

ВИЯВЛЕННЯ ФАЛЬСИФІКАЦІЇ КОНЬЯКІВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЇ ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ

В. Кіщенко, кандидат технічних наук, начальник науково-методичної лабораторії хроматографічних досліджень,
І. Левчук, кандидат технічних наук, заступник начальника науково-методичної лабораторії хроматографічних досліджень,
В. Семенович, начальник науково-дослідного центру випробувань продукції, ДП «Укрметртестстандарт», м. Київ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЛЬСИФИКАЦИИ КОНЬЯКОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

В. Кищенко, кандидат технических наук, начальник научно-методической лаборатории хроматографических исследований,
И. Левчук, кандидат технических наук, заместитель начальника научно-методической лаборатории хроматографических исследований,
В. Семенович, начальник научно-исследовательского центра испытаний продукции, ГП «Укрметртестстандарт», г. Киев

FALSIFICATION OF FRENCH BRANDY BY GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

V. Kishchenko, Candidate of Technical Sciences, Head of Scientific-Methodical Laboratory for Chromatography Research,
I. Levchuk, Candidate of Technical Sciences, Deputy Head of Scientific-Methodical Laboratory for Chromatography Research,
V. Semenovych, Head of Research Center for Products Testing, «Ukrmetrteststandart» State Enterprise, Kyiv

Коньяк — алкогольный напиток с характерным букетом и вкусом, приготовленный из коньячного спирту, витриманого не менее 3 років у дубових бочках або емальованих цистернах з поміщеною в них деревиною дуба. Виробляти коньяк уперше почали в м. Коньяк (Франція), звідки він і отримав свою назву.

Міцні напої інших країн зі спирту, отриманого дистиляцією виноградних вин, можуть іменуватися коньяками лише при реалізації на внутрішньому ринку, в усіх інших випадках вони називаються бренді, арманьяк, виньяк. Практика свідчить, що коньяк належить до групи найбільш часто фальсифікованих напоїв, оскільки користується купівельним попитом і відносно дорого коштує.

На сьогодні в Україні немає нормативних документів, які регламентують виявлення фальсифікації коньяків, і відповідних методик.

У статті представлено результати виявлення фальсифікації коньяків із застосуванням методу газової хромато-мас-спектрометрії.

Виявити ознаки фальсифікації можна шляхом органолептичного дослідження, однак рядовий споживач може відрізнити лише грубу підробку, деякі спеціальні засоби й способи фальсифікації може визначити тільки досвідчений експерт-дегустатор. Найбільш повний і достовірний аналіз справжності коньяків проводять за допомогою газової або рідинної хроматографії, інших методів інструментального аналізу.

Відомо, що коньячний спирт після перегонки витримують у дубових бочках з метою поліпшення його смакових якостей. У процесі старіння численні продукти гідроалкоголізу танінів і лігніну, у тому числі й низькомолекулярні фенольні альдегіди, екстрагуються із деревини в спирт. Фенольні кислоти

й ароматичні фенольні альдегіди, такі як ванілін, бузковий, коніфероловий і синаповий, накопичуються у винному або коньячному спирті в процесі етаноліза лігніну. Вміст цих з'єднань у спирті підвищується зі збільшенням часу витримки спирту в бочках. В окремих дослідженнях пропонується використовувати концентрацію фурфуролу як маркера, що показує вік спиртних напоїв, що настоюються в дубових бочках [1]. Разом із тим, високої концентрації фенольних альдегідів у коньяку можна домогтися шляхом прискореного старіння, наприклад, витримуючи коньяк у бочках з деревини, що пройшли термічне оброблення за підвищеної температури, а також використання штучних ароматизаторів, наприклад, етилванілін, який імітує запах природного ваніліну [2].

Мета і завдання роботи — виявлення фальсифікації коньяків із застосуванням методу газової хромато-мас-спектрометрії.

Для досягнення мети було поставлено завдання:

- підібрати умови прободготування зразка до аналізу;
- підібрати оптимальні умови поділу й детектування фенольних альдегідів у коньяку;
- розробити новий спосіб кількісного та якісного визначення фенольних альдегідів як маркерів, що відбивають вік коньяків з використанням внутрішнього стандарту;
- вивчити вплив технологічних процесів на вміст фенольних альдегідів у коньяках.

Практичне значення роботи

Виявлення фальсифікації коньяків методом газової хромато-мас-спектрометрії з якісною ідентифікацією компонентів хроматографічного профілю коньяків. Результати досліджень кількісного визначення фенольних альдегідів у коньяку показали, що такий спосіб можна використовувати у процесі стандартизації коньяку, оцінення його смакових якостей, а також для виявлення підроблених коньяків.

Результати досліджень та їх обговорення

Для хроматографічного поділу й ідентифікації піків використовувався газовий хромато-мас-спектрометр (ГХ/МС) виробництва фірми Hewlett-Packard HP 6890/5973. Колонка аналітична капілярна HP 5 MS, 30 m, D 0,32 mm, 0,25 μ m (19091S-433).

Інжектор: сплітлес.

Автосамплер HP 6890.

Обсяг уведення проби — 1 мкл.

Програма термостата: 350°C (1,2 хв.), 70°C/хв. → 260°C (10 хв.).

Інжектор: 220°C.

Температура інтерфейсу: 260°C.

Квадропуль: 106°C.

Іонне джерело: 230°C.

Потік на колонку 0,9 мл/хв., режим постійного потоку, лінійна швидкість 34 см/с.

Затримка розчинника 3,5 хв.

Збирання даних щодо повного іонного струму в режимі Scan.

Діапазон мас 50—450 m/z.

Кількісний аналіз фенольних альдегідів проводився за повним іонним струмом у режимі збирання індивідуальних іонів (SIM).

Усі використані хімічні реактиви особливої чистоти (кваліфікація HPLC). Гексан (Fluka), діетиловий ефір (Ridel-de Haën), амонію сульфат, внутрішній стандарт дурена (Supelco). Розчин внутрішнього стандарту в гексані концентрацією 500 мг/л. Вода деіонізована особливої чистоти. Стандарти ваніліну й бузкового альдегіду виробництва Aldrich, Fluka.

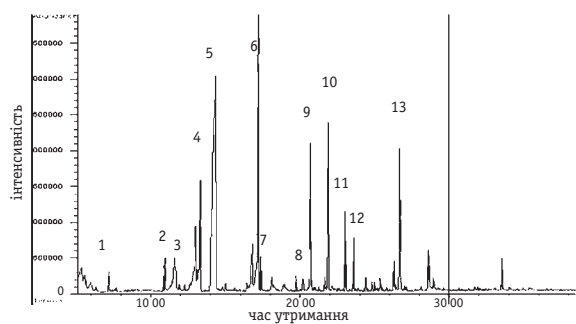
Підготовка зразка до аналізу. Відбирають мірною піпеткою 15 мл коньяку, додають 20 мкл внутрішнього стандарту й змішують із 15-ма мл насиченого розчину амонію сульфату. Екстрагують 5-ма мл суміші діетилового естеру з гексаном (2:1). Органічний розчинник відганяють у струмі азоту до 1 мкл. і кількісно переносять у віалу. Об'єм інжекції в ГХ/МС 1 мкл.

На першому етапі наших досліджень на зразках коньяків вітчизняних виробників було підібрано й оптимізовано умови поділу фенольних альдегідів і проведена ідентифікація основних компонентів хроматографічного профілю (рис. 1).

Концентрацію фенольних альдегідів визначали методом зовнішнього й внутрішнього стандарту за допомогою градуювальних графіків для кожного альдегіду окремо (ваніліну та бузкового альдегіду). Градуювальні графіки залишалися лінійними в діапазоні 100—10 мкг/мл. На другому етапі досліджень нами вивчено коньяки різного віку і різних виробників. Кожний зразок досліджували не менше шести разів.

Усі коньяки з різною тривалістю витримки відрізнялися один від одного за вмістом фенольних альдегідів. Усереднені значення концентрацій фенольних альдегідів (ваніліну, бузкового альдегіду) досліджуваних зразків коньяків були використані для побудови графіка залежності концентрації альдегідів від часу витримки коньяку. У процесі дослідження виявлено, що найбільш різко змінюється концентрація бузкового альдегіду, тому за всією імовірністю він може бути маркером для визначення віку коньяку (рис. 2).

Якщо рівень вмісту альдегідів менше очікуваного згідно з установленою залежністю концентрації від віку, то можна припустити, що має місце порушення технологічного процесу. Однак високої концентрації фенольних альдегідів можна домогтися штучним шляхом, так званім «прискореним старінням», наприклад, витримуючи коньяк у бочках з деревини, ▶



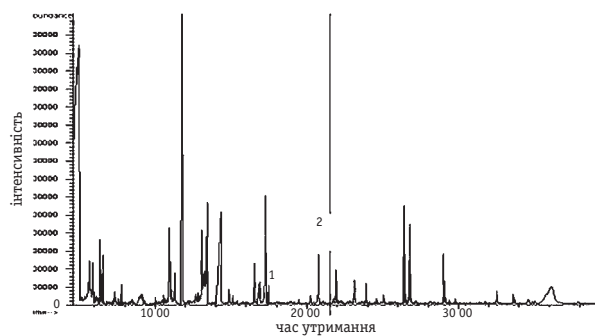
- 1 — Фурфурол
- 2 — Дурен (внутрішній стандарт)
- 3 — Етиловий естер гексанової кислоти
- 4 — Етиловий естер октанової кислоти
- 5 — 5-гідроксиметил-2-фуракарбоксальдегід
- 6 — Феніл етанол
- 7 — Ванілін
- 8 — Етиловий естер деканової кислоти
- 9 — Етиловий естер маленової кислоти
- 10 — Бузковий альдегід
- 11 — Етиловий естер тетрадеканової кислоти
- 12 — Етиловий естер гексадеканової кислоти
- 13 — Етиловий естер октадеканової кислоти

Рис. 1. Хроматографічний профіль коньяку «Бучач»

що пройшли термічне оброблення за підвищеної температури. У цьому випадку вміст фенольних альдегідів може бути високим у порівняно молодого коньяку і мати при цьому гарні смакові якості [3].

Коньяк може бути фальсифікований: шляхом часткової або повної заміни коньячного спирту харчовим етиловим, технічним спиртом; розведенням або повною заміною підфарбованою водою; заміною напоєм з невеликим терміном витримки; заміною спиртовим настоєм чаю або кави; підфарбовуванням коньячного спирту настоєм чаю або кави; заміною спиртовим настоєм рослинної сировини з високим вмістом дубильних речовин (дубової стружки, шкарлупи волоських горіхів тощо). Стосовно фальсифікації коньяку «Шустов» у пластиковій тарі свідчить наявність у досліджуваному зразку триацетина, а для створення аромату було додано ванільний цукор, що доводиться наявністю етилваніліна. Під час дослідження коньяку «Тиса» виявлено наявність у зразку таких компонентів, як евгенол (екстракт гвоздики), етилванілін, що доводить додавання у коньяк ванільного цукру, кофеїну, який не має бути присутнім у коньяку. Це підтверджує явну фальсифікацію коньяку.

Відома ціла низка факторів, які значною мірою впливають на концентрацію фенольних альдегідів у коньяках. На сьогодні кількісне визначення ва-



1 — ванілін, 2 — бузковий альдегід

Рис. 2. Хроматограма коньяку «Варцехе»

ніліну й бузкового альдегіду в коньяку можна використовувати як для оцінювання його смакових якостей, так і для виявлення підроблених коньяків. Дослідження в цьому напрямку тривають.

Можна стверджувати, що відсутність контролю якості коньяків високоефективними методами інструментального аналізу, зокрема хроматографічними методами, призводить до зростання обсягів фальсифікації коньяків.

ВИСНОВКИ

Результати проведених досліджень показали, що фенольні альдегіди можуть служити маркерами якості коньяку.

Кількісне визначення ваніліну й бузкового альдегіду в коньяку можна використовувати як для оцінювання його смакових якостей, так і для виявлення підроблених коньяків.

ЛІТЕРАТУРА

1. Savchuk A., Vlasov V. N., Appolonova S. A., Arbuzov V. N., Vedenin A. N., Mezinov A. B. and Grigor'yan B. R. // Application of Chromatography and Spectrometry to the Authentication of Alcoholic Beverages, Journal of Analytical Chemistry. — Volume 56. — № 3. — P. 214—231.
2. Juan Mangas, Roberto Rodríguez, Javier Moreno, Belén Suárez, and Domingo Blanco. Evolution of Aromatic and Furanic Congeners in the Maturation of Cider Brandy: A Contribution to Its Characterization, J. Agric. Food. Chem. — 1996. — 44 (10). — P. 3303—3307.
3. Панасян А., Мамиконян Г., Торосян М., Абрамян А., Оганесян А., Габриелян Э., Григорянц А., Мхитанян С., Лапин Б. Определение фенольных альдегидов в коньяках и винах методом капиллярного электрофореза: новые маркеры качества коньяка // Аналитическая химия. — 2002. — № 4. — Т. 57. — С. 422—428. ■