

# ОСОБЛИВОСТІ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ КОНЬЯКІВ І КОНЬЯЧНИХ СПИРТІВ



**О. Вяткін**, заступник генерального директора,  
**М. Маркіна**, начальник лабораторії,  
ДП «Дніпростандартметрологія», м. Дніпропетровськ

## ОСОБЕННОСТИ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КОНЬЯКОВ И КОНЬЯЧНЫХ СПИРТОВ

О. Вяткин, заместитель генерального директора,  
М. Маркина, начальник лаборатории,  
ГП «Днепрстандартметрология», г. Днепропетровск

## QUALITY CONTROL CHARACTERISTICS OF COGNAC AND COGNAC ALCOHOL

O. Viatkin, Deputy General Director,  
M. Markina, Laboratory Chief,  
«Dniprostandartmetrologiya» State Enterprise, Dnipropetrovsk

У нинішніх умовах ринкової економіки спостерігається значна фальсифікація харчових продуктів, в тому числі й алкогольних напоїв, яка виявляється у невідповідності складу, вмісту, пакування тій інформації, яка позначається на етикетці та в сертифікаті відповідності.

В Україні діє державна політика щодо регулювання виробництва, експорту, імпорту, оптової та роздрібною торгівлі етиловим спиртом, коньячним і плодовим, алкогольними напоями, забезпечення їх високої якості та захисту здоров'я громадян, а також посилення боротьби з незаконним виробництвом та обігом алкогольних напоїв. Виконання цієї політики забезпечується державними стандартами та іншими нормативно-правовими актами та документами.

Масштаби фальсифікації алкогольних напоїв диктують необхідність упровадження досконаліших методів з підтвердження справжності напоїв.

Мета роботи — розробити спосіб кількісного одностороннього визначення маркерів якості коньяків, які-

У статті розглядається одна з найважливіших проблем — упровадження сучасних методів аналізу, які дозволяють з високою вірогідністю визначити аутентичність алкогольних напоїв задля захисту споживача від фальсифікату.



О. Вяткін



М. Маркіна

ми в світі визнані ароматичні альдегіди — ванілін, сінаповий, коніфероловий та бузковий.

Особливості контролю якості коньяків обумовлені особливостями їх виробництва. Як відомо, коньячний ▶

спирт витримують у дубових бочках задля удосконалення його смакових якостей. За час витримки багаточисельні продукти гідроалкоголізу танинів та лігніну, враховуючи і низькомолекулярні фенольні альдегіди екстрагуються з деревини у спирт. Ароматичні фенольні альдегіди, насамперед, ванілін, бузковий, коніфериловий та сінаповий накопичуються у винному та коньячному спирті у процесі етанолізу лігніну. Встановлено, що вміст даних сполук у спирті підвищується зі збільшенням терміну витримки спирту в дубових бочках [1].

Способи визначення якості коньяку та коньячних спиртів: у ході аналізу зразка для підвищення чутливості методу та вивільнення від спирту, його переганяють у вакуумі та розчиняють нелеткий залишок у рухомій фазі високоефективної рідинної хроматографії. Залишок етанолу, який не переганяється та має елюотропну активність більшу за активність рухомої фази, викривляє хроматографічні пікі сполук з малим часом утримання (наприклад, галова кислота). Існує також метод твердофазної екстракції за допомогою сорбентів Sep-Pak C<sub>18</sub>. Перелічені багатовітні методи оброблення аналітичних проб трудомісткі і, як правило, негативно впливають на правильність, точність та відтворюваність методу.

Для визначення ваніліну у коньяку використовують: а) застосування хроматографічного виділення ваніліну на пластинках для тонкошарової хроматографії; б) використання хлориду тербію (III) як виявляючого реагенту у присутності уротропіну за рН 6,8—7,2; в) метод хромато-мас-спектрометрії із застосуванням стабільних ізотопів (він малодоступний через відсутність комерційних препаратів дейтерованого ваніліну та інших дейтерованих похідних фенольних сполук).

Між тим, рідинна хроматографія як засіб визначення кількісно-якісних характеристик різноманітних речовин у розчинах отримала переважне значення та чимале розповсюдження в методиках визначення якості алкогольних напоїв. Але хроматографічна основа розв'язання задачі сполучена з обмеженнями можливостей збільшення чутливості за ідентифікації фракцій та рівня їх фрагментації й залишається недостатньою для забезпечення оптимальних рівнів поляризації, що в сукупності запобігає підвищенню об'єктивності та точності оцінювання і водночас зменшенню часу, витраченого на підготовку та аналізування проби.

Досягненню необхідного технічного результату перешкоджає замала кількість критеріїв аналізу, що найбільше корелюють з показниками якості коньяку, а від того — погіршує об'єктивність оцінювання якості та вірогідність визначення підробки.

Спосіб кількісного одночасного визначення ароматичних альдегідів (ваніліну, бузкового, коніфери-

лового та сінапового) як об'єктивних маркерів оцінки якості у коньяках та коньячних спиртах дозволяє за допомогою системи капілярного електрофорезу провести випробування за короткий проміжок часу без додаткового оброблення аналізованих зразків з високою відтворюваністю сполук.

Фахівцями ДП «Дніпростандартметрологія» розроблено корисну модель «Спосіб визначення ароматичних альдегідів у коньяках та коньячних спиртах» та спосіб відрізнення коньяку від підробки. Спосіб містить підготовку проби; центрифугування у технологічно прийнятному режимі; ідентифікацію евгенолу, фурфуролу, ароматичних альдегідів, маскуючих домішок за термінами виходу, характерних для зразкової проби на заданій довжині хвилі аналізатора; сканування оптичної щільності поляризованих проб у режимі капілярного електрофорезу, перетворюють їх в аналогово-цифровий сигнал, отримання електрофореграми для ідентифікації амплітуд сигналів евгенолу, фурфуролу, ароматичних альдегідів і маскуючих домішок; виконання шляхом якісного аналізу зіставлення отриманих електрофореграм із зразковими для виявлення підробки за відхиленням контрольованих профілів.

Сканування оптичної щільності поляризованих проб у режимі капілярного електрофорезу позбавляє необхідності використання зайвих домішок у пробі, що майже до 100 % рівня піднімає ступінь екстракції присутніх фракцій і чутливість їхньої ідентифікації. Перетворення результатів сканування в аналогово-цифровий сигнал відображає детальну графологічну картину поточної проби, і дозволяє виявити не лише присутність найхарактерніших ідентифікаторів, але й штучні домішки, не передбачені стандартним вмістом коньяку. Отримання електрофореграми, як своєрідного відбитку вмісту коньяку у вигляді зображення, надає змогу візуалізувати форми, послідовність, амплітуди сигналів кожного з інгредієнтів вмісту, аналізувати їх за допомогою графологічних чи обчислювальних методик, без необхідності трансформування якості через показник витримки продукту. Додаткова ідентифікація амплітуд сигналів евгенолу, фурфуролу, ароматичних альдегідів, наприклад бузкового та коніферилового ванілінів, обов'язкових маскуючих і штучних домішок, що перебувають та впізнаються за термінами виходу на електрофореграмі за вищої чутливості аналізатора, відображає стан автентичної якості чи підробки проби. Безпосереднє апелювання не тільки до цих критеріїв якості, але й до штучних домішок за візуалізації результатів ідентифікації посилює ефективність використання показників [2, 3].

Описаний спосіб дозволяє визначити вищеозначені компоненти в коньяку тільки якісно, і не дає можливості їх чітко ідентифікувати (рис. 1, 2).

В основу корисної моделі було поставлено задачу розробити спосіб кількісного одночасного визначення ароматичних альдегідів (ваніліну, бузкового, коніферилового та сінапового) як об'єктивних маркерів оцінки якості у коньяках та коньячних спиртах за короткий проміжок часу без додаткового опрацювання аналізованих зразків з високою відтворюваністю аналізуємих сполук (рис. 3). Такий результат досягався тим, що в способі визначення ароматичних альдегідів в коньяках та коньячних спиртах за допомогою капілярного електрофорезу, за якого розділення та міграція елементів проби відбувалася під впливом електричного поля, а реєстрація результатів дослідження — на електрофореграмі. Визначення виконується поетапно: підготовка проби, центрифугування в технологічно прийнятному режимі; ідентифікація ароматичних альдегідів з УФ детектуванням при довжині хвилі 254 нм без додаткового оброблення зразків; якісно-кількісний аналіз у режимі капілярного електрофорезу (сканували оптичну щільність поляризованих проб; перетворювали їх в аналогово-цифровий сигнал, отримували електрофореграми, за якими додатково ідентифікували концентрації ароматичних альдегідів (рис. 4) за відповідної полярності потенціалів джерела живлення, а якісно-кількісне визначення проводили методом зовнішнього стандарту за допомогою градуювальних графіків, побудованих для кожного альдегіду окремо). Поляризацію проб здійснювали буферними розчинами, а центрифугування — із частотою 5000 об/хв. протягом 5 хв., між поляризованими пробами та буферними розчинами розміщували капілярну трубку, з можливістю підтримання тиску 30 мБар протягом 10 с в її порожнині, впритул до капілярної трубки встановили аналізатор, сканування оптичних щільностей поляризованих проб

здійснювали під час міграції останніх крізь капілярну трубку [4, 5].

Слід зазначити, що тривалість одного визначення не перевищувала 20 хв. Полярність використовували

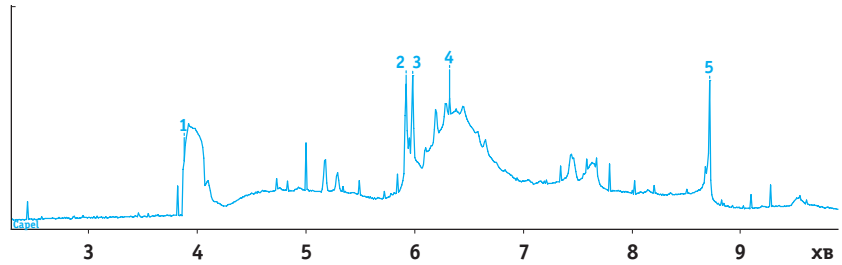


Рис. 1. Електрофореграма дослідного коньяку (зразок № 1)

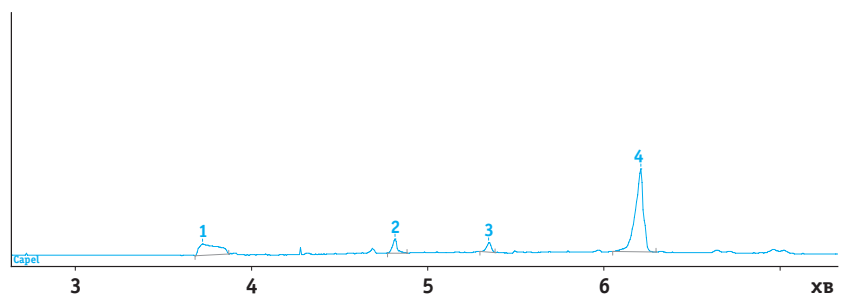


Рис. 2. Електрофореграма коньяку-підробки

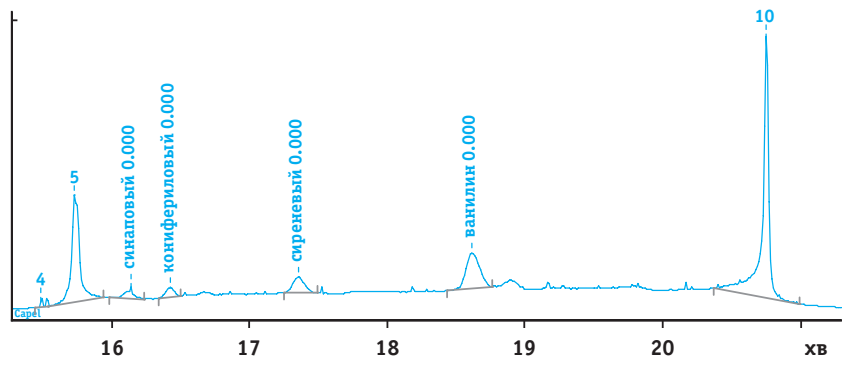


Рис. 3. Електрофореграма коньяку (зразок № 2), отримана за нових оптимальних умов розподілу та детектування ароматичних альдегідів

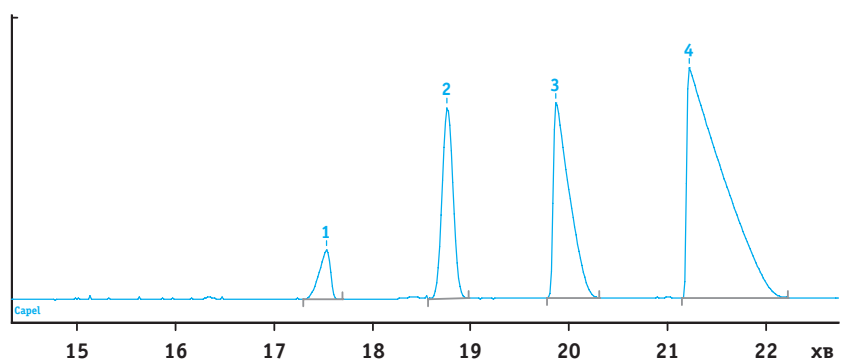


Рис. 4. Електрофореграма стандартного розчину: 1-сінаповий альдегід; 2-коніферіловий альдегід; 3-бузковий альдегід; 4-ванілін

позитивну. За кількісного визначення застосовували метод зовнішнього стандарту. Були використані система капілярного електрофорезу «Капель 103Р» (м. Санкт-Петербург, «Люмэкс») та система оброблення даних «Мультихром для Windows».

При проведенні капілярного електрофорезу застосування боратного буферу з  $\text{pH} = 9,0 - 9,6$  забезпечувало добре розділення та достатньо високу чутливість [6—8] (рис. 1, 3).

При візуалізації електрофореграми (рис. 1—3), як таких, що відбивають стан органічного вмісту зразкової та поточної проб очевидна наявність підробки. Це свідчать різниця загальних профілів, розбіг термінів виходу та амплітуд сигналів евгенолу, фурфуролу, ароматичних альдегідів і маскуючих домішок, наявність замаскованих речовин-фальсифікаторів, використаних у замалих концентраціях [9, 10].

Отже, завдяки одночасному кількісному визначенню ароматичних альдегідів — поширенню кількості оціночних критеріїв, переважно за рахунок їх додаткової оцінки і покращенню інтерпретації результатів ідентифікації вмісту, доведена можливість покращання об'єктивності оцінки якості коньяку та вірогідності виявлення підробки.

Спосіб забезпечує високу точність дослідження, метод простий у використанні.

Результати кількісного визначення ароматичних альдегідів у коньяку можна використовувати для виявлення підробних коньяків, в яких, як правило, відсутні бузковий, сінаповий та коніфероловий альдегіди. ■

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Комарова Н. В., Каменцев Я. С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель». — СПб.: ООО «Веда», 2006. — 212 с.
2. Патент № 51259 А «Спосіб відрізнення коньяку від підробки».
3. Baker, D.R. // Capillary Electrophoresis. John Wiley & Sons, Ltd. New York, NY. — 1995. — 240 p.
4. Руководство по капиллярному електрофорезу (Лекции проф. Энгельгардта Х.). Научный совет Российской академии наук по хроматографии. — М., 1996. — 45 с.
5. Righetti, P.G. // Capillary Electrophoresis in Analytical Biotechnology. CRC Press, Boca Raton, FL. — 1996. — 551 p.
6. Wehr N., Rodrigue-Diaz R., Zhu M. Capillary Electrophoresis of Proteins. N.Y.: Marsel Dekker, 1998. — 368 p.
7. Westermeier R. // Electrophoresis in Practice. Wiley-VCH, 2001. — 368 p.
8. Altria, K.D. // Capillary Electrophoresis Guidebook: Principles, Operation and Applications. Humana Press, Totowa, NJ. — 1996. — 349 p.
9. Kuhn R. and Hoffstetter-Kuhn S. // Capillary Electrophoresis Principles and Practice Springer-Verlag, New York, NY. — 1993. — 300 p.
10. Camilleri P. // Capillary Electrophoresis: Theory and Practice. CRC Press, Boca Raton, FL. — 1998. — 552 p.

### 6-Й МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВО-ТЕХНІЧНИЙ СЕМІНАР «НЕВИЗНАЧЕНІСТЬ У ВИМІРЮВАННЯХ: НАУКОВІ, ПРИКЛАДНІ, НОРМАТИВНІ Й МЕТОДИЧНІ АСПЕКТИ»

**9—14** вересня 2009 року у м. Созополь (Болгарія) проходив 6-й міжнародний науково-технічний семінар «Невизначеність у вимірюваннях: наукові, прикладні, нормативні й методичні аспекти», організований спільно кафедрою метрології та вимірювальної техніки Харківського національного університету радіоелектроніки й Союзом метрологів Болгарії. На семінар було подано 33 доповіді від авторів з Японії, Болгарії, Узбекистану, Росії, України. У за-



ході взяли участь понад 40 фахівців-метрологів. До початку семінару було видано тематичний збірник статей «Системи

обробки інформації», включений до «Переліку ВАК України».

У результаті проведених дискусій й обговорень учасники семінару ухвалили рішення сконцентрувати увагу метрологів на вирішенні у подальшому таких завдань: удосконалювання модельних й експериментальних підходів до оцінювання невизначеності вимірювань, автоматизації процесу оцінювання; розроблення нормативної бази з питань оцінювання невизначеності вимірювань й валідації методик виконання вимірювань у різних сферах метрології; розвитку методики викладання основних положень концепції невизначеності вимірювань у вищій школі, включаючи методики віртуального навчання.

7-й семінар має бути проведений 27—28 травня 2010 року в м. Харкові на базі ХНУРЕ. ■

*І. Захаров, доктор технічних наук,  
професор ХНУРЕ*