

5. Зерно. Методы определения количества и качества клейковины: ГОСТ 13586.1-68. – М.: Госстандарт, 1968. – 4 с.
6. Попереля Ф.О. Переваги і недоліки різних методів відмивання клейковини. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <[http://www.apk-inform.com/ru/processing/9926#.UF8Xw7LN\\_E5](http://www.apk-inform.com/ru/processing/9926#.UF8Xw7LN_E5)>.
7. Городній М.М. Прикладна біохімія та управління якістю продукції рослинництва: підручник / М.М. Городній [та ін.]; за ред. М.М. Городнього. – К.: Арістей, 2006. – 484 с.
8. Дискусія щодо ДСТУ 3768:2009 «Пшениця. Технічні умови». Альвеограф, ІДК та інші [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <<http://www.zerno.org.ua>>.

УДК 620.2:663.241

Оносова І.А., канд. екон. наук., доц.,  
Агішев Д.В. (ДонНУЕТ, Донецьк)

## МАРКЕРНИЙ МЕТОД В ІДЕНТИФІКАЦІЇ ВІКУ КОНЬЯКУ

*У статті розглянуто сучасні методи ідентифікації віку коньяків, розраховано та проаналізовано окремі ГХ-МСД-маркери і їх співвідношення, встановлено тенденцію до збільшення концентрації бузкового та ванілінового альдегідів. Вираженої кореляції між вмістом ароматичних альдегідів і віком коньяків не встановлено.*

**Ключові слова:** коньяк, метод, маркери, альдегіди, співвідношення.

**Постановка проблеми та її зв'язок із важливими науковими та практичними завданнями.** Збільшення виробництва коньяку (у 2011 р. ця цифра становить 25 % порівняно з попереднім), на жаль, супроводжується збільшенням обсягів підробки якості аутентичної продукції та появи на ринку коньяків великої кількості фальсифікатів.

Коньяк має складний фізико-хімічний склад. Для отримання високоякісного коньяку коньячний спирт, який являє собою безбарвну рідину з гострим смаком і запахом ацетальдегіду і сивушних масел, необхідно витримувати протягом багатьох років у дубових бочках. У процесі такої витримки коньячний спирт набуває ароматичних і смакових якостей, властивих саме коньяку.

Ідентифікація коньяку передбачає деякі труднощі, тому що асортиментну назву «Коньяк» (Cognac) можна використовувати для маркування лише у випадку, якщо продукт було вироблено в географічній зоні, розташованій на території департаментів Charente, Charente-Maritime, Deux-Sevres, Dordogne, що знаходяться у Франції. Тому більшість коньяків, представлених на споживчому ринку України, не можуть називатися коньяком, а скоріше бренді.

Зважаючи на те, що є велика кількість видів і способів фальсифікації коньяку, серйозна проблема виникає за умови використання методів ідентифікації продукції.

Обираючи як базовий метод ідентифікацію коньяку за хімічним складом, доречно зауважити, що деякі хімічні сполуки, які синтезуються в коньяку, ма-

ють ідентичний хімічний склад, але відмінну хімічну природу (наприклад, лігнін міститься як у коньячному спирті, так і з'являється завдяки витримці у контакті з деревиною дуба) [1].

Тут доцільно навести теоретичний екскурс, який використовується фальсифікаторами: залежно від тривалості та способів витримки коньячних спиртів коньяки класифікують на ординарні, марочні і колекційні, що в остаточному підсумку і визначає вартість коньяку на споживчому ринку. Саме цей факт є причиною одного з найпоширеніших способів фальсифікації – скорочення термінів витримки до року і менше, заміна витриманих марочних коньяків на ординарні.

Сьогодні найбільш відомими й використовуваними, є такі види прискорення процесу витримки: використання збільшеної кількості дубової стружки, додавання опалених дубових стружок, підігрівання коньячних спиртів, додавання хімічних сполук.

Прискорення процесу витримки коньяку може відбуватися за рахунок збільшення кількості дубової стружки. За умови витримки коньяку в дубових бочках до коньячного спирту додається певна кількість опалених дубових стружок, що значно скорочує термін витримки коньяку.

Прискорення процесу витримки коньяку за рахунок підігріву коньячних спиртів спрямоване на скорочення терміну витримки коньяку, адже в разі незначного підігрівання коньячних спиртів хімічні процеси в коньячному спирті прискорюються. В основі цього лежить правило Вант-Гоффа [2], яке констатує, що за умови підвищення температури на кожні  $10^{\circ}$  швидкість реакцій збільшується у 2-4 рази.

Для надання молодому коньяку аромату більш старого додається аміак в невеликих кількостях, а також зафіксовані випадки додавання рому, етанолу, старого коньяку, ефірів і навіть коріння фіалки [3].

Ідентифікація коньяку, у широкому сенсі цього поняття, полягає не тільки у визначенні відповідності багатьох показників якості, але й в правильній обробці отриманих даних. Багато традиційних методів ідентифікації потребують математичної обробки даних і графічного їх відображення (побудова математичних моделей, графіків тощо).

**Метою статті** є показати переваги і недоліки маркерного методу ідентифікації віку коньяку.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Порівнюючи заявлений виробником і реальний вік коньяку та за визнаною відповідністю цих даних, можна робити висновок про якість проведення витримки як важливого технологічного етапу виробництва коньяку і коньячної продукції.

Якість витримки коньяку можна контролювати за такими показниками, як концентрація фенольних сполук, антиоксидантна ємність щодо катіон-радикала ABTS, інтенсивність кольору та за іншими характеристиками.

Загальноприйнятим підходом за умови ідентифікації коньяку є використання загального вмісту фенольних сполук як критерію якості його витримки. Дослідження загального вмісту фенольних сполук здійснюється з використанням реактиву Фоліна-Чокальтеу [4]. У ході дослідження залежності вмісту фенольних речовин, як критеріїв якості витримки, від віку аутентичних коньяків

встановлено тенденцію до збільшення цього параметра: три-, п'ятирічні коньяки достовірно характеризуються більш низьким ( $p < 0,05$ ) значенням вмісту фенольних речовин порівняно з десяти-, дванадцятирічними. Авторами [4] встановлено, що вміст фенольних речовин в автентичних зразках достовірно ( $p < 0,001$ ) перевищує такий у фальсифікованих більше ніж у 2,3 разу.

У практиці визначення віку коньяку відома аналітична схема ідентифікації на основі спектроскопічних методик оцінки його якості за сумарними показниками й електрофоретичного визначення індивідуальних екстрактивних компонентів коньяку. Спочатку аналізують коньяки на наявність «коньячного» піку за умови довжини хвилі 280 нм. У разі відсутності «коньячного» піку зразки не піддають подальшому аналізу та визнають їх невідповідними заявленому найменуванню. Якщо результат є позитивним, то здійснюють кількісне визначення суми флавоноїдів за допомогою спектрофотометричного методу і, використовуючи базу даних, отримують первинну інформацію про підприємство-виробника та термін витримки коньяку. Подальший поглиблений аналіз зразків проводять, визначаючи індивідуальні екстрактивні компоненти коньяку методом капілярного електрофорезу [5].

Поширеним сьогодні методом дослідження якості коньяків є газова хроматографія з мас-селективним детектуванням. Згідно з даними сучасних досліджень, вік коньяків рекомендується встановлювати за індексом віку, співвідношенням бузкового альдегіду і ваніліну, вмістом ефірів вищих кислот.

Найбільш поширеним підходом до ідентифікації віку коньяку є визначення концентрації ароматичних альдегідів (ванілінового, бузкового), які є продуктами гідролізу лігніну та накопичуються в певному співвідношенні в процесі витримки за умови контакту з деревиною дуба, мають вирішальне значення в утворенні букета коньяків і вважається достовірним методом встановлення їх фальсифікації.

За індекс віку прийнята інтенсивність бузкового альдегіду, накопиченого в процесі витримки коньячних спиртів. За даними М.В. Кочетової, О.Г. Ларіонова, Є.В. Ульянової, чим триваліша витримка, тим вище цей показник [6]. Для ординарних коньяків область значень індексу віку від 0 до 1, а для марочних і колекційних – до 9, що відображено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Вміст ГХ-МСД маркерів коньяків різного віку витримки [6; 7]

Марка коньяку	Ванілін, мг/л	Бузковий альдегід, мг/л	Співвідношення «бузковий альдегід/ванілін»
Коньяк «Московский» 3 зірки, Москва	1,37	0,63	0,46
«Отборный» 6 років	0,6	2,04	3,4
«Нояк» 10 років	2,35	6,85	2,9
«Юбилейный» 30 років, Тирасполь	3,48	10,73	3,08
«Суворов» 40 років, Тирасполь	8,66	17,86	2,06

Для визначення існування залежності віку на рисунку 1 графічно подано дані вмісту альдегідів для різного віку витримки.

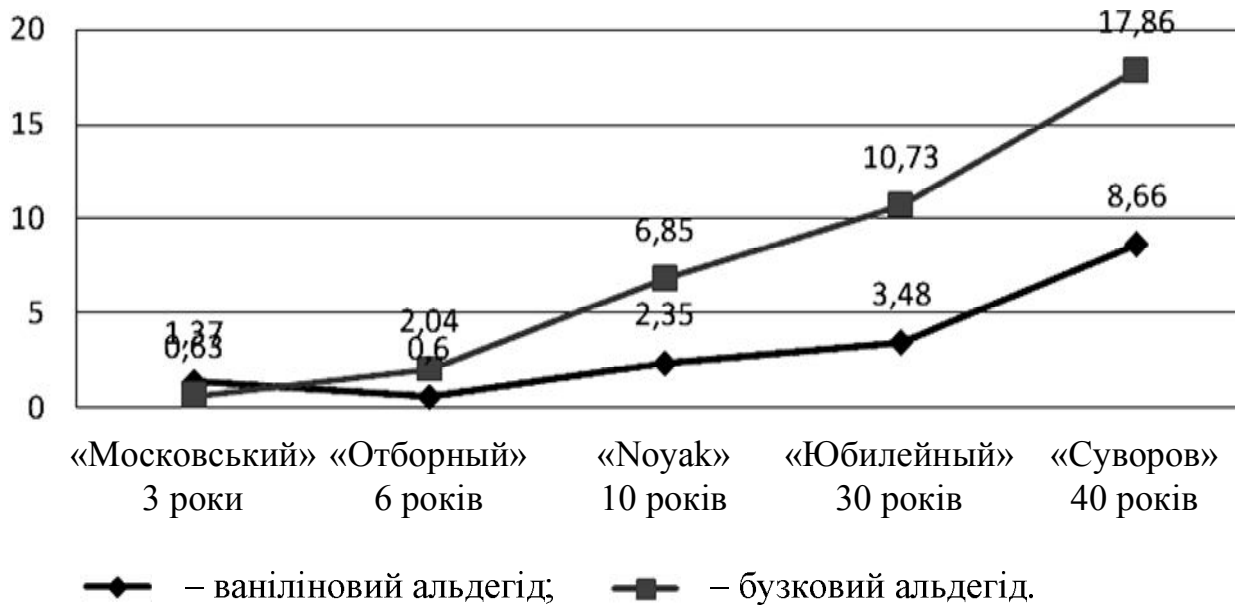


Рисунок 1 – Вміст бузкового і ванілінового альдегідів у зразках коньяку різного віку витримки

За даними дослідження, кількість бузкового альдегіду збільшується з віком коньяку. Так, для коньяку трирічної витримки цей показник становить 0,63; шестирічної – 2,04, сорокарічної – 17,86. При цьому явним є факт, що після 30-40 років витримки кількість бузкового альдегіду є значно більшою, ніж визначено в науковій літературі. Дещо меншим є зростання вмісту ванілінового альдегіду, який збільшується з 1,37 (для трирічної витримки) до 8,66 (для сорокарічної).

Для наочності доречно проаналізувати співвідношення бузкового альдегіду/ваніліну, яке утворюється в процесі гідролізу й окислення екстрагованого з бочок лігніну. Величина цього співвідношення в натуральному коньяку коливається в межах 2-4, тобто значною мірою переважає бузковий альдегід. У всіх досліджених зразках цей показник перебуває у встановлених межах. Винятком був зразок коньяку «Московский» 3 зірочки, де співвідношення бузкового альдегіду/ваніліну становило 0,46, що теоретично може свідчити про можливість використання сучасних «прискорених технологій дозрівання» або фальсифікації дослідженого зразка.

У таблиці 2 наведено дані, що характеризують показники натуральності та віку ординарних коньяків, які реалізуються на ринку України.

Що стосується кількості бузкового альдегіду, то тут є досить значний розбіг значень, а це не дозволяє використовувати цей показник як достовірний маркер віку коньяку.

Однак, за даними російських вчених [4], у п'яти зразків коньяків з десяти співвідношення «бузковий альдегід/ванілін» було менше 2,0, при цьому тільки два зразки були визнані фальсифікатами.

Таблиця 2 – Вміст ГХ-МСД-маркерів віку ординарних коньяків п'ятирічної витримки, що реалізуються на ринку України

Марка коньяку	Ванілін, мг/л	Бузковий альдегід мг/л	Співвідношення «бузковий альдегід/ванілін»
«Жан-Жак»	1,38	1,56	1,130435
«Шабо»	1,53	1,6	1,045752
«Шустов»	0,36	0,47	1,305556
«Коктебель»	1,04	1,43	1,375
«Таврія»	1,76	4,58	2,602273

За даними проведених авторами цієї роботи досліджень, за вищезгаданим показником (співвідношення «бузковий альдегід/ванілін» – 2,6) під параметри натуральності підпадають тільки характеристики коньяку «Таврія». У всіх інших зразках цей показник перебуває в межах 1,04-1,375.

Е.М. Соболев, І.В. Оселедцева запропонували спосіб визначення віку коньяк за співвідношенням «бузковий альдегід+ванілін/коніферіловий альдегід» [6]. Відповідно до запатентованих даних для ординарних коньяків «три зірочки» коефіцієнт відношення повинен бути не менше 1,08, «п'ять зірочок» – не менше 1,16, для коньяків, витриманих «КВ» – не менше 1,18, коньяків «КВВК» – не менше 1,21, коньяків з витримкою більше 10 років – не менше 1,22, понад 15 років – не менше 1,25 [8].

Результати дослідження вмісту ароматичних альдегідів у досліджених зразках коньяків п'ятирічної витримки, що реалізуються на ринку України, наведено в таблиці 3.

Таблиця 3 – Вміст ароматичних альдегідів у досліджених зразках коньяків п'ятирічної витримки, що реалізуються на ринку України

Марка коньяку	Ванілін, мг/л	Бузковий альдегід мг/л	Коніферіловий альдегід, мг/л	Ванілін+бузковий альдегід/коніферіловий альдегід
«Жан-Жак»	1,38	1,56	0,46	6,391304
«Шабо»	1,53	1,6	0,76	4,118421
«Шустов»	0,36	0,47	0,35	2,371429
«Коктебель»	1,04	1,43	0,55	4,490909
«Таврія»	1,76	4,58	1,09	5,816514

Розрахунки вмісту ароматичних альдегідів у досліджених зразках коньяків п'ятирічної витримки показали, що використовуючи запропоновану авторами [8] шкалу оцінки, було визначено, що отримані результати дослідження зразків вітчизняних коньяків п'ятирічної витримки не вписувалися в зазначені межі: у всіх зразках коньяків показник вмісту ароматичних альдегідів має значення значно вище, ніж передбачений для коньяків не менше п'ятирічної витримки.

Проведені дослідження показали, що оцінка віку коньяків на підставі визначення вмісту ароматичних альдегідів за сучасною методикою [8] потребує додаткового поглибленого вивчення та уточнення її використання у такому вигляді, оскільки цей підхід ускладнює можливість ідентифікації віку коньяків.

Тому одним із основних напрямків наших подальших досліджень є пошук методів і способів встановлення віку коньяку, а саме обґрунтування використання маркерів і їх співвідношення для підвищення достовірності результатів.

### Висновки

1. Проведені дослідження показали, що в умовах сучасних технологій традиційно використовувані ГХ-МСД маркери не дозволяють достовірно встановити вік коньяку.

2. У ході дослідження залежності вмісту ароматичних альдегідів від віку автентичних коньяків встановлено тенденцію до збільшення концентрації бузкового альдегіду, однак вираженої кореляції між вмістом ароматичних альдегідів і віком коньяків не встановлено.

3. Кореляції співвідношення між вмістом бузкового альдегіду та ваніліну і віком коньяків не виявлено.

4. Метод визначення віку коньяку за співвідношенням «ванілін / бузковий альдегід / коніферіловий альдегід» не дозволяє ідентифікувати вік коньяку.

**Перспективи подальших досліджень** будуть спрямовані на розробку методів або обґрунтування маркерів, що дозволять підвищити достовірність досліджень щодо встановлення віку коньяку.

### Список літератури

1. Мазанько Е.И. Идентификация происхождения коньяков и бренди методом ГЖХ / Е.И. Мазанько, В.М. Киселев, М.А. Иголинская // Инструментальные методы для исследования живых систем в пищевых производствах: Матер. Всерос. конф. – М.: Кузбассвуиздат-АСИТ, 2009. – С. 92-101.
2. Физическая и коллоидная химия: учебник / Под ред. А.П. Беляева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008. – 704 с.
3. Дубініна А.А. Методи визначення фальсифікації товарів / А.А. Дубініна, І.Ф. Овчиннікова, О.С. Дубініна. – К.: Професіонал, 2010 – 272 с.
4. Зайчик Б.Ц. Разработка перспективных методов контроля качества винодельческой продукции, приготовленной из винных дистиллятов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Б.Ц. Зайчик. – М.: МГУПП, 2011. – 24 с.
5. Гунькин И.Н. Оценка качества коньяков электрофоретическим и спектроскопическим методами: автореферат дис. ... канд. хим. наук / И.Н. Гунькин. – Краснодар: КГУ, 2010. – 23 с.
6. Кочетова М.В. Определение качественного состава коньячных изделий методом ВЭЖХ / М.В. Кочетова, О.Г. Ларионов, Е.В. Ульянова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Вып. 4. – Т.8. – С. 658-667.
7. Зубовский Д.К. Экспертиза качества коньяка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <<http://www.orelgiet.ru/monah/134.z.pdf>>.
8. Пат. № 2147372 G01N33/14. Российская Федерация. Способ определения возраста и натуральности коньяка. Опубл. 10.04.00.