УДК 658.562.4

А.В. Оберенко, В.М. Селезнев

АРОМАТИЗАТОРЫ В СОСТАВЕ КОНЬЯКОВ, ИЗЫМАЕМЫХ ИЗ НЕЗАКОННОГО ОБОРОТА НА ТЕРРИТОРИИ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

A.V. Oberenko, V.M. Seleznev

THE FLAVORS IN THE COMPOSITION OF COGNACS, WITHDRAWN FROM ILLEGAL CIRCULATION ON THE TERRITORY OF KRASNOYARSK REGION

Оберенко А.В. – эксперт ГСЭ ОЭ (дислокация – г. Красноярск) МО Экспертно-криминалистического центра УТ МВД России по СФО, г. Красноярск. E-mail: krasandrew@mail.ru

Селезнев В.М. – ст. преп. каф. судебных экспертиз Красноярского государственного аграрного университета, г. Красноярск. E-mail: svit1017@mail.ru

Oberenko A.V. – Expert, SJE OE (Dislocation – Krasnoyarks) MO Expert Forensic Center AT MIA Russia, SFD, Krasnoyarsk. E-mail: krasandrew@mail.ru

Seleznev V.M. – Senior Lecturer, Chair of Forensic Examinations Krasnoyarsk State Agrarian University, Krasnoyarsk. E-mail: svit1017@mail.ru

В статье приведены результаты исследования качественного состава ароматизаторов, обнаруженных в алкогольной продукции в бутылках, оформленных этикетками «коньяк» различных марок с признаками фальсификации, и немаркированных образцов жидкости, находившихся в обороте как коньяк. Исследование проводилось методами газовой хроматографии с использованием кварцевых капиллярных колонок: HP-FFAP с привитой полярной фазой (полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой) и HP-5MS с привитой неполярной фазой ((5%-фенил)-метилполисилоксан). Детектирование компонентов осуществлялось с использованием пламенно-ионизационого детектора и масс-спектрометрического детектора. Идентификация компонентов проводилась по индексам удерживания на основе калибровки с использованием градуировочной смеси и сравнения масс-спектров с данными библиотеки NIST14. В результате проведённого исследования установлено, что наиболее часто для имитации органолептических характеристик коньячной продукции используются следующие вещества: бензальдегид, бензалкоголь, изоамилол, этилбутират, этиллактат, эвгенол, ванилин, этилванилин, сиреневый альдегид, фенилэтанол, этиловые эфиры декановой (каприновой) и додекановой (лауриновой) кислот, метилантранилат, метилметанантранилат. Указанные ароматизаторы используются для имитации аромата различных компонентов натуральных коньяков, при этом их профиль, то есть соотношение концентраций, не соответствует данным для нефальсифицированной продукции. В большинстве случаев жидкости, содержащие синтетические ароматизаторы, обладали органолептическими показателями, не соответствующими оригинальным алкогольным напиткам, имели ярко выраженные тона ванили – в случае высокого содержания этилванилина или ванилина, миндальной косточки – бензальдегида, фруктовый – этилбутирата и этиллаурата, виноградный – метилантранилата и метилметанантранилата и др. В работе также приведены данные по органолептическим показателям обнаруженных соединений и сфере их использования.

Ключевые слова*: коньяк, фальсифицированная алкогольная продукция, ароматизаторы, газовая хроматография, органолептические показатели.*

The study presents the results of the research on qualitative composition of flavors found in alcoholic beverages in the bottles with 'cognac' labels of various brands, with signs of falsification and the samples of unmarked liquids sold as cognac. The study was carried out by gas chromatography methods with using quartz capillary columns: HP-

FFAP with a grafted polar phase (polyethylene glycol modified with nitro-terephthalic acid) and HP-5MS with a grafted non-polar phase ((5 %-phenyl)-methylpolysiloxane). The components were detected using a flame ionization detector and a mass spectrometric detector. The components were identified by retention indices based on calibration using a calibration mixture and mass spectra compared with mass-spectral library NIST14. As a result of conducted research it was found out that the following substances were most often used to imitate organoleptic characteristics of cognac products: benzaldehyde, benzalkogol, isoamylol, ethyl butyrate, ethyl lactate, eugenol, vanillin, ethylvaniline, syringaldehyde, phenylethanol, ethyl esters of decanoic (capric) and dodecanoic (laurine) acids, methyl anthranilate, methyl methananthranilate. These flavors were used to imitate the aroma of various components of natural cognacs, while their profile, i.e. the ratio of concentrations did not match the data for non-counterfeit products. In most cases, liquids containing synthetic flavors had organoleptic characteristics not matching original alcoholic drinks, had pronounced tones of "vanilla" – in the case of high content of ethyl vanillin or vanillin, "almond seed" – benzaldehyde, "fruit" – ethyl butyrate and ethyl laurate, "grape" – methyl anthranilate and methyl methananthranilate, etc. The paper also presents the data on organoleptic characteristics of detected compounds and the scope of their use.

***Keywords**: cognac, falsified alcohol products, flavors, gas chromatography, organoleptic indicators.*

Введение. В соответствии с определением ГОСТ [1], коньяк – это винодельческий продукт с объемной долей этилового спирта не менее 40,0 %, изготовленный из коньячных дистиллятов, полученных фракционированной дистилляцией (перегонкой) столового виноматериала, произведенного из винограда вида Vitis vinifera, и выдержанных в контакте с древесиной дуба не менее трех лет.

Для производства коньяка применяют следующее сырье: дистилляты коньячные, выдержанные не менее трех лет, по физико-химическим и органолептическим показателям соответствующие нормативным документам, сахар-песок, сахар-рафинад, колер сахарный простой (Е150а), вода питьевая. Использование при производстве коньяка каких-либо компонентов, в том числе ароматизаторов, кроме перечисленных в ГОСТе, не допускается.

В соответствии с данными [2], ранее, 10–12 лет назад, наблюдали использование для производства коньячного спирта окисленного и скисшего натурального виноматериала крайне низкого качества. По органолептической оценке: горечь, жгучесть из-за большого содержания этилацетата и уксусной кислоты. Для получения приемлемых вкусовых свойств подобные образцы разбавляли водно-спиртовой смесью с добавлением колера, сахара и ароматизаторов. В настоящее время натуральных коньячных спиртов любого качества очень мало. Производителям приходится использовать синтетические композиции, в той или иной степени воспроизводящие органолептические показатели коньяка.

На данный момент на территории Красноярского края имеется тенденция распространения грубых подделок коньяка, органолептические свойства которых имитируют аромат коньяка в результате добавления различных искусственных ароматизаторов и их смесей в водный раствор этилового спирта. Сбор фактических данных о химическом составе, распространенности, доступности и свойствах ароматизаторов, используемых для фальсификации алкоголя на определённой территории, имеет значимость с точки зрения формирования общероссийской картины способов подделки алкоголя и принятия соответствующих мер противодействия. Указанные данные также необходимы для планирования разработки и оптимизации экспертных методик, в том числе экспресс-тестов, а также повышения информированности потребителей об органолептических свойствах поддельных алкогольных напитков.

Цель исследования. Сбор первичных данных о химическом составе ароматизаторов, используемых для фальсификации коньяка на территории Красноярского края.

Задачи исследования: идентификация летучих органических соединений, вводимых в состав ароматизаторов, используемых при изготовлении поддельных алкогольных напитков, реализуемых в торговле как коньяк, систематизация полученных данных, оценка распростра-

ненности и доступности используемых ароматизаторов, описание органолептических показателей, формируемых определенными типами ароматизаторов.

Объекты, методы и результаты исследования. Исследования проводились на следующем оборудовании: газовый хроматограф модели Кристалл 5000.2 производства СКБ «Хроматэк» (г. Йошкар-Ола, Россия) с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и масс-спектрометрическим детектором «ISQ» (Thermo Scientific, США). Колонки: 1) кварцевая капиллярная «HP-FFAP», длиной 50 м, внутренний диаметр 0,32 мм, фаза полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой, толщина фазы 0,5 мкм; 2) кварцевая капиллярная HP-5MS, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, фаза – 5% фенил полисилоксан, толщина фазы 0,25 мкм.

Объектами исследования выступали 30 образцов спиртосодержащих жидкостей в бутылках с признаками контрафактности, оформленных этикетками: «Лезгинка» (производитель Кизлярский коньячный завод), коньяк «Казахстан» (производитель ТОО «Шалкар-2000»), коньяк российский трехлетний «Три звездочки» (производитель ООО Ликеро-водочный завод «Кизляр»), коньяк российский трехлетний «Три звездочки» (производитель ООО «КАСПИЙ-ВИНПРОМ»), коньяк армянский «Ара джан» (производитель ООО «Прошянский коньячный завод»), коньяк российский «КВ» (производитель ОАО «Дербентский коньячный комбинат»), российский коньяк пятилетний «Старейшина» (производитель ЗАО «Ставропольский виноконьячный завод»), коньяк российский «Кизляр» категории «Коньяк старый КС» (производитель ГУП «КИЗЛЯРСКИЙ КОНЬЯЧНЫЙ ЗАВОД», коньяк российский четырехлетний «Старая крепость» (производитель ОАО «Дербентский коньячный комбинат»), а также немаркированная алкогольная продукция, обладавшая внешними признаками, сходными с коньяками.

Исследование проводилось в соответствии с методическими рекомендациями [3, 4].

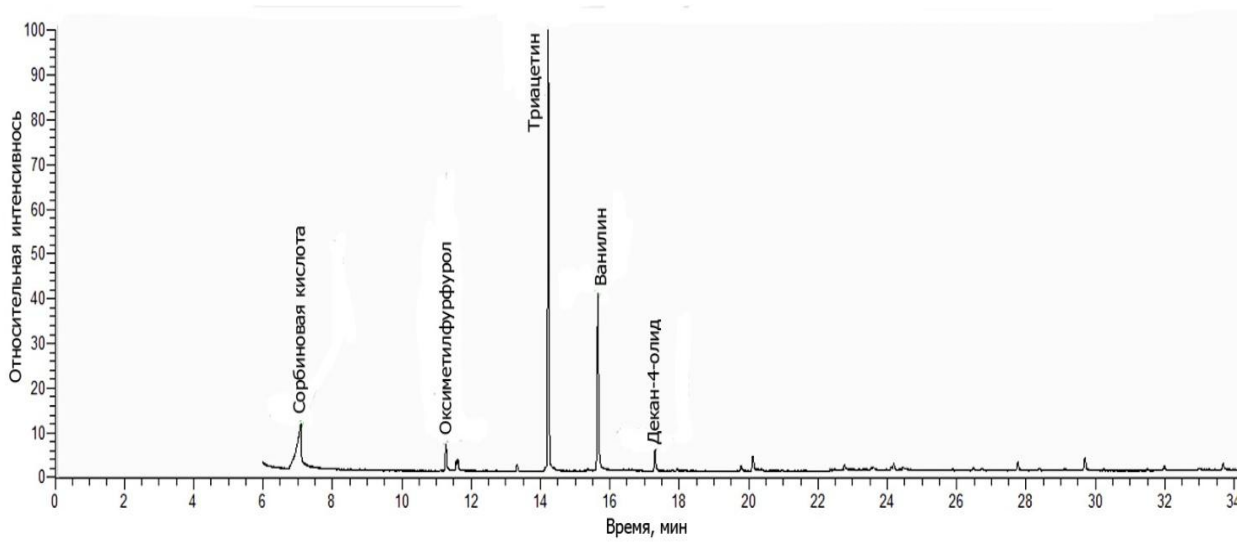
Для полученных хроматограмм рассчитывались индексы удерживания компонентов анализируемых экстрактов и регистрировались масс-спектры. Регистрация масс-спектров компонентов хроматограмм проводилась в режиме по полному ионному току. Полученные масс-спектры сравнивались с библиотечными масс-спектрами библиотеки NIST 14. При использовании ПИД идентификация пиков веществ и количественное определение проводились по заранее построенному градуировочному графику, с использованием аттестованных градуировочных смесей и индивидуальных веществ. Так как в качестве внутреннего стандарта использовался н-пентанол, проводилось исследование жидкости в нативном виде с целью установления качественного состава исследуемой жидкости (обнаружение н-пентанола). Если в результате исследования в жидкости был обнаружен н-пентанол, в дальнейшем при использовании внутреннего стандарта вносилась соответствующая корректировка на исходное количество н-пентанола. Органолептические показатели (запах) вещества приведены в соответствии с данными [5, 6]. Полученные данные приведены в таблице.

Общими признаками представленных поддельных образцов спиртосодержащих жидкостей является более бедный состав по сравнению с оригинальными алкогольными напитками. В большинстве случаев имитация оригинального аромата осуществляется с использованием небольшого числа компонентов. К примеру, на нижеприведенном рисунке представлена хроматограмма образца экстракта спиртосодержащей жидкости, имитирующей коньяк, в которой присутствуют ванилин и декан-4-олид. Кроме того, имеются такие нехарактерные для коньяка вещества, как триацетин, использующийся в качестве растворителя для ароматизаторов, и сорбиновая кислота, играющая роль консерванта. Оксиметилфурфурол является продуктом разложения сахаров (компонент сахарного колера) и может присутствовать в оригинальных коньяках.

Ароматизаторы, обнаруженные в исследованных образцах алкогольной продукции

Вещество	Процент образцов, в которых оно было обнаружено	Органолептические показатели (запах)*	Свойства и область использования
Этилбутират	40	Фруктовый: ананаса, абрикосов, клубники	Применяется для ароматизации кондитерских изделий, безалкогольных напитков и алкогольной продукции (ликеров)
Этиллактат	20	Сладкий, фруктовый, эфирный, масляный, оливковый	Используется в пищевой и парфюмерной промышленности, а также в качестве растворителя для нитроцеллюлозы и ацетата целлюлозы
Изоамилол	63	Сивушного масла	Используется в качестве растворителей жиров, восков и масел, в металлургической промышленности в качестве экстрагента
Бензальдегид	63	Миндальной косточки, вишневый	Используется в пищевых продуктах, косметических средствах, фармацевтических препаратах и мыле
Фенилэтанол	83	Цветочный, розы	Используются в пищевой, и парфюмерной промышленности
Ванилин	73	Ванильный	
Этилванилин	7	Ванильный	
Сиреневый альдегид	20	Сладкий, шоколадный, ореховый, дымный	Применяется в качестве ароматизатора алкогольных напитков
Эвгенол	20	Пряный, гвоздичный	Применяется для составления парфюмерных композиций, как отдушки для табака, в синтезе изоэвгенола. В фармацевтической промышленности. Имеет широкое применение в ортопедической и терапевтической стоматологии. Применяется в качестве материала для изолирующих и лечебных прокладок, оттискного материала, временного пломбировочного материала, а также силера в эндодонтии
Этиловый эфир декановой кислоты	40	Сладкий, фруктовый яблочный, виноградный, коньячный	Разрешен в Европе и США как пищевой ароматизатор
Этиловый эфир додекановой кислоты	40	Восковой, фруктовый, цветочный	
Метилантранилат	7	Сладкий, цветочный, виноградный	Используются как репелленты для птиц. Являются пищевыми и могут использоваться для защиты кукурузы, подсолнечника, риса, фруктов и полей для гольфа. Используются в пищевой и табачной промышленности
Метилметантранилат	7	Сладкий, цитрусовый	

* – запах может восприниматься по-разному в зависимости от концентрации, температуры и наличия других ароматических компонентов.



Хроматограмма (TIC) фальсифицированного коньяка

Выводы. В результате проведённого исследования впервые установлен химический состав ароматизаторов, используемых для фальсификации алкогольного напитка «коньяк» на территории Красноярского края. Применяемые экспертные методики позволяют эффективно устанавливать компонентный состав ароматизаторов, но требуют применения длительной пробоподготовки и дорогостоящего оборудования (хроматомасс-спектрометр). Обнаруженные ароматизаторы являются общедоступными и повсеместно используются в пищевой и парфюмерной промышленности, что облегчает их применение для фальсификации алкогольной продукции. Представляется целесообразной разработка экспресс-тестов для обнаружения наиболее распространенных ароматизаторов, которые позволят оперативно выявлять фальсифицированную алкогольную продукцию и повысят безопасность потребителей.

При использовании ароматизаторов формируется отчетливый запах, который существенно отличается от запаха оригинальных коньячных изделий, что является важным признаком на первоначальном этапе распознания поддельной алкогольной продукции. Таким образом, информирование потребителей алкогольной продукции об органолептических свойствах оригинальных и фальсифицированных алкогольных напитков позволит в значительной мере сократить риск отравления фальсифицированным алкоголем.

Литература

1. ГОСТ 31732-2014. Коньяк. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2015.
2. *Савчук С.А., Чибисова М.В.* Выбор методов и аналитических критериев для определения подлинности и токсикологической безопасности алкогольных и безалкогольных напитков // Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез: мат-лы всерос. конф. (Краснодар 21–27 мая 2017). – Краснодар, 2017. – С. 172.
3. *Савенко В.Г., Дротьев В.М., Скоробогатова Н.Н.* [и др.]. Исследование состава спиртосодержащих жидкостей: сб. методик. – М.: ЭКЦ МВД России, 2013. – 272 с.
4. *Савенко В.Г., Дротьев В.М., Чибисова М.В.* [и др.]. Исследование спиртосодержащих жидкостей инструментальными методами сборник методик. – М.: ЭКЦ МВД России, 2013. – 144 с.
5. *Dravnieks A*. Atlas of odor character profiles. – Baltimore: ASTM, 1992. – 354 p.
6. *Bauer K., Garbe D., Surburg H.* Common fragrance and flavor materials: preparation, properties and uses. – Weinheim: John Wiley & Sons, 2001. – 282 p.

Literatura

1. GOST 31732-2014. Kon'jak. Obshhie tehnicheskie usloviya. – M.: Standartinform, 2015.
2. *Savchuk S.A., Chibisova M.V*. Vybor metodov i analiticheskih kriteriev dlja opredelenija podlinnosti i toksikologicheskoj bezopasnosti alkogol'nyh i bezalkogol'nyh napitkov // Analiticheskaja hromatografija i kapilljarnyj jelektroforez: mat-ly vseros. konf. (Krasnodar 21–27 maja 2017). – Krasnodar, 2017. – S. 172.
3. *Savenko V.G., Drot'ev V.M., Skorobogatova N.N.* [i dr.]. Issledovanie sostava spirtosoderzhashhih zhidkostej: sb. metodik. – M.: JeKC MVD Rossii, 2013. – 272 s.
4. *Savenko V.G., Drot'ev V.M., Chibisova M.V*. [i dr.]. Issledovanie spirtosoderzhashhih zhidkostej instrumental'nymi metodami sbornik metodik. – M.: JeKC MVD Rossii, 2013. – 144 s.
5. *Dravnieks A.* Atlas of odor character profiles. – Baltimore: ASTM, 1992. – 354 p.
6. *Bauer K., Garbe D., Surburg H*. Common fragrance and flavor materials: preparation, properties and uses. – Weinheim: John Wiley & Sons, 2001. – 282 p.