исходное	вино в мадерике	вино на солнечной площадке	исходное	вино в мадерике	вино на солнечной площадке	исходное	вино в мадерике	вино на солнечной площадке
Алкоголь (об. %)	12,89	12,2	12,78	16,4	16,0	—	16,7	16,1	—
Титр. кисл. (г/л) . . .	5,0	7,5	3,5	5,0	7,58	3,6	5,0	5,8	3,6
Летуч. кисл. (г/л) . . .	1,2	3,0	1,5	1,2	2,0	0,8	1,2	2,9	0,84
Альдегиды мг/л)	107,8	132,0	41,8	107,8	149,6	90,2	117,8	140,0	88,0
Ацетали (мг/л)	17,7	106,0	18,8	17,7	129,8	50,2	19,8	171,0	35,4
Экстракт (г/л)	30,4	51,5	31,2	30,4	48,6	37,9	78,6	79,9	62,5
Дубильные вещества (г/л)	0,22	0,74	0,25	0,22	0,47	0,20	0,37	0,64	0,25
Полифенолы (мг/л) . . .	122,0	300,0	150,0	122,0	280,0	115,0	135,0	210,0	110,0
Перекис. чис. (мг/л) . . .	0,95	2,0	0,8	0,95	4,7	1,05	0,95	2,2	1,2
ЕН (вольт)	0,41	0,49	0,46	0,41	0,5	0,44	0,41	0,49	0,44
Сахар (г/100 мл)	—	—	—	—	—	—	4,74	5,20	—
Степень мадериз. (в баллах)	—	7,45	7,3	—	8,2	7,0	—	7,8	7,0

Однако мадеризация вина, содержащего сахар, в тепловой камере сопровождается проявлением тонов карамелизации.

В результате проведенных опытов по выяснению влияния условий проведения процесса мадеризации, считаем возможным рекомендовать производству камерную выдержку для получения качественных мадер только для сухих виноматериалов с нормальной или повышенной алкоголичностью. Выдержка же на солнечных площадках в течение двух или трех летних сезонов целесообразна лишь в том случае, если мадеризации подвергаются виноматериалы, содержащие сахар.

Показатели, характеризующие процессы мадеризации

Литературные данные и данные наших исследований показывают, что в процессе мадеризации вино претерпевает значительные изменения в своем составе. Эти изменения затрагивают как экстрактивные вещества, так и летучие компоненты вина. Так, если обратиться к приведенным выше таблицам, то можно отметить значительное повышение удельного веса вина. Это связано, с одной стороны, с понижением спиртуозности от усиленного испарения спирта при высоких температурах и, с другой, повышением экстрактивности за счет происходящей при этом концентрации вина и извлечения экстрактивных веществ из дубовой клешки.

Увеличение удельного веса достигает нескольких единиц третьего десятичного знака и зависит от длительности теплового воздействия. Заметно увеличение содержания общего экстракта (включая сахар, при его наличии), происходящего также за счет концентрации вина. Прирост экстракта составляет примерно 10% от первоначального его содержания. Еще большее увеличение наблюдается в отношении титруемой кислотности (в среднем на 15—20%), что можно объяснить не только концентрацией, но и растворением винного камня, отложенного на внутренней поверхности клешки бочек. Содержание полифенолов и дубильных веществ в процессе мадери-

зации резко возрастает, прежде всего, вследствие экстракции их из дубовой клешки, интенсивно происходящей при тепловом воздействии. При этом обращает на себя внимание тот факт, что в новых бочках степень обогащения вина дубильными веществами значительно выше, чем в старых, что находит легкое объяснение, поскольку слои внутренней поверхности клешки старых бочек обеднены дубильными веществами вследствие предшествующей выдержки в них вина. Подвергаются изменению также и летучие компоненты вина. Заметно снижено содержание алкоголя и тем в большей степени, чем длительнее протекает процесс, чем выше температура выдержки и выше относительная влажность помещения.

Относительная влажность воздуха помещения оказывает весьма существенное влияние на испарение спирта. Так, по данным Сабо (см. Унгурия, 1950), при относительной влажности воздуха в 70 % наступает относительное равновесие между скоростью испарения спирта и воды. Между тем в мадерной камере влажность воздуха значительно превышает эту величину и, таким образом, создаются условия, благоприятные для снижения спиртуозности вина.

Спирт расходуется также в различных реакциях, например, окислительных и этерификациях.

В процессе мадеризации наблюдается повышение содержания уксусного альдегида, что, очевидно, происходит за счет окисления этилового спирта. Однако прирост уксусного альдегида не является существенным, несмотря на то, что интенсивность окислительных процессов при мадеризации весьма значительна. Объяснение этому можно найти в том, что уксусный альдегид является промежуточным продуктом окисления и подвергается дальнейшим превращениям, в частности, в уксусную кислоту и ацеталь. Это положение подтверждается значительным приростом при мадеризации указанных компонентов (летучие кислоты в 1,5—2 раза, ацетали в 3—4 раза). Поскольку содержание в вине уксусного альдегида при мадеризации мало увеличивается, а прирост ацеталей весьма значителен, то резко меняется отношение альдегидов к ацетальям: в исходном вине оно равно трем и более, а после мадеризации приближается к единице; это отношение, принимае-

ное для характеристики качества вина типа херес, до некоторой степени может служить также показателем степени мадеризации вина, хотя и не отражает в полной мере своеобразия типа мадеры. Равным образом в процессе мадеризации наблюдается прирост в вине средних эфиров (на 25—40 %).

Процесс мадеризации, в основном, является процессом окислительным. Благоприятные условия для окислительных процессов приводят к накоплению в вине продуктов окисления, очевидно, принимающих участие в формировании вкуса и букета мадеры. В качестве показателя, могущего характеризовать степень окисленности вина может служить перекисное число, отражающее содержание в вине активного кислорода перекисных соединений (в мг на литр). Во всех наших опытах содержание перекисного кислорода в вине, подвергнутом мадеризации, находится в прямой зависимости от степени мадеризации и хорошо согласуется с проявлением мадерных тонов во вкусе и букете вина. Мы считаем, что этот показатель может быть в первом приближении принят в качестве критерия для характеристики степени мадеризации вина и может служить дополнением при органолептической оценке мадеры. Значение этого показателя для процесса мадеризации возрастает потому, что все другие показатели состава вина, претерпевающие изменения при тепловой выдержке, не отражают специфики мадеры и до сих пор органолептическое восприятие является единственным средством распознавания этого типа вина и единственным мерилom для качественной и количественной характеристики интенсивности процесса мадеризации.

Вопрос природы перекисных соединений, образующихся в процессе мадеризации, требует еще своего разрешения. Однако уже теперь можно считать, что, как было сказано выше, определяющим в их образовании являются процессы, протекающие в порах дубовой клепки за счет, с одной стороны, проникающего в них кислорода воздуха извне и, с другой, компонентов вина и экстрактивных веществ дуба, прежде всего танинов. При этом образуются, очевидно, продукты окисления танинов типа хинонов, могущих быть отнесенными к перекисям, принимающие участие в последующих превращениях, происходящих в вине.

Вследствие сказанного, проведение процесса мадеризации в резервуарах возможно лишь в условиях, воспроизводящих условия контакта вина с дубовой клепкой, имеющего место в бочках.

Для подтверждения этого положения приводим данные своих опытов сравнительной мадеризации одного и того же вина в бочонках и в стеклянных колбах.

Мадеризация в стеклянных колбах емкостью в 1 л была проведена также в трех вариантах: 1) без добавки дубовой стружки, 2) с добавкой дубовой стружки и 3) добавкой экстракта вина. Для последнего в обычных условиях, выпариванием, был получен экстракт от 600 мл сухого вина, который и был внесен в вино, в колбу третьего варианта.

Данные изменения химического состава опытных вин в процессе мадеризации, осуществленном одновременно во всех вариантах, при температуре 58—60° в течение 35 дней, а также органолептической характеристики этих вин, приведены в табл. 10.

Как видно из таблицы, тепловое воздействие в бочонках обеспечивает получение выраженной мадеры, в то время как мадеризация в стеклянных колбах должного эффекта не дает.

Наряду с данными органолептической оценки, этот вывод подтверждают и показатели состава, и, прежде всего, прирост перекисного кислорода. Если в бочонках за время мадеризации прирост кислородного числа составил 1,5—1,8 мг/л, то в стеклянных колбах он выразился лишь в 0,07 (без стружки) и 0,9 мг/л (со стружками). В третьем варианте (с добавкой экстракта вина) значительный прирост перекисного кислорода не согласуется с эффектом мадеризации, вероятно в связи с тем, что в исходное вино был добавлен экстракт, по всей вероятности, обогащенный перекисными соединениями в процессе его получения (за счет выпаривания в атмосфере воздуха). Очевидно перекисные соединения экстракта в вине являются качественно отличными от перекисей, образующихся при мадеризации и поэтому они не характеризуют мадерный тон, что подтверждается данными органолептической оценки.

Сравнительная мадеризация вина в колбах в разных условиях

Варианты	Алкоголь (об. %)	Титруемая к-ть (г/л)	Летучая к-ть (г/л)	Экстракт (г/л)	Альдегиды (мг/л)	Апеталя (мг/л)	Дубильные вещества (г/л)	Полифенолы (мг/л)	Кислородное число (мг/л)	Перекисное число (мг/л)	pH	EH (вольт)	Дегустационная оценка (в баллах)
Исходное вино . . .	13,7	4,8	1,0	27,3	19,1	28,9	0,16	90	2,5	1,5	3,9	0,43	—
Колба без стружек .	10,0	4,9	1,15	30,4	26,4	38,3	0,10	65,0	5,4	1,57	3,9	0,46	7,2
Колба со стружками .	—	5,0	1,3	37,6	26,4	38,3	1,9	190	4,0	2,4	3,7	0,47	7,4
Колба с винным экстрак.	—	5,7	1,4	—	14,3	34,6	0,27*	240**	5,9	3,8***	3,68	0,47	7,2

Примечание: * Исходное содержание дубильных веществ после добавления экстракта было 0,31 г/л.

** Исходное содержание полифенолов после добавки экстракта было 200 мг/л.

*** Исходное содержание перекисного кислорода после добавки не определялось.

При рассмотрении таблицы бросается в глаза исключительно большой прирост дубильных веществ в вине, подвергнутом мадеризации в колбе с добавкой дубовой стружки. Объяснение этому легко можно дать, если учесть, что при повышенной температуре вино интенсивно экстрагировало дубильные вещества из стружки. Однако такой метод обогащения танинами вина не может привести к хорошим результатам, поскольку дубильные вещества не претерпевают тех изменений, которые характерны при мадеризации, проходящей в естественных условиях, т. е. при нормальном контакте вина с клепкой, как это имеет место в бочках.

Заключая рассмотрение вопроса относительно показателей, характеризующих процесс мадеризации, в качестве общего вывода, можно отметить, что до сих пор еще органолептическая оценка является ведущим критерием для установления степени мадеризации и качественной характеристики вина типа мадеры; в качестве лишь первого приближенного можно принять содержание перекисного кислорода как показателя, отражающего процесс мадеризации.

Отчасти можно принимать во внимание также прирост полифенолов и отношение альдегидов к ацеталам. Последние два показателя следует рассматривать как весьма условные.

ВЫВОДЫ

1. Данные настоящего исследования в достаточной степени подтверждают представление об определяющей роли дубовой клепки в процессе мадеризации. Согласно этому представлению, основные превращения при тепловом воздействии на вино, находящееся в дубовой бочке, проходят в порах клепки в смачиваемой ее части. В этих превращениях принимают участие: кислород воздуха, проникающий в реакционную зону из атмосферы в силу пористости клепки бочек, компоненты вина, поступающие в эту зону благодаря капиллярным силам, и экстрактивные вещества самой клепки. Высокая порозность древесины в реакционной зоне ускоряет протекающие в ней процессы, продукты которых, прежде всего, перекисного харак-

тера, диффундируют в вино, характеризуя собой возникновение мадерных тонов в последнем и принимая участие в реакциях, проходящих в жидкой фазе.

2. Учитывать роль дубовой клепки в формировании мадеры, следовало ожидать, что повышение удельной поверхности бочек должно привести к более интенсивному протеканию процесса мадеризации. Наши опыты со всей очевидностью подтвердили правильность такого предположения: мадеризация вина в бочках с уменьшением объема (методом введения в бочку инертных тел) проходила значительно интенсивней. Это положение необходимо иметь в виду при конструировании современных аппаратов для мадеризации.

3. Интенсивность процесса мадеризации находится в прямой зависимости от притока кислорода к вину. При этом положительное действие кислорода проявляется не только в том случае, когда он поступает в вино через поверхность, но также тогда, что очень характерно, когда он проникает через поры из атмосферы в реакционную зону клепки. Последнее со всей очевидностью подтверждает роль процессов, проходящих в порах клепки в мадеризации вина.

4. В процессе мадеризации вино претерпевает существенные изменения в своем составе и по внешним показателям. В соответствии с интенсивностью теплового воздействия и временем мадеризации возрастает интенсивность окраски мадеризуемого вина, характеризующейся тонами настоя чая.

При значительном снижении спиртуозности мадеризуемое вино существенно обогащается экстрактом, дубильными веществами, в том числе полифенолами, кислотами, ацетальдами, и, главное, перекисным кислородом. Последний может служить достаточно убедительным показателем степени мадеризации вина во всех наших опытах. Большой выраженности мадерных тонов в вине отвечает большее содержание в нем кислорода перекисей. Можно отметить также, что в процессе мадеризации наблюдается лишь незначительный прирост уксусного альдегида, но весьма существенно меняется отношение альдегидов к ацетальдам за счет значительного прироста ацеталей.

ЛИТЕРАТУРА

- Агабальянц Г. Г. — 1951 г. Известия АН Арм. ССР.
 Агабальянц Г. Г., Минджоян Е. Л., Петросян Ц. Л. — 1952. Виноделие и виноградарство СССР, 1.
 Герасимов М. А. — 1950. Биохимия виноделия, сборник, III.
 Дурмишидзе С. В. — 1952. Докторская диссертация.
 Комаров. — 1934. Руководство к лабораторным работам по химии древесины и целлюлозы.
 Курсанов Я. Л. — 1952. «Баховские чтения», 7.
 Манская С. М. — 1947. Биохимия виноделия, сборник I.
 Сисакян Н. М., Егоров И. А. и Африкян Б. Л. — 1947. Биохимия виноделия, сборн. I.
 Никитин Н. И. — 1951. Химия древесины и целлюлозы.
 Унгуриян — 1950. Биохимия виноделия, сборн. III.

Ն. Բ. ԿԱԶՈՄՈՎ

ՄԻ ՔԱՆԻ ՖԱԿՏՈՐՆԵՐԻ ԴԵՐԸ ԳԻՆՈՒ
 ՄԱԴԵՐԻԶԱՑԻԱՑԻ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ

1. Ներկա ուսումնասիրության արդյունքները հաստատում են կաղնու փայտի որոշակի դերը մադերիզացիայի պրոցեսում: Զերմային ազդեցության դեպքում հիմնական վերափոխումները ընթանում են տակառատախտակի ծակոկեն մասում, որտեղ գինին շփվում է փայտի հետ:
2. Հաշվի առնելով կաղնու փայտի դերը մադերիզացիայի ձևավորման ընթացքում, պետք էր սպասել, որ տակառի տեսակարար մակերեսի մեծացումը կնպաստեր մադերիզացիայի պրոցեսի ավելի ինտենսիվ ընթացքին: Մեր փորձերը հաստատեցին այդ ենթադրության ճշտությունը:
3. Մադերիզացիայի պրոցեսի ինտենսիվությունը ուղիղ համեմատական է գինու մեջ մտնող թթվածնի քանակին:
4. Մադերիզացիայի պրոցեսում գինու կազմը ենթարկվում է հիմնական փոփոխության նաև արտաքին ցուցանիշներով: Զերմային ազդեցության, ինտենսիվության և մադերիզացիայի ժամանակին համապատասխան՝ աճում է մադերիզացվող գինու գունավորման ինտենսիվությունը: