

УДК 663/664

Ю. А. Черкашина, Н. Н. Сарварова, М. И. Евгеньев

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА КОНЬЯЧНОЙ ПРОДУКЦИИ

Ключевые слова: коньяк, установление подлинности, дубильные вещества, фальсификация, хромато-масс спектрометрия. *cognac, authenticity establishment, tannins, falsification, hromato-weights spectrometr*

Проведено исследование коньяков и бренди отечественных и зарубежных производителей по физико-химическим и органолептическим показателям. Обнаружено несоответствие некоторых из них органолептическим показателям по ГОСТ и ТУ. Причина несоответствия была установлена путем комплексной оценки суммарных показателей дубильных веществ методом осаждения и последующего титрования, оптических характеристик фотоэлектроколориметрическим методом, компонентного состава летучих компонентов и компонентов древесины дуба хромато-масс-спектрометрическим методом. The research of cognacs and brandy of native and foreign manufacture on physical and chemical and organoleptic parameters was carried out. It was revealed the discrepancy some of them to organoleptic parameters in accordance with State standard and Specifications. The reason of this discrepancy was discovered using a complex analysis of summary parameters of tannins by a method of sedimentation and subsequent titration, optical characteristics by a photoelectrokalorimetric method, componential structure of flying components and components of oak wood by GC-MS method.

Коньяки и напитки на их основе являются одними из наиболее изученных объектов промышленного производства. Вместе с тем, растущий в последние годы потребительский спрос на данную категорию напитков ставит задачу надежного определения их подлинности, выявления технологических нарушений и прямого фальсифицирования.

К коньякам относятся крепкие алкогольные напитки со специфическим букетом и вкусом, приготовленные из винного спирта, полученного путем дистилляции сухого виноматериала и выдержанного в дубовых бочках или цистернах, наполненных дубовой древесиной [1].

По качеству коньяки делятся на 3-х, 4-х, 5-ти звезды, КВ, КВБК, КС, ОС. Коньяк «Три звезды» готовят из коньячных спиртов, выдержанных не менее 3-х лет («три звездочки»), крепость - 40% объемных. Имеют светло-соломенный цвет с характерным для молодых коньяков ароматом, вкус слегка экстрактивный, приятный. Коньяк «пять звездочек» – в купаже участвуют коньячные спирты 5-ти летней выдержки, крепость – 42% объемных, сахаристость до 1,5%, обладает вкусом хорошо выдержанного, экстрактивного, приятного коньячного тона. Качество коньяков отмечается не только звездочками в восходящем порядке, но и буквами латинского алфавита. Они представляют инициалы английских слов соответствующего значения: «V» - очень, «O» - старый, «S» - превосходный, «P» - бледный. VS («три звездочки») – коньяки, имеющие выдержку в бочке не менее 2,5 лет, VSOP – коньяки с выдержкой в бочке не менее 4-х лет [2,3].

Проблема фальсификации алкогольных изделий в последние годы становится все более актуальной. К сожалению, на данный момент методы и методики, предусмотренные национальными государственными стандартами не всегда позволяют определить соответствие продукции определенному виду, типу и наименованию. Кроме того, производители алкогольной продукции не в полной мере используют имеющиеся в настоящее время технические средства защиты от подделок, выпускаемой ими продукции. Итак, все перечис-

ленные выше факторы предоставляют возможность недобросовестным производителям «выбрасывать» на рынок дешевые суррогаты вместо качественных алкогольных напитков.

Учитывая сложившийся спрос российского потребителя на коньячную продукцию, особую актуальность в настоящее время приобрели вопросы идентификации коньячных изделий, а именно: соответствие возрасту, сырьевому и компонентному составу. Так вследствие нетипичного вкуса и аромата коньячной продукции из 1252 образцов коньяка, исследованных на соответствие ГОСТ Р 51618-2000 «Коньяки Российские», 283 было подвергнуто дополнительным испытаниям на подлинность.

Целью данной работы являлось определение физико-химических показателей, компонентного состава коньяков и бренди, и выявление характерных признаков для сопоставления с дегустационной оценкой.

Экспериментальная часть

Проведены исследования на соответствие требованиям ГОСТ Р 51618-2000, ТУ 10-05031531-159-94 и сопоставительный хромато-масс-спектрометрический анализ с органолептической оценкой пяти образцов коньяка отечественного производства: «Шаумян 3 звездочки» и «Армянский 5 звездочек» (Армения), «Коньяк российский 3 звездочки» и «Коньяк российский 5 звездочек» (Краснодарский край), «Коньяк российский пятилетний Аист» и 1 бренди «Аист» (Россия, КБР), и 1 коньяка зарубежного производства - «La Fayette VS» (Франция).

В работе определялись следующие показатели: суммарный показатель дубильных веществ – проводилось измерением массовой концентрацией общих окисляемых веществ и окисляемых реактивом Герлеса; оптические характеристики на «КФК – 3»; определение компонентного состава летучих компонентов и компонентов древесины дуба газо-жидкостным хромато-масс-спектрометром «HP 6890», фирмы «Hewlett Packard». Для проведения хромато-масс-спектрального анализа использовали масс-селективный детектор и капиллярную колонку с неполярной фазой HP-5MS (Phenyl Methyl Siloxane). Газ-носитель – гелий, деление потока 10:1, расход газа в колонке – 2мл/мин. Условия хроматографирования – начальная температура 70°C, температура инжектора 250°C. Температурная программа: начальная температура 70°C, 2 мин, затем 10°C/мин до 280°C выдерживание 10 мин.

Образцы после добавления внутреннего стандарта – о-ванилина – 2 мг/л- экстрагировали органическими растворителями – диэтиловым эфиром и гексаном (1:1). После отделения слоя растворителя, его выпаривали потоком азота и оставшийся объем концентрата в количестве около 2-х мкл вводили в инжектор хромато-масс-спектрометра. Полученные хроматографические профили сравнивали по характерным органическим соединениям, идентифицированным при помощи библиотек масс-спектров «NIST».

Обсуждение результатов

Показатели по ГОСТ, ТУ и дополнительные показатели исследуемых образцов приведены в таблицах 1 и 2. Установлено, что коньяки «3 звездочки» и «5 звездочек», «Аист», а также бренди «Аист» не соответствуют требованиям по органолептическим показателям, поскольку во вкусе и аромате этих напитков ощущались «сладимость» и тона резины, что нетипично для коньячной продукции. В связи с этим проводили GC-анализ для обнаружения веществ, приводящих к этим вкусовым показателям (рис. 1,2,3,4). Существенной разницы в сумме дубильных веществ для отечественных коньяков не установлено. Коньяк «La Fayette» обладает значительно более высоким содержанием дубильных веществ, что говорит о более высоком его качестве и соблюдении всего технологического цикла производства. Армянские коньяки «Шаумян 3 звездочек» «Армянский 5 звездочек» также выделяются по содержанию дубильных веществ.

Оптические характеристики исследуемых образцов также не отличаются, так как во всех образцах в примерно равных количествах был обнаружен карамельный колер, составным компонентом которого является 5-гидроксиметилфурфурол.

Таблица 1 - Показатели по ГОСТ Р 51618-2000 и ТУ 10-05031531-159-94

Показатели	Норма		«La Fayette»	«Шаумян 3 зв.»	«Армянский 5 зв.»	«Коньяк Российский 5 зв.»	«Коньяк Российский 3 зв.»	«Аист»	«Аист» бренди
	ГОСТ	ТУ							
Органолептическое	*	**	соотв	соотв	соотв	не соотв	не соотв	не соотв	не соотв
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ									
Сахар, г/л	7-15	7-15	4	9,3	10,5	13	13,5	9,2	13,6
Метанол, г/л	не >1	не >1	0,17	0,21	0,19	0,18	0,19	0,14	0,041
Фурфурол, мг/100	-	-	1	0,88	0,88	0,86	0,72	0,7	
Высшие спирты, мг/100	170-500	-	456	216	198	338	298	351	
Альдегиды, мг/100	5 - 50	-	15,3	10,2	16,3	19,5	24	19,3	
Средние эфиры, мг/100	50-270	-	50	159,4	206	55,3	44,7	84,4	
Летучие кислоты, мг/100	20-200	-	68	77	80	78	86	449	

* - прозрачный, с блеском, без посторонних включений и осадка, цвет от светло-золотистого до темно янтарного с золотистым оттенком, без постороннего привкуса и запаха;

** - прозрачный, с блеском, без посторонних включений и осадка, цвет от светло-золотистого до темно-золотистого, вкус с характерными коньячными тонами, вкус мягкий гармоничный.

Таблица 2 - Дополнительные показатели

Показатели	«La Fayette»	«Шаумян 3 зв.»	«Армянский 5 зв.»	«Коньяк Российский 5 зв.»	«Коньяк Российский 3 зв.»	«Аист»	«Аист» бренди
Дубильные вещества, г/л	0,58	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
Яркость, %	66,9	72,8	67,3	57,3	63,1	57,6	58,1
Доминирующая волна, нм	578	578,6	578,6	578,5	578,6	578,5	578,6
Чистота	40	37,5	40	40	37,5	37,5	37,5
Сиреневый альдегид/ ванилин	2,13	2,64	2,82	0,7	0,99	1,6	0,23
Триацетин	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Обн.	Обн.
Антиоксиданта 2246	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Обн.	Обн.	Не обн.	Не обн.
Бутилгидрокситолуол	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Обн.	Обн.	Не обн.	Не обн.

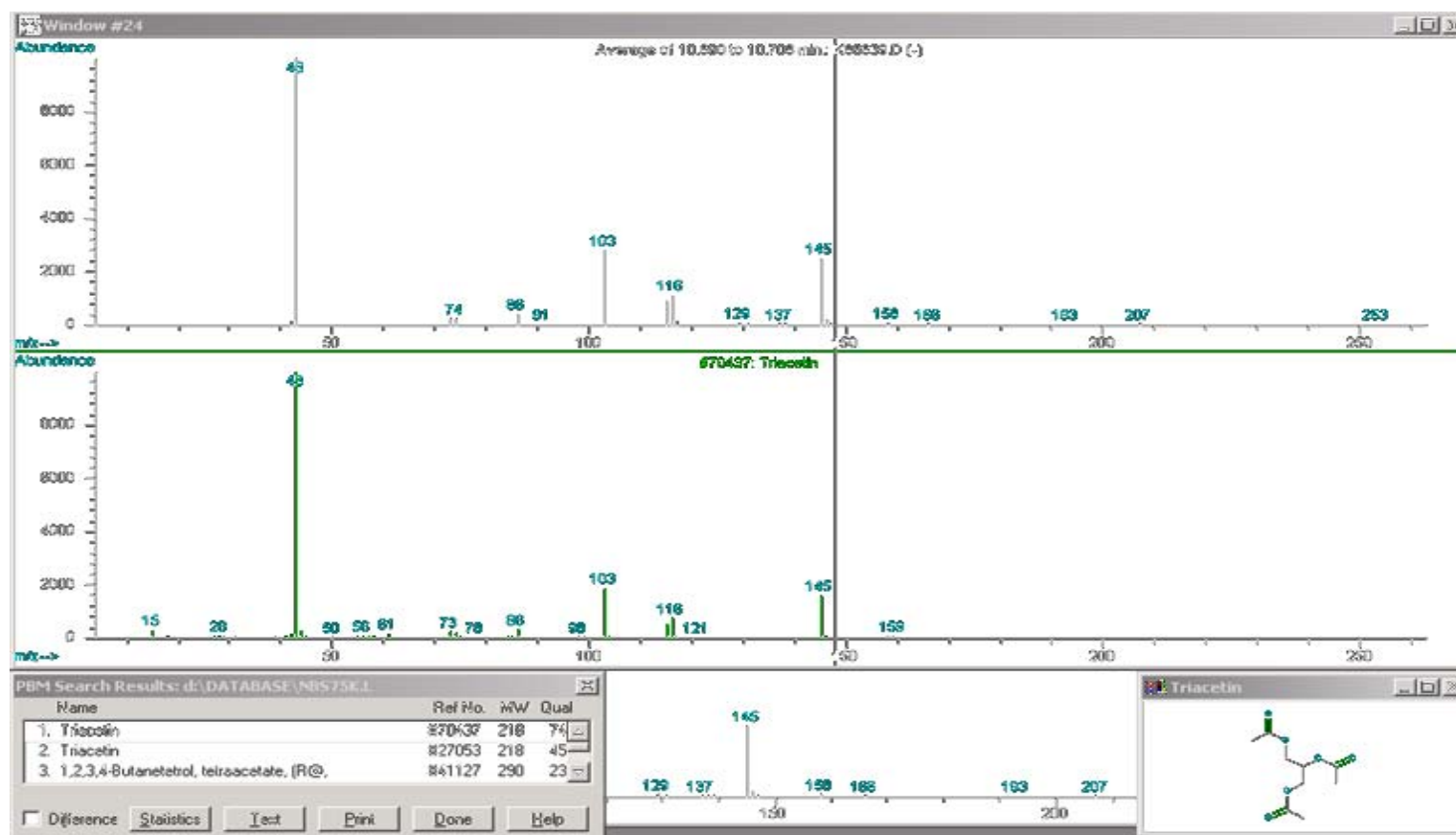
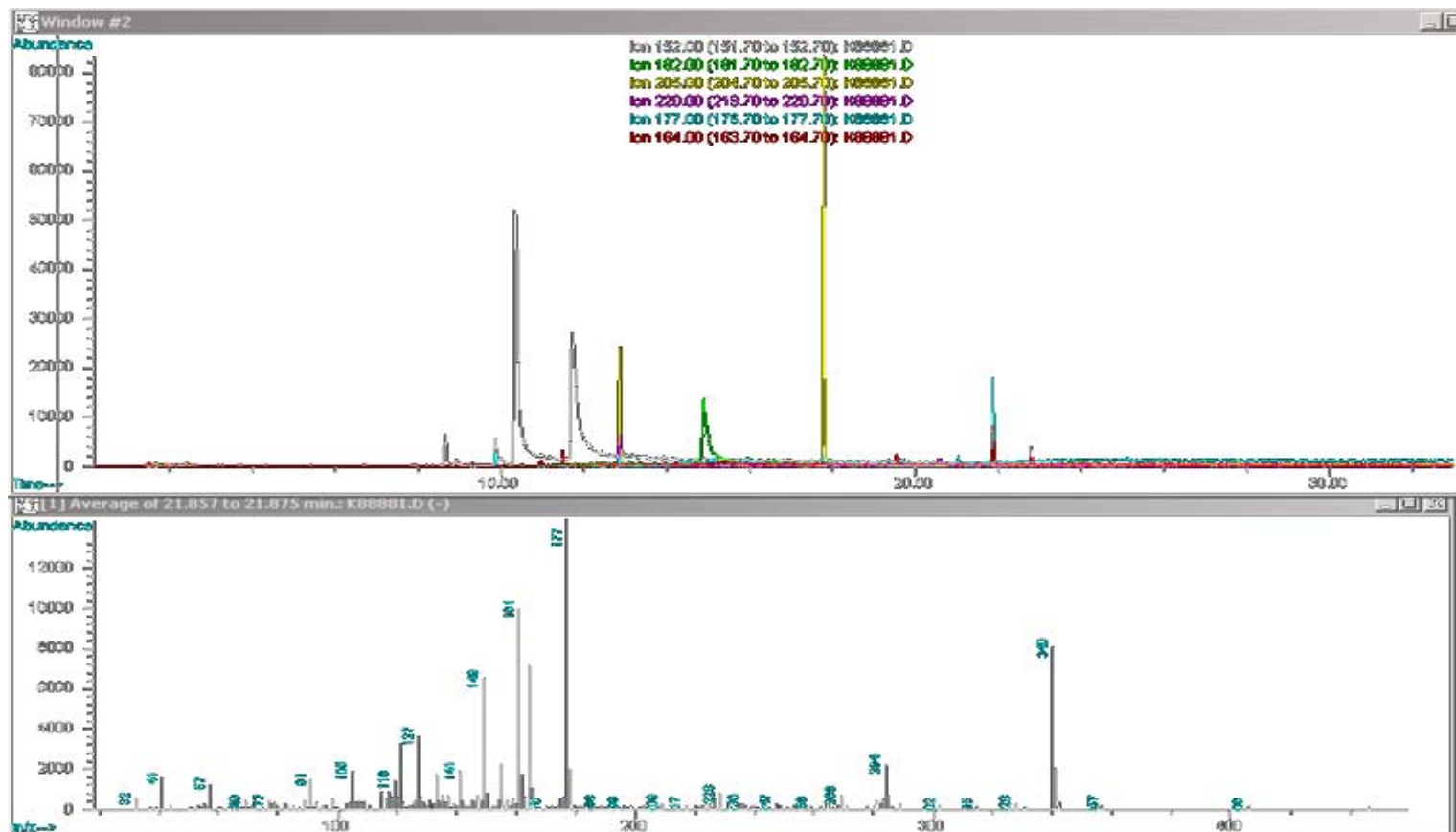


Рис. 1 - ГЖ-МС-спектрограмма образца коньяк и бренди «Аист»



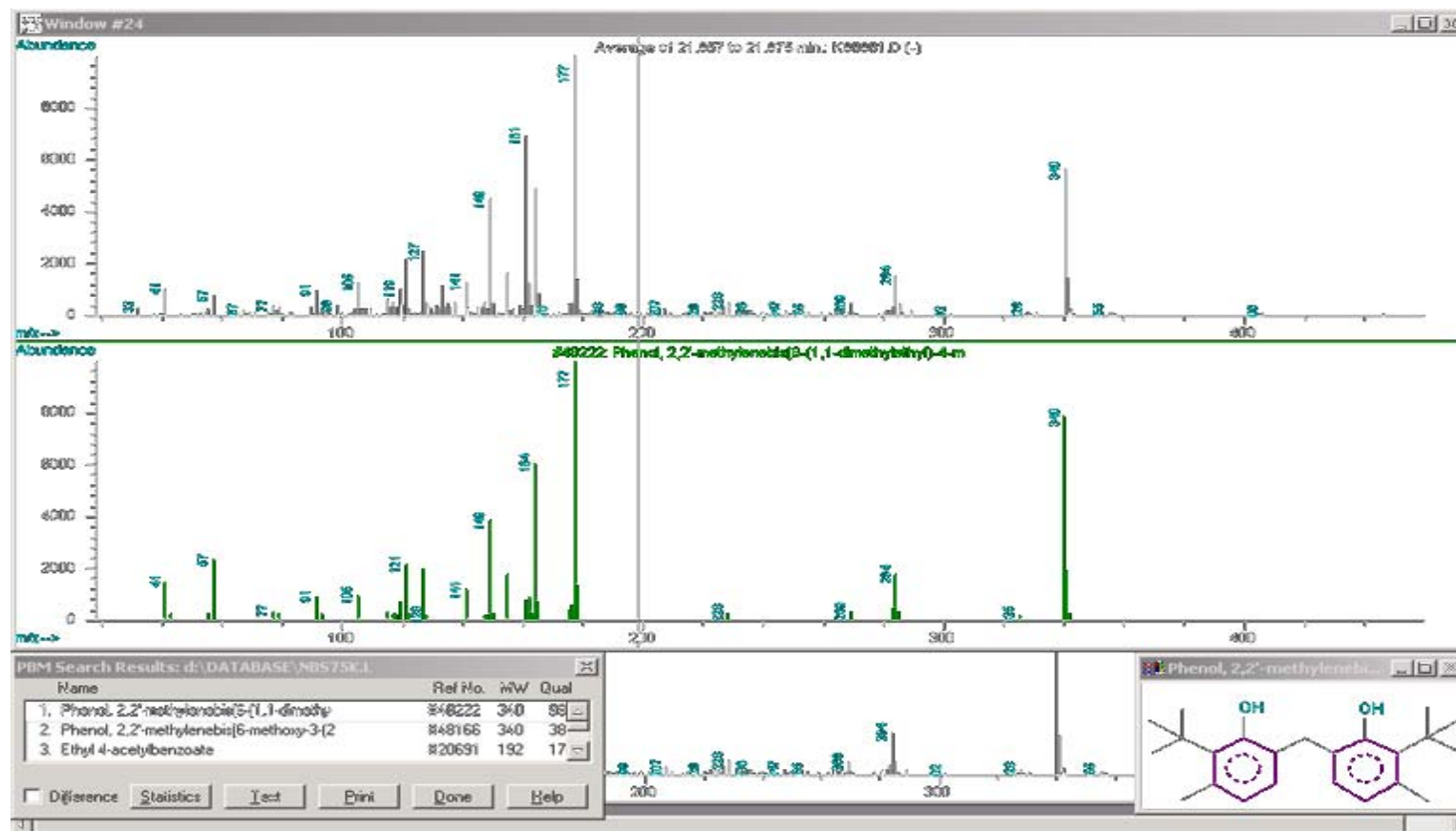


Рис. 3 - ГЖ-МС-спектрограмма образца коньяка «3 звездочки» и «5 звездочек»

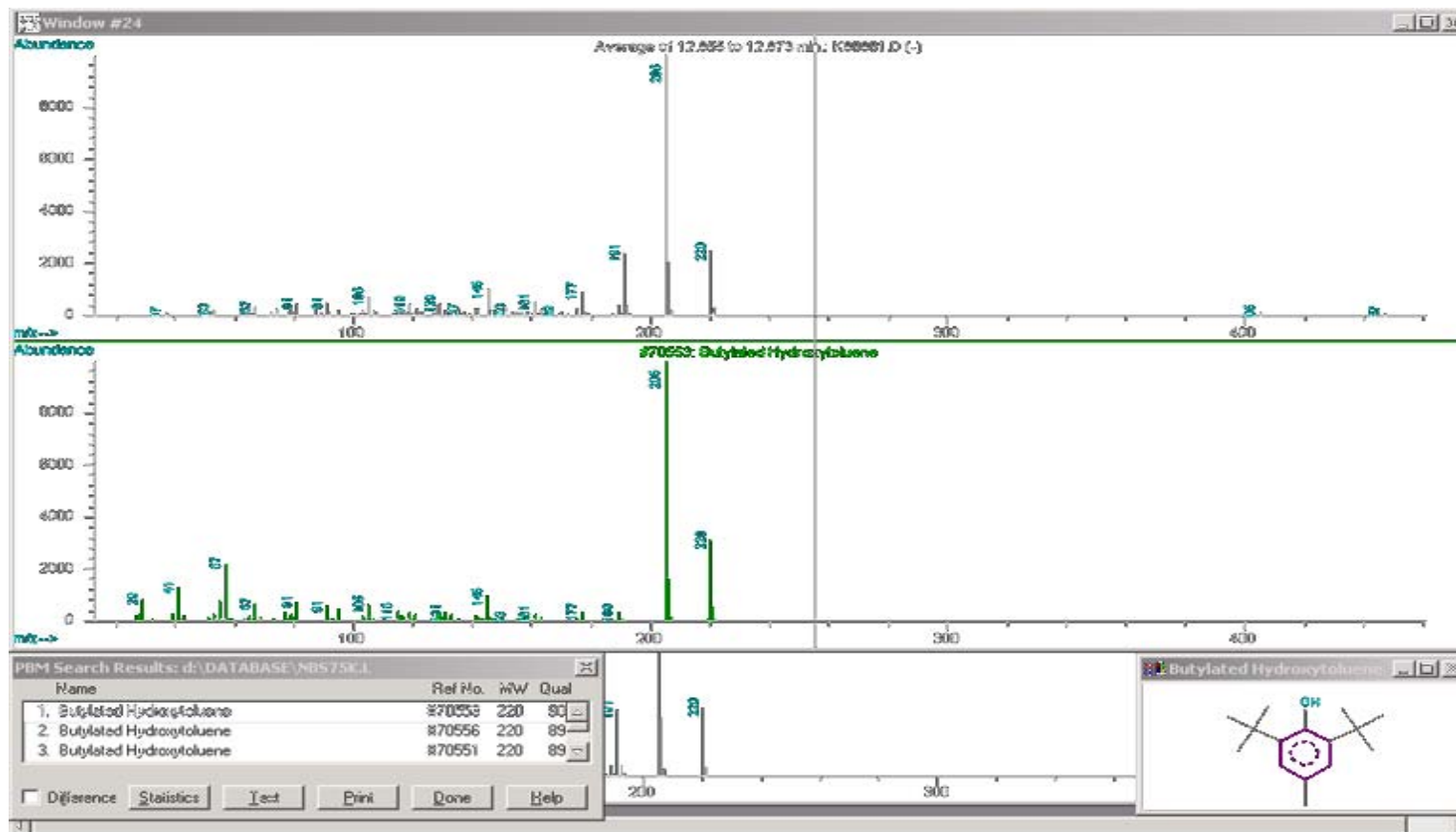


Рис. 4 - ГЖ-МС-спектрограмма образца коньяка «3 звездочки» и «5 звездочек»

Таким образом, в образцы искусственный краситель не добавлен, и все коньяки приготовлены по технологии получения 3-х и 5-ти летних коньяков.

Для оценки качества коньячной продукции используют также показатель соотношения сиреневый альдегид/ванилин, которое формируется в процессе гидролиза и окисления экстрагированного из бочек лигнина, его величина в натуральных коньяках и бренди колеблется в пределах 2-4, то есть значительно преобладает сиреневый альдегид. Ароматизация ванилином эту пропорцию нарушает [1,8,9]. В образцах коньяков «La Fayette», «Армянский 5 звездочек» и «Шаумян 3 звездочки» это соотношение соблюдается. В образцах коньяков «3 звездочек» и «5 звездочек» соотношение нарушено добавлением большого количества ванилина. Ванилин добавляется с целью сокрытия технологических недостатков, как доступное и сильное ароматобразующее соединение.

Хромато-масс-спектрометрические исследования показали, что коньяк и бренди «Аист» по хроматографическому профилю идентичны. В обоих образцах был обнаружен триацетин - растворитель для ароматизаторов. Наличие триацетина является подтверждением применения вкусо-ароматической добавки «бренди», указанной на контрэтикетке бренди «Аист». Применение ароматизаторов не допускается при производстве коньяков. Наличие триацетина характерно для фальсифицированных коньяков и подтверждает применение вкусо-ароматических добавок для придания им «подлинности».

В образцах коньяков «3 звездочек» и «5 звездочек» обнаружено наличие «Антиоксиданта 2246» (агидол-1) и бутилгидрокситолуол (БНТ, агидол-2). Эти соединения несвойственны компонентному составу данного типа напитков. Антиоксиданты являются ингибиторами окисления, которых не должно быть в коньячной продукции. Структурные формулы компонентов агидол-1 и агидол-2 коньяков «3 звездочки» и «5 звездочек», и триацетина коньяков и бренди «Аист» соответственно приведены на рис. 5.

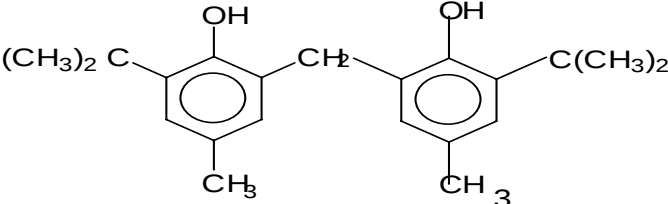
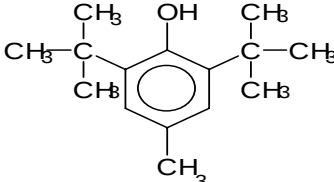
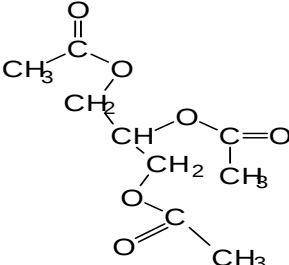
	1
	2
	3

Рис. 5 - Структурные формулы компонентов агидол-1 (1) и агидол-2 (2) коньяков «3 звездочки» и «5 звездочек», и триацетина (3) коньяков и бренди «Аист» соответственно

Таким образом, хромато-масс-спектрометрический анализ подтверждает результаты органолептического анализа коньяков и позволяет определять компонентный состав конь-

ячной продукции. Этот метод может использоваться для определения подлинности алкогольной продукции.

Литература

1. *Литвина, Т.М.* Экспресс метод оценки качества коньяков / Т.М. Литвина, С.В. Бельтюкова. – Одесса: Одесская национальная академия наук.
2. *Скурихин, И.М.* Химия коньячного производства / И.М. Скурихин. - М.: Пищевая промышленность, 1968. -383с.
3. ГОСТ Р 51618-2000 «Коньяки Российские». – М.: Изд-во стандартов, 2000.
4. Технологические условия ТУ 10-05031531-159-94
5. *Скурихин, И.М.* Химия коньяка и бренди Химия коньячного производства / И.М. Скурихин. - М.: ДеЛи Принт, 2005. - 296с.
6. Виноградарство и виноделие 3/2002 с.20-21
7. Сборник международных методов оценки виноградных вин и сусел. - М., 1993. - 319с.
8. *Власов, В.Н.* Анализ качества бренди из винограда методом хромато-масс-спектрометрии / В.Н.Власов, Д.С.Маруженков // Виноградарство и вино России. – 1999. - №1.- С. 28.
9. *Puech, J.-L.* Les eaux-de-vie traditionnelles d'origine viticole / J.-L. Puech [et al.]. - Ed.Lavoisier. 1991.

© **Н. Н. Сарварова** – нач. отд. контроля качества спирта, алкогольной и спиртосодержащей продукции Госалкогольинспекции Республики Татарстан; **Ю. А. Черкашина** – асп. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КГТУ; **М. И. Евгеньев** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры. e-mail: jujukzn@mail.ru