

УДК 343.983.2 : 547.571

К.Н. Буцкий, *эксперт Научно-исследовательского
экспертно-криминалистического центра при ГУМВД
Украины в Автономной Республике Крым*

ВОЗМОЖНОСТЬ КАЧЕСТВЕННОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Рассмотрена возможность качественной идентификации ароматических альдегидов общедоступным и широко используемым методом тонкослойной хроматографии с использованием хроматографических пластин «Sorbfil» ПТСХ-П-А-УФ и ПТСХ-АФ-А-УФ.

Ключевые слова: качественная идентификация, ароматические альдегиды, тонкослойная хроматография.

Розглянуто можливість якісної ідентифікації ароматичних альдегідів загальнодоступним та широко використовуваним методом тонкошарової хроматографії з використанням хроматографічних пластин «Sorbfil» ПТСХ-П-А-УФ і ПТСХ-АФ-А-УФ.

The possibility of quality identification aromatic aldehydes the popular and widely used method of thin-layer chromatography with TLC plates «Sorbfil» TLC-P-UV, NLC-A-UV.

Качественная идентификация ароматических альдегидов, характерных для коньяков и коньячных спиртов, имеет большое значение для контроля их качества.

Повышение уровня качества винной и коньячной продукции, а также ужесточение методов его контроля и недопущение фальсификации является одной из главных задач вино-коньячного производства.

Свежий коньячный спирт, полученный путем перегонки вина, бесцветен, малоароматен (имеет запах ацетальдегида и сивушных масел) и резок на вкус. При более или менее продолжительной выдержке в дубовых бочках в нем происходят постепенные изменения, появляется золотистая окраска, смягчается вкус и развивается приятный аромат. При дальнейшей выдержке вкус постепенно улучшается, спирт приобретает мягкость, гармоничность и приятный тонкий букет ароматов с ванильными тонами, свойственными старым выдержанным коньякам.

Существовавшее до настоящего времени убеждение, что окисление коньяков и вина происходит главным образом через поры клепок бочки по всей ее поверхности, последними исследованиями опровергается. Коньяки окисляются почти исключительно за счет кислорода воздуха, проникающего в бочку в той части ее поверхности, где она непосредственно не соприкасается с коньяком.

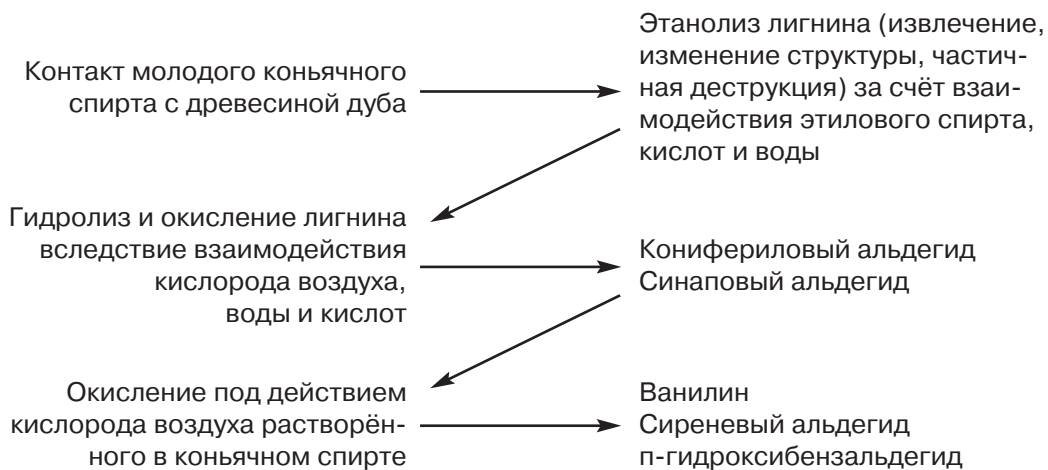
Созревание коньячных спиртов происходит только в присутствии дубовой древесины, и вещества, экстрагированные из нее, существенно влияют на химический состав и качество коньяков.

Н.М. Сисакян и И.А. Егоров с помощью методов спектрофотометрии и хроматографии доказали, что по мере выдержки коньячного спирта в дубовой таре в нем образуются вещества, в дальнейшем идентифицированные как альдегиды ароматического ряда.

Таким образом, ароматические альдегиды и кислоты могут служить критериями, по которым можно установить наличие и степень контакта молодого коньячного спирта с древесиной дуба, учитывая, что эти компоненты экстрагируются (образуются) главным образом в процессе этанолиза (за счет того, что спирт имеет существенную кислотность) лигнина в результате контакта спирта и дубовой древесины [1].

Лигнин (от лат. *lignum* — дерево, древесина) — сложный полимер фенольной природы, содержащийся в тканях растений, при выдержке извлекается из дубовой клепки (дубовые клепки содержат 17—30 % лигнина) и распадается с образованием нелетучих веществ и одноименных ароматических альдегидов. Процесс этанолиза можно представить следующим образом:

Процесс этанолиза лигнина



Лигнин имеет решающее значение для созревания коньячных спиртов. При выдержке последних происходит извлечение лигнина главным образом из межклеточного пространства древесины дуба и его гидролиз с образованием кониферилового и синапового альдегидов, которые в дальнейшем под действием кислорода, растворенного в коньячном спирте, окисляются по двойной связи в боковой цепи соответственно до ванилина, сиреневого альдегида и п-гидроксibenзальдегида, в результате чего в коньячных спиртах резко усиливаются приятные смолистые ванильные и ванильно-шоколадные тона [2].

С целью подтверждения или опровержения одного из критериев подлинности коньячной продукции для качественной идентификации ароматических альдегидов

было проведено исследование с использованием метода тонкослойной хроматографии и хроматографических пластин «Sorbfil» ПТСХ-П-А-УФ и ПТСХ-АФ-А-УФ.

В результате исследования динамики образования и накопления ароматических альдегидов было установлено, что эти соединения образуются уже на первом году выдержки и их суммарная концентрация в целом имеет устойчивую тенденцию к накоплению с увеличением срока выдержки. При этом очевидная связь между возрастом коньячного спирта и концентрацией синапового альдегида не выявлена. Конифериловый, сиреневый альдегиды и ванилин имеют определенную тенденцию к увеличению их концентрации, но такой рост наблюдается только до 20—25 лет выдержки, после чего концентрация этих альдегидов начинает постепенно снижаться (что может быть объяснено снижением процессов экстракции компонентов из древесины дуба и интенсивным окислением этих компонентов до конечных продуктов реакций).

Возраст коньяков рекомендуется определять по индексу возраста, по соотношению сиреневого альдегида и ванилина, которое устанавливается в процессе гидролиза и окисления экстрагированного из бочек лигнина. За индекс возраста принята интенсивность сиреневого альдегида, накопленного при выдержке коньячных спиртов (чем длительнее выдержка, тем выше этот показатель).

Из всех исследованных ароматических альдегидов самым сильным запахом обладают ароматические альдегиды — ванилин и коричный альдегид, пороговая концентрация которых достигает 0,00001 г/л, довольно сильный запах наблюдается у кониферилового альдегида (0,003 г/л). Сиреневый и синаповый альдегиды и р-гидроксibenзальдегид обладают сравнительно слабым запахом, не влияющим на букет ароматов.

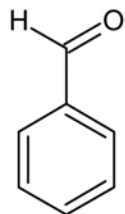
Следует отметить, что повышение концентрации ванилина в коньячных спиртах до 1 мг/л приводит к тому, что в нем начинают чувствоваться цветочные тона, которые при концентрации 30 мг/л переходят в резкие тона, искажающие букет [3].

Во время проведения исследований по идентификации ароматических альдегидов, характерных для коньячной продукции и выдержанных вин, а также коричневого альдегида и бензальдегида, которые могут быть использованы для изготовления фальсификатов алкогольной продукции, с помощью общедоступного и широко используемого метода тонкослойной хроматографии использовались растворы ароматических альдегидов (в хлороформе, с концентрацией 5 мг/мл каждый) — кониферилового, синапового, ванилина, сиреневого, р-гидроксibenзальдегида, коричневого, бензальдегида (наносимый объем — 1—3 мкл). Структурные формулы альдегидов показаны на рис. 1.

В результате исследования было установлено, что для идентификации альдегидов, характерных для коньячной и выдержанной винной продукции, пригодны хроматографические системы на основе предельных углеводородов (петролейный эфир, гексан, гептан, октан) и спиртов (изоамиловый, изобутиловый, н-бутиловый спирты) при соотношении 10:2—10:3 по объему с добавлением концентрата уксусной кислоты. После хроматографирования пластины рассматривались в УФ-лучах с длиной волны 254 нм. При этом ароматические альдегиды были видны на хроматограммах в виде темных пятен. В качестве проявителя использовался 0,5-процентный раствор бензидина в этиловом спирте с ледяной уксусной кислотой (в соотношении 1:1 по объему).

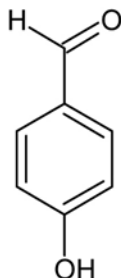
бензальдегид

C_7H_6O



п-гидроксибензальдегид

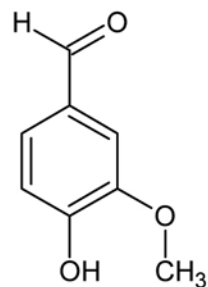
$C_7H_6O_2$



ванилин

$C_8H_8O_3$

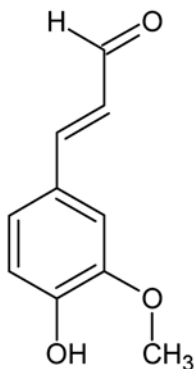
4-гидрокси-
3-метокси



конифериловый

$C_{10}H_{10}O_3$

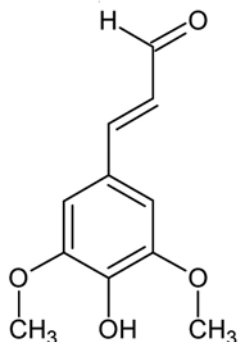
4-гидрокси-3-метокси-
цинамальдегид



синаповый

$C_{11}H_{12}O_4$

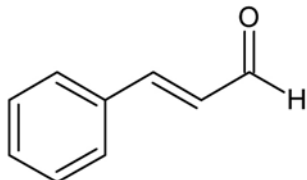
транс-3,5-диметокси-4-гидро-
кси-цинамальдегид



коричный

C_9H_8O

3-фенилпропеналь



сиреневый

$C_9H_{10}O_4$

3,5-диметокси-4-окси-
бензальдегид

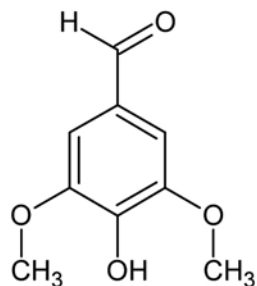


Рис. 1. Структурные формулы альдегидов

Ароматические альдегиды (за исключением бензальдегида) проявлялись в виде округлых окрашенных зон сразу после опрыскивания проявителем. Окраска углублялась при дальнейшем нагревании пластины при 110 °С.

Для идентификации бензальдегида и коричневого альдегида пригодны менее полярные системы: гексан-бензол-н-бутиловый спирт-этанол-уксусная кислота (100:30:5:3:0,5), толуол-гексан-ацетон-уксусная кислота (90:10:0,5:0,25).

Хроматографическая подвижность альдегидов вычислялась по формуле:

$$R_f = l/L,$$

где: l — расстояние от линии старта до центра выявленной окрашенной зоны;

L — расстояние от линии старта до линии фронта элюента.

Результаты исследования приведены в таблице.

Таблица

**Результаты идентификационных исследований
методом тонкослойной хроматографии**

Ароматические альдегиды	Хроматографическая подвижность / цвет выявленной зоны			
	Октан: н-бутиловый спирт: этанол: уксусная кислота (100:20:0,5:1)	Гексан: бензол: н-бутиловый спирт: этанол: уксусная кислота (100:30:5:3:0,5)	Гексан: изоамиловый спирт: уксусная кислота (100:30:1,5)	Толуол: гексан: ацетон: уксусная кислота (90:10:0,5:0,25)
кониферилловый	0,41	0,20	0,45	0,07
	оранжево-коричневый	ярко-оранжевый	ярко-оранжевый	ярко-оранжевый
синаповый	0,23	0,13	0,23	0,02
	красно-коричневый	красно-коричневый	красно-коричневый	красно-коричневый
сиреневый	0,3	0,16	0,31	0,04
	желто-оранжевый	желто-оранжевый	желто-оранжевый	желто-оранжевый
ванилин	0,48	0,23	0,55	0,1
	желтый	желтый	желтый	желтый
коричный	0,62	0,5	0,76	0,4
	желто-оранжевый	желтый	желтый	желтый
п-гидрокси-бензальдегид	0,58	0,23	0,71	0,03
	желтый	желтый	желтый	желтый
бензальдегид	—	0,63	0,78	0,52

Примечание. Использован проявитель: смесь этанола–уксусной кислоты–бензидина (20:20:0,2) с последующим нагреванием хроматографических пластин до $T = 100—110$ °С.

На рис. 2—5 приведены внешние виды пластин для тонкослойной хроматографии с проявленными окрашенными зонами следующих ароматических альдегидов: 1 — кониферилловый; 2 — синаповый; 3 — сиреневый; 4 — ванилин; 5 — коричневый; 6 — п-гидроксibenзальдегид; 7 — бензальдегид.

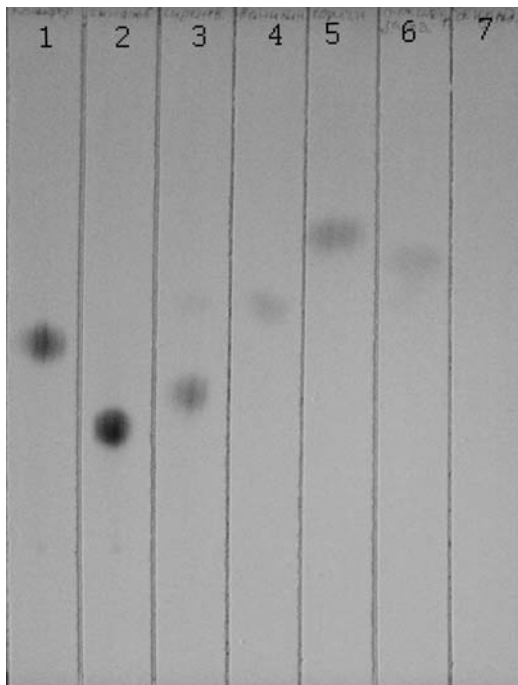


Рис. 2. Внешний вид пластины при идентификации альдегидов с использованием хроматографической системы № 1: октан–н-бутиловый спирт–этанол–уксусная кислота (100:20:0,5:1)

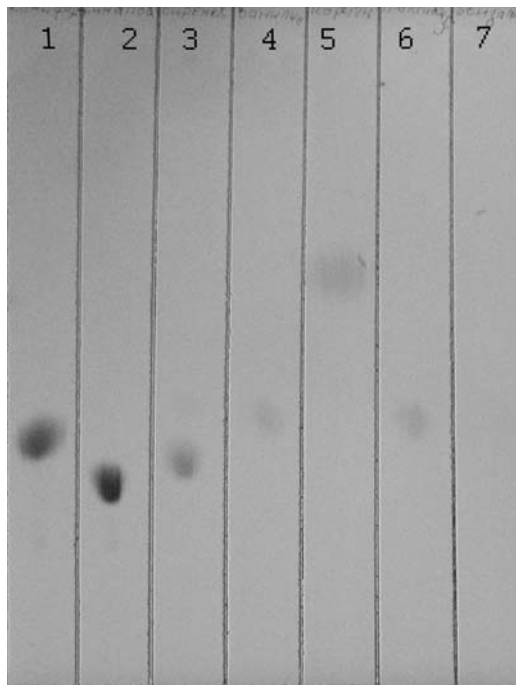


Рис. 3. Внешний вид пластины при идентификации альдегидов с использованием хроматографической системы № 2: гексан–бензол–н-бутиловый спирт–этанол–уксусная кислота (100:30:5:3:0,5)

Большой спрос на коньячную продукцию, дороговизна и значительная продолжительность процесса приготовления способствуют изготовлению ее фальсификатов. Фальсификация коньячной продукции осуществляется как путем окрашивания спиртосодержащих жидкостей жженым сахаром, чаем, синтетическими красителями и т. п. и добавления веществ, придающих фальсификату вкус и аромат, так и путем использования свежих, не вступавших с дубовой древесиной в контакт коньячных спиртов. В составе таких фальсификатов отсутствуют характерные для коньячной продукции, образующиеся со временем при выдержке коньячных спиртов ароматические альдегиды (кониферилловый, синаповый, ванилин, сиреневый, п-гидроксibenзальдегид и др.), идентифицировать которые легко можно оперативным, общедоступным для экспертных подразделений МВД методом тонкослойной хроматографии, тем самым подтвердив или опровергнув один из критериев подлинности коньячной продукции.

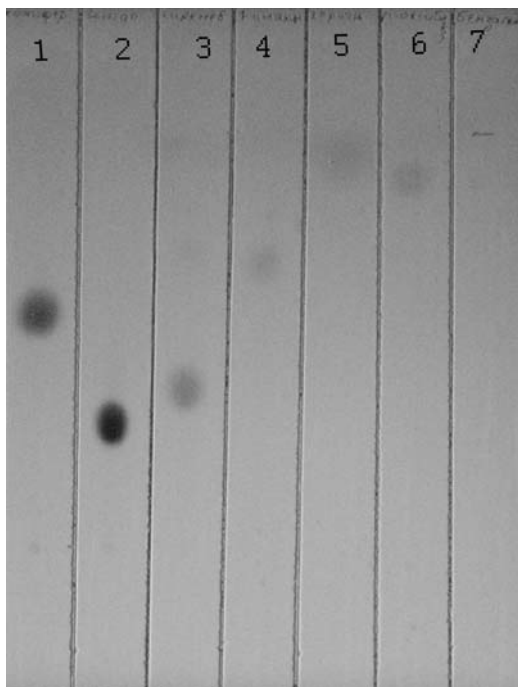


Рис. 4. Внешний вид пластины при идентификации альдегидов с использованием хроматографической системы № 3: гексан–изоамиловый спирт–уксусная кислота (100:30:1,5)

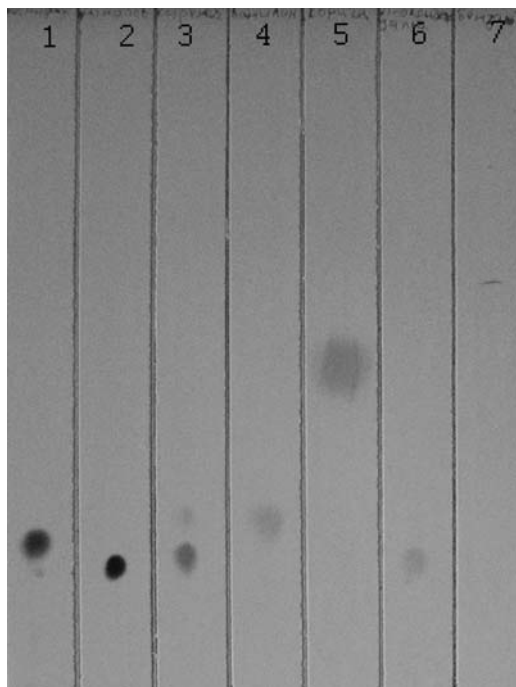


Рис. 5. Внешний вид пластины при идентификации альдегидов с использованием хроматографической системы № 4: толуол–гексан–ацетон–уксусная кислота (90:10:0,5:0,25)

Список использованной и рекомендованной литературы

1. Скурихин И.М. Химия коньячного производства / И.М. Скурихин. — М. : Пищевая промышленность, 1968. — 283 с.
2. Брауне Ф.Э. Химия лигнина (перевод с английского) / Ф.Э. Брауне, Д.А. Брауне. — М. : Лесная промышленность, 1964.
3. Скурихин И.М. Химия коньяка и бренди / И.М. Скурихин. — М. : ДеЛиПринт, 2005. — 296 с.
4. Кислицына Л.Н. Экспертное исследование коньяков / Л.Н. Кислицына, И.А. Чупраков. — М. : ВНИИ МВД СССР, 1971. — 296 с.
5. Кримінальне право України. Судові прецеденти (1864—2007 рр.) / [за ред. В.Т. Мажаренка]. — К. : Освіта України, 2008. — 1104 с.