

ЭКСПЕРТИЗА КАЧЕСТВА КОНЬЯКА

В статье рассматриваются основные характеристики коньячных изделий и классификация коньяков. Также показаны методы фальсификации коньяка путем хроматографии и спектрометрии.

Коньяк, качество, экспертиза, методы, идентификация, фальсификация.

Крепкие алкогольные напитки: питьевой спирт, водка, ликероводочные изделия, виноградные и плодовые вина и коньяки - содержат достаточно высокий процент этилового спирта, который отрицательно действует на организм человека, особенно нервную систему. Последствиями такого действия является рождение неполноценных детей, изменение психики человека, деградация личности. Однако население недостаточно осведомлено о вреде алкоголя. С целью уменьшения потребления алкогольных напитков ученые совместно с работниками пищевой промышленности разрабатывают новые рецептуры. Водку, бальзам, пунш и другие крепкие алкогольные напитки употребляют в разбавленном (с водой, минеральной водой, чаем, соками) виде, в составе коктейлей невысокой крепости. Спиртовая отрасль в настоящее время модернизируется, особенно в вопросе повышения качества сырья. Вырабатывается этиловый спирт сорта Экстра-люкс, экстра, увеличиваются объемы и повышается качество производимых плодовых вин, создаются технологии алкогольных напитков профилактического лечебного назначения, в основе которых лежит высококачественное экологически чистое растительное сырье. Поиски ученых и практиков также направлены на разработку методов повышения стойкости ликероводочных изделий и вин при транспортировании и длительном хранении. Все эти мероприятия являются залогом формирования рынка алкогольных напитков, в основе которого будут лежать социальные проблемы общества.

Коньяк - крепкий алкогольный напиток, полученный смешиванием коньячного спирта, спиртованной воды, сахарного сиропа. Коньячный спирт получают перегонкой сухих белых виноматериалов при длительной выдержке в дубовых бочках. Все потребительские свойства коньяка формируются на стадии этой выдержки, после розлива в бутылки они не улучшаются. В зависимости от возраста коньячных спиртов коньяки классифицируют на обычные (три, четыре, пять звездочек), марочные (КВ - коньяк выдержанный, КВВК - коньяк выдержанный высшего качества, КС - коньяк старый) и коллекционные (Дойна, Тбилиси, Киев, Праздничный др.). Московский юбилейный (возраст коньячного спирта 25 лет), Порт-Петровский (25 лет) - Российские, Царь Тигран (25 лет) - Армения, Президент (40 лет) - Молдавский. Срок выдержки коньячных спиртов для обычных коньяков - 3 - 5, для марочных - 6 - 12 лет, коллекционные - получают из спиртов для марочных коньяков с дополнительной выдержкой в дубовых бочках или бутах не менее 3 лет. Марочные коньяки должны иметь собственное наименование. Возраст коньячного спирта указывается на кольеретке (дополнительной этикетке). Название "Коньяк" присвоено только коньякам французского происхождения. Коньяки, произведенные в других странах, могут так называться в пределах своего государства, а при экспорте за границу они должны переименовываться в "бренди". Все французские (родина коньяка Франция) и зарубежные коньяки отличаются местом своего происхождения, т. е. областями и районами, где выращивается коньячный виноград. - Коньяк, приготовленный из спиртов до двух лет выдержки, во Франции называют "арманьяк", в маркировке напитка в этом случае срок выдержки не указывается. В соответствии с международными правилами для всех старых коньяков приняты буквенные латинские обозначения. Так, коньяки с 10 - 12-летней выдержкой коньячных спиртов сокращенно маркируют: 12-17 лет - V. S. O. и 20 - 25 лет - V. V. S. P. Эти сокращения расшифровываются следующим образом: V (very) - очень, S (superior) - чрезвычайно, O (old) - старый; P (pale) - светлый, седой как лунь. Среди коньяков СНГ высоко ценятся молдавские. На международной дегустации спиртных напитков в Минске золотых медалей удостоены коньяки "Юбилейный" с 30 и "Суворов" с 40 годами выдержки коньячного спирта.

Готовый коньяк имеет цвет от светло-золотистого до чайного, своеобразный приятный букет, мягкий и вместе с тем жгучий вкус. В зависимости от марки и происхождения коньяк бывает крепостью 40 - 57% об. и сахаристостью 0,7 - 2,5%. Для получения высококачественного коньяка из коньячного спирта, который представляет собой бесцветную жидкость с острым вкусом и запахом ацетальдегида и сивушных масел, его необходимо выдерживать в течение многих лет в дубовых бочках. В процессе такой выдержки коньячный спирт приобретает ароматические и вкусовые достоинства, присущие высококачественному коньяку.

В основу оценки качества коньяка положен субъективный способ дегустации его вкуса и аромата, который в значительной степени зависит от квалификации и опыта эксперта. Недостатки нормативных показателей качества и дороговизна коньячных напитков способствуют появлению сравнительно дешевых подделок различного уровня исполнения: от разбавления пищевого и непищевого этилового спирта с добавлением экстракта чая, жженого сахара и ванилина до фальсификации по маркам и возрасту. Коньяки и бренди содержат значительное количество легколетучих компонентов - сивушных масел, альдегидов, эфиров, летучих кислот, формирующих их букет. Нормируемые отечественными ГОСТами количества примесей составляют 3 г/л метанола для коньяков, 1,2 г/л метанола, 2,4 г/л высших спиртов, 200 мг/л альдегидов, 1 г/л средних эфиров и до 1 г/л

летучих кислот для молодых и выдержанных коньячных спиртов.

При идентификации коньяков и коньячных спиртов на подлинность используют следующие характерные признаки: 1) наличие в них значительной концентрации (15 - 150 мг/л) втор-бутанола. В отличие от них спирты, полученные из других видов пищевого сырья, содержат втор-бутанол в гораздо меньших количествах. Например, содержание втор-бутанола в зерновом спирте-сырце обычно не превышает 5 мг/л; 2) коньячные изделия и используемые при их производстве спирты характеризуют повышенный уровень летучих кислот уксусной (и ацетальдегида), пропионовой и масляной по сравнению с их содержанием в зерновом спирте-сырце. Разбавление коньяка ректификованным спиртом или водно-спиртовой смесью приводит к пропорциональному уменьшению содержания всех компонентов. Содержание этих компонентов можно определить методом газовой хроматографии на полярных неподвижных фазах с применением метода внутреннего стандарта. Однако, следует отметить, что выявление разбавления даже на 20-30% может оказаться сложной задачей, если не иметь исходного коньяка для сравнения.

Использование силоксановых фаз в сочетании с масс-селективным детектором позволяет определить ряд относительно малолетучих соединений, характеризующих состав коньячных изделий. В их число входят высшие карбоновые кислоты и их эфиры, эфиры дикарбоновых кислот, ароматические спирты, соединения фенольной природы. Контакт коньячного спирта с дубовой древесиной приводит к его насыщению веществами фенольной природы, такими как ванилин, этилванилин, ванилиновая кислота, сиреневый альдегид, сиреневая кислота, галловая кислота, эллаговая кислота, феруловая кислота и некоторыми другими полифенолами. Продукцию различных сроков выдержки характеризует соотношение «сиреневый альдегид / ванилин» приблизительно равное 3 ± 1 , пропорция была найдена в ходе анализа образцов коньячных изделий самых разных винодельческих регионов. Ароматизация ванилином с какой-либо целью или добавление дубового экстракта нарушает эту характерную пропорцию и изменяет указанное соотношение на обратное.

Методы идентификации подлинности коньячных изделий требуют наличия таких сложных и дорогостоящих приборов как газовые хроматографы и масс-спектрометры, длительное время определения с применением отгонки, экстракции и других методов разделения, наличия внутренних стандартов, или «стандартных» коньяков каждой анализируемой марки. Выполнение таких анализов возможно в научно-исследовательских институтах или лабораториях. Более экспрессно оценить содержание фенольных и фурановых веществ в коньяках и коньячных спиртах позволяет применение спектрофотометрии УФ и видимого диапазона. Полифенольные соединения имеют максимум поглощения на длине волны 280 нм, тогда как придающие цвет коньяку вещества регистрируют в области 420 нм. Компоненты сахарного колера, добавляемого в коньяк по рецептуре, содержат большое количество фурановых компонентов, которые также имеют максимум поглощения в области 280 нм. В выдержанных коньячных спиртах, не содержащих колер, оптическая плотность-280нм. Результаты определения оптической плотности (в УФ и видимой области) коньяков, молодого коньячного спирта и фальсификатов коньяка приведены в таблице 1. [4]

Таблица 1 Содержание ГХ - МСД маркеров возраста (ванилина и сиреневого альдегида) и оптическая плотность при 280 и 420 нм для коньяков разных производителей

Наименование коньяка, бренди	Ванилин, мг/л	Сиреневый альдегид, мг/л	УФ (280 нм) разбавление 1/100	ВИД (420нм) разбавление 1/10
Армения Коньяк «Арагат» 3 зв.	0,18	0,54	0,30	0,17
«Арагат» 5 зв.	0,40	1,10	0,35	0,21
«Отборный» 6 лет	0,60	2,04	0,53	0,28
«Нояк» 10 лет	2,35	6,85	0,64	0,39
«Васпуракан» 18 лет	2,52	7,60	0,59	0,36
«Васпуракан» 18 лет фальсифицированный	1,38	3,21	0,26	0,14
Молдова «Белый аист», Тирасполь	0,56	1,47	0,22	0,17
«Белый аист» фальсифицир.	0,01	0,07	0,06	-
«Юбилейный» 30 лет, Тирасполь	3,48	10,73	0,539	-
«Суворов» 40 лет, Тирасполь	8,66	17,86	0,517	-
"Bowen" V.S.O.P.	0,48	1,28	0,26	-
"Gaston cle Lagrande" V.S.O.P	0,33	0,97	0,38	-
"Hennessy" X.O.	1,24	4,04		-
"Remy Martin" X.O. special	2,00	6,57	0,392	-
Греция "Metaxa" 5 лет	-	0,44	0,19	-

Так, молодой коньячный спирт и фальсифицированный коньяк «Белый аист» имеют приблизительно равную оптическую плотность при 280 и 420 нм. Невысокая оптическая плотность старого армянского коньяка «Васпуракан» коррелирует с низким содержанием компонентов на FFAP-хроматограмме, что свидетельствует о его разбавлении водно-спиртовым раствором. Разбавление ординарного армянского коньяка «Арагат» на 20% 40-процентным водным спиртом-ректификатом заметно снижает поглощение при 280нм, тогда как добавки дубового экстракта резко увеличивают оптическую плотность в этой области. Добавка 10 мг/л ванилина практически не сказывается на оптическом поглощении.

Таблица 2. Влияние добавок ванилина, спирта ректификата и дубового экстракта на содержание и соотношение маркеров возраста коньяка ванилина и сиреневого альдегида

Наименование коньяка и добавка	Ванилин мг/л	Сиреневый альдегид мг/л	Соотношение сиреневый альдегид/ванилин УФ (280нм) разбав. 1/100
Коньяк «Московский» 3 зв. (Москва)	1,37	0,63	0,46
Бренди "Paul Masson" (США)	4,70	1,29	0,27
Коньяк «Арагат» 5 зв. (Ереван)	0,56	1,69	3,01
«Арагат» 5 зв. +10 мг/л ванилина	9,86	1,57	0,16
Смесь «Арагат» 5 зв./спирт р-р 40%	0,36	1,19	3,30
«Арагат» 5 зв. + 2 % об. дубового экстр.	0,46	1,91	4,15
«Арагат» 5 зв. +5 % об. дубового экстр.	0,49	2,15	4,39
«Арагат» 5 зв. +5 % об. дубового экстр.	0,53	2,52	4,75

В целом, метод УФ-спектрометрии дает сопоставимые данные о содержании таких ароматических альдегидов, как ванилин и сиреневый альдегид, однако в ряде случаев корреляция нарушается, по-видимому, за счет поглощения в указанном диапазоне веществами другой природы. Следует отметить преимущества в определении возраста по индивидуальным «маркерам», например сиреневому альдегиду, поскольку они дают более четкую зависимость от срока выдержки и менее зависимы от влияний со стороны других компонентов коньяков, а также посторонних добавок. Согласно ГОСТ 13741-91 выделяют следующие группы в зависимости от продолжительности и способов выдержки коньячных спиртов: ординарные, марочные и коллекционные.

Наиболее известны четыре фирмы, производящие около 70% всего объема коньяка Франции: «Хэннеси», «Мартель», «Реми Мартен», «Курвуазье».

Практика проведения экспертизы и сертификации показывает, что коньяк относится к группе наиболее часто фальсифицируемых напитков, так как пользуется покупательским спросом и относительно дорого стоит.

Выявить признаки фальсификации можно органолептически, однако рядовой потребитель в состоянии отличить лишь очень грубую подделку, некоторые специальные средства и способы фальсификации может определить только опытный эксперт-дегустатор.

Наиболее полный и достоверный анализ подлинности коньяков проводят с помощью газовой или жидкостной хроматографии, других инструментальных методов анализа, снабженных компьютерными системами и банком данных. Однако для этих целей необходимо иметь дорогостоящее оборудование и высококвалифицированный персонал для его обслуживания.

Необходимо найти более простой, надежный и быстрый метод определения фальсификации коньяков.

Известно, что имеется связь между качеством коньяка и оптической плотностью его разбавленного раствора при длине волны 275-280 нм. Чем выше оптическая плотность, тем лучше качество коньяка. Однако, изучение спектров поглощения различных марок коньяков и веществ, которые чаще всего добавляют при фальсификации коньяков (экстракт чая, жженого сахара, ванилина и др.) показали, что эти вещества также имеют максимумы светопоглощения в диапазоне длин волн 275-285 нм. Поэтому требуется обязательно дополнительный показатель, который бы резко отличался в подлинном коньяке и фальсификате, который можно определить просто и на обычном оборудовании.

В качестве такого показателя предлагается биологическая активность (БА). Определение БА проводили с использованием системы и методики для класса природных полифенольных соединений: никотинамидадениндинуклеотид восстановленный НАД Н₂ -феррицианид калия (K₃Fe(CN)₆) в фосфатном буферном растворе pH 7,5. Биологическую активность рассчитывали по отношению скорости окисления НАД Н / НАД в контрольном опыте и в исследуемых образцах коньяков разбавленных 1/50 при длине волны 325 нм. Скорость окисления определялась по уменьшению оптической плотности растворов (А) через 2 минуты.

Определение БА более 50 образцов коньяков показало полную корреляцию ее со сроком их выдержки, в то же время корреляции по величине оптической плотности растворов коньяков при длине волны 280 нм и сроком их выдержки не наблюдалось. Результаты исследования некоторых наиболее часто употребляемых сортов коньяков представлены в таблице 3. [4]

Таблица 3. Оптическая плотность при 280 нм и биологическая активность коньяков разных марок и производителей

Наименование коньяков	Выдержка по ГОСТу, годы	Оптическая плотность - 280 нм разбав. 1/50	Биологическая активность, условных ед.
1	2	3	4
«Украина»	Коньяк 3 звездочки	3	0,74
«Десна»	4	0,70	100
Разливной 1	-	0,83	90
Разливной 2	-	0,4	50
«Чайка»	6-7	0,90	120
«Аркадия» (фальсификат)	Более 10	0,63	15
«Юбилейный» (фальсификат)	Более 10	0,79	30

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4
«Юбилейный» Шустов	Более 11	0,76	160
«Таврия»	8-9	-	150
«Славутич»	8-10	0,64	146
«Дшпро»	10 и более	0,64	140
«Золотой дюк» (фальсификат)	-	0,73	40
Молдавия «Белый аист»	-	0,69	110
«Белый аист» (фальсификат)	3-5	0,30	15
«Кишинэу» (фальсификат)	10-12	0,65	50
«Праздничный» КС	12 и более	0,63	161
Франция "Mag 1e11" V.S.O.P	10-12	0,65	156
"Hennessy" X.O.	10-17	0,73	170
«Армения УПЧ»	10 и более	-	150

Проведенное спектрофотометрическое исследование качества коньяков по их биологической активности показывает, что спектрофотометрическое измерение может быть одним из основных показателей для характеристики коньяков и определения их фальсификации.

Список литературы:

1. Скурихин, И.М. Химия коньячного производства [Текст]: учебник / М.И. Скурихин. – М.: Пищевая промышленность, 1968. - 383 с.
2. ГОСТ 13741-91. Коньяки. Общие технические условия. [Текст]. – Введ. 01.01.1991. – М.: Изд-во стандартов, 1991.- 5 с.
3. ГОСТ Р 51145 – 98. Спирты коньячные. Технические условия. [Текст]. – Введ. 03.04.1998. – М.: Изд-во стандартов, 1998.- 4 с.
4. Савчук, С.А. Применение хроматографии и спектрометрии для идентификации подлинности спиртных напитков [Текст]/ С.А. Савчук // Обзоры аналитической химии.- 2001.- 15 июня.- С.246-264.
5. Власов, В.Н. Аналитика [Текст]/ В.Власов, Д.С. Марушенков//Общая химия.- 1999.- 10 января.- С. 663
6. Кишковский, З.Н. Технология вина [Текст]: учебник/ З.Н. Кишковский, А.А. Мержаниан. - М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. - 439 с.
7. Поздняковский, В.М. Экспертиза напитков [Текст]: учеб.пос./В.М. Поздняковский.- Новосибирск: ФГУП ИПФ «Новосибирск», – 1999. – 385 с.

Зубовский Дмитрий Константинович

студент 3 курса факультета коммерции

Орловского государственного института экономики и торговли

E-mail: lzronerasta@mail.ru