ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭТАНОЛА: АТТЕСТОВАННЫЕ МЕТОДИКИ И НОВЫЕ ПОДХОДЫ

УДК 543.544: 663.51
БАК 02.00.02

Рудаков О.Б., д.х.н., Воронежский государственный технический университет,
rudakov@vgasu.vrn.ru

В обзоре рассмотрены современное состояние и тенденции развития хроматографических методов анализа этанола, произведенного из пищевого сырья, а также невыдержанных дистиллятов и алкогольной продукции с пищевым этанолом – водок и других спиртных напитков из зернового сырья, полученных методом дистилляции. Используемые в настоящее время хроматографические методы, в частности методы газовой и жидкостной хроматографии в tandem с масс-спектрометрией, позволяют надежно охарактеризовать основные микропримеси этанола различного происхождения. При мониторинге технологии брагоректификации, розлива, хранения, распознавании контрафакта, бракованных партий и фальсификации успешно применяют газовую хроматографию с пламенно-ионизационным детектированием, газохроматографический паровфазный анализ, совмещенный с ольфактометрией или химическими сенсорами, пиролитическую и ионную хроматографию, капиллярный электрофорез.

Анализ пищевого этанола и дистиллятов, полученных из пищевого сырья методом спиртового брожения крахмалосодержащего и сахаросодержащего сырья, имеет ряд существенных отличий от анализа пивоваренной и винодельческой продукции из-за разного профиля компонентов и микропримесей, содержащихся в них. Питьевой этанол практически не содержит нелетучих компонентов, характерных для пива и вина (изоприноидов, моно-, ди- и олигосахаридов, органических кислот, полифенолов, гликонов и агликонов антоцианового типа, витаминов, пептидов и др.), но в то же время в нем присутствуют микропримеси летучих компонентов, попавших в конечный продукт из исходного сырья при хранении, транспортировке и др.

Главной задачей аналитического контроля этанола, получаемого из пищевого сырья, дистиллятов и водно-спиртовых растворов, предназначенных для изготовления алкогольных напитков, является установление их безопасности, т.е. идентификация и определение количественного содержания вредных примесей. Другой задачей, важной для потребителя, является распознавание сорта, контрафакта, бракованной и фальсифицированной продукции.

Состав и содержание примесей, присущих пищевому этанолу, зависят от большого количества факторов. Технология производства спирта включает в себя следующие процессы: разваривание крахмалистого сырья водой для разрушения клеточной структуры и растворения крахмала, ферментация, во время которой происходит ферментативное расщепление крахмала, брожение, т.е. ферментативное превращение сахаров в спирт, и брагоректификация на разгонных колоннах. Как правило, микропримеси в спирте являются побочными продуктами ферментативного бро-

жения (альдегиды, сивушные масла, карбоновые кислоты). Часть примесей образуется в результате вторичных реакций при разваривании зернового сырья (альдегиды, метанол, терпеноиды) и брагоректификации (альдегиды, альдоли, ацетали, кетоны, простые и сложные эфиры, фурфурол и другие кислородсодержащие полифункциональные соединения). Загрязнение спирта также может происходить в процессе транспортировки и хранения готовой продукции: в результате взаимодействия этанола с кислородом воздуха могут появиться примеси альдегидов, кетонов, сложных эфиров и полифункциональных соединений, кроме того, некоторые примеси мигрируют из контактирующих со спиртом емкостей. Ряд загрязнителей вносится в этанол с некачественным сырьем, технологическими материалами и водой (азотистые, сернистые вещества, неорганические соли и др.) [1–7].

Содержание наиболее вредных для здоровья человека примесей в спирте (альдегиды, метанол, сивушные масла) строго регламентируется (ГОСТ 5962-2013, ГОСТ 32036-2013). Обычно фальсификаты, в производстве которых использован технический (синтетический или гидролизный) этанол, не соответствуют регулируемым нормативам по основным физико-химическим показателям, определяющим критерии безопасности, хотя в некоторых случаях они также могут удовлетворять требованиям ГОСТ и СанПин для пищевого спирта. Для надежного выявления фальсифицированных спиртных напитков и снижения рисков попадания в торговые сети некачественных и опасных ликероводочных изделий необходимо внедрять в аналитическую практику самые современные методики, позволяющие достоверно определять происхождение этанола. К настоя-

щему времени установлены наиболее характерные микропримеси, присущие качественному этанолу из разного вида пищевого сырья, и примеси, присущие синтетическому и гидролизному спирту, которые используются в фальсификатах, а также существенно снижены пределы их обнаружения.

Помимо показателей безопасности, для алкогольной продукции крайне важны ее дегустационные характеристики, на которые могут влиять даже самые минорные микропримеси. Альдегиды придают алкоголю терпкость, вязкость и жгучесть во вкусе; карбоновые кислоты, азот- и серосодержащие, различные непредельные соединения ухудшают запах, вызывают ощущение горечи, терпкости и длительного неприятного "послевкусия". Удушливые и резкие сивушные тона говорят о наличии в продукции 1-бутанола, изоамилола, изобутанола, присутствие микропримеси 1-пропанола вносит маслянисто-цветочные тона с оттенком запаха эфира, а цветочно-фруктовый запах, несвойственный этанолу, придают сложные эфиры – этилацетат, изоамилацетат, бутилацетат и др.

Ужесточение нормативов по качественному и количественному составу микропримесей, важных для органолептических и физико-химических характеристик пищевого этанола, обуславливает необходимость совершенствования методик и приборной базы для аналитического контроля качества алкогольной продукции.

В 90-х годах прошлого столетия в лабораториях Госсанэпиднадзора разрешалось применять только традиционные гравиметрические, титриметрические и спектрофотометрические методы контроля отдельных и интегральных показателей качества этанола. В то же время международно признанные требования к показателям качества ректификованного этанола заметно превышают нормируемые в РФ (ГОСТ 5962-2013) показатели спирта марок "Экстра", "Люкс", "Альфа". Согласно международным требованиям, содержание микропримесей (кроме метанола) в качественной продукции не должно быть выше чувствительности газового хроматографа (0,1 мг/дм³), и такой уровень обнаружения недостижим классическими методами.

В 1994 год автор этого обзора руководил межрайонной лабораторией Госсанэпиднадзора, разрабатывал и неофициально внедрял в своей лаборатории газохроматографическое определение примесей в водке. В составе импортных водок был обнаружен не применяемый в отечественных водках инвертный сахар (продукт гидролитического разложения сахарозы на смесь глюкозы и фруктозы), который давал по классической методике ложноположительный результат на наличие в продукции запредельного количества альдегидов. Метод газовой-жидкостной хроматографии (ГЖХ) даже с применением насадочных колонок легко снимал про-

блему контроля не только альдегидов, но и метанола и сивушных масел.

В настоящее время старые "качественные методы" сохраняются в аналитической практике [1–4], но постепенно вытесняются современными хроматографическими методами. Широко востребованы и интенсивно развиваются хроматографические методы покомпонентного контроля примесей с применением высокочувствительных способов детектирования компонентов, являющихся маркерами аутентичной, характерной для конкретного растительного сырья, или фальсифицированной (контрафактной) продукции. В большинстве случаев применяют ГЖХ и высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) с разными типами детекторов, а в наиболее сложных вариантах – танделы хроматографических методов (ГЖХ-ГЖХ, ГЖХ-ВЭЖХ и др.) [1, 2].

Газово-жидкостная хроматография с пламенно-ионизационным детектированием (ГЖХ-ПИД). В настоящее время метод капиллярной ГЖХ с ПИД стал рутинным методом контроля качества и безопасности этанола (ГОСТ Р 51698-2000, ГОСТ Р 52363-2005, ГОСТ Р 52473-2005, ГОСТ 31684-2012, ГОСТ 30536-2013, ГОСТ 32039-2013), позволяющим определять до 30 микропримесей. На рис.1 и 2 приведены хроматограммы градуировочных смесей, демон-

Рис.1. Хроматограмма градуировочной смеси для определения содержания летучих органических примесей в этиловом спирте-сырце, ГЖХ-ПИД [30] (условия по ГОСТ 32039-2013): 1 – уксусный альдегид; 2 – ацетон; 3 – этилформиат; 4 – этилацетат; 5 – метанол; 6 – 2-пропанол; 7 – этанол; 8 – изобутилацетат; 9 – 2-бутанол; 10 – 1-пропанол; 11 – кротоновый альдегид; 12 – изобутанол; 13 – изоамилацетат; 14 – 1-бутанол; 15 – изоамилол; 16 – этиллактат; 17 – этилоктаноат; 18 – этилдеcanoат; 19 – этиллаурат; 20 – 2-фенилэтанол

Рис.2. Хроматограмма градуировочной смеси для определения содержания летучих органических кислот в этаноле, ГЖХ-ПИД (условия по ГОСТ 32070-2013): 1 – этиловый спирт; 2 – уксусная кислота; 3 – пропионовая кислота; 4 – изомасляная кислота; 5 – масляная кислота; 6 – изовалериановая кислота; 7 – валериановая кислота

стрирующие возможности аттестованных методик ГЖХ-ПИД. В табл.1 указаны основные загрязнители этанола и хроматографические методики для их определения, рекомендованные действующими в РФ нормативами. В качестве неподвижной фазы для ГЖХ-ПИД чаще

всего используют полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой, нанесенный на внутреннюю поверхность капиллярной колонки (например, HP FFAP), стандартная длина колонки составляет 50 м. Определяемыми этим методом примесями этанола могут быть различные спирты (1-бутанол, 1-гексанол, изобутанол, изопентанол, изопропанол, метанол, 1-пропанол, 1-пентанол, бензиловый спирт, 2-фенилэтанол); альдегиды (ацетальдегид и кротоновый альдегид, бензальдегид, фурфурол); простые и сложные эфиры (диэтиловый эфир, метилацетат, этилацетат, этилпропионат, этилформиат, диэтилфталат); кетоны (ацетон, бутанон); карбоновые кислоты (валериановая, масляная, изомасляная, пропионовая, уксусная и др.). В соответствии с нормативами ПИД должно иметь предел детектирования не более 5×10^{-12} гС/с. Диапазон определяемых концентраций ПИД для метанола равен 0,001–0,05% об., для карбоновых кислот – 0,9–15,0 мг/дм³, для прочих примесей – 0,5–12 мг/дм³; границы относительной погрешности не должны превышать 20%. Несмотря на неоспоримые достоинства метода ГЖХ-ПИД, его нельзя использовать для определения нелетучих органических и неорганических примесей и некоторых микропримесей, отрицательно влияющих на органолептику готовой продукции. Кроме того, при определении азот-, серо-, фосфор-, галогенпроизводных углеводородов предпочтительнее использовать другие универсальные или селективные детекторы [1, 2].

Рис.3. Хроматограмма градуировочной смеси для определения содержания альдегидов, сложных эфиров, компонентов сивушного масла, кетонов, метанола в бражке, ГЖХ-МС (условия по МИ 10-262.43-03) [30]: 1 – уксусный альдегид; 2 – ацетон; 3 – этилформиат; 4 – этилацетат; 5 – метанол; 6 – 2-пропанол; 7 – этанол; 8 – этилпропионат; 9 – диацетил; 10 – 1-пропанол; 11 – изобутиловый спирт; 12 – изоамилацетат; 13 – 1-бутанол; 14 – изоамиловый спирт; 15 – 1-пентанол; 16 – этиллактат; 17 – этилкаприлат; 18 – фурфурол; 19 – 2-фенилэтанол

Таблица 1. Аналитический контроль этанола из пищевого сырья на наличие примесей по нормативной документации РФ

Аналит	Метод контроля	НД РФ
Спирты: 1-бутанол, 2-бутанол, 1-гексанол, изопентанол, 2-метил-1-пропанол, 1-пропанол, 2-пропанол, 1-пентанол Сложные эфиры: метилацетат, этилацетат, изобутилацетат, этилбутират, этиллактат, этиловый эфир Альдегиды: ацетальдегид, кротоновый альдегид, бензальдегид Ароматические спирты: бензиловый спирт, 2-фенилэтанол Кетоны: ацетон, бутанон	ГЖХ-ПВД, ГЖХ-МС	ГОСТ 32039-2013, МИ 10-262.43-03
Метанол	ГЖХ-ПВД	ГОСТ 30536-2013 ГОСТ 32039-2013
1-Пропанол, 2-пропанол, 1-бутанол, 1-пентанол, 2-метил-1-пропанол, изопентанол, метилацетат, этилацетат, ацетальдегид	ГЖХ-ПВД	ГОСТ 30536-2013
Карбоновые кислоты: уксусная, пропионовая, изомасляная, масляная, изовалериановая, валериановая Фурфурол	ГЖХ-ПВД	ГОСТ 32070-2013
Азотистые соединения: аммиак, диметиламин, изоамиламин, изопропаноламин, изобутиламин, кадаверин, метиламин, пропиламин, путресцин, пирролидин, фенилэтиламин, этиламин, этаноламин	КЭ-КМД	ГОСТ 31810-2012

Газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (ГЖХ-МС). Главными задачами в контроле качества алкогольной продукции являются распознавание пищевого и непищевого этанола (полученного синтезом из нефтегазового сырья или кислотным гидролизом непищевого растительного сырья), а также идентификация легальной и фальсифицированной продукции. Однако из-за схожести состава ключевых микропримесей решение этих задач связано с рядом трудностей, которые пытаются преодолеть способами, еще не вошедшими в нормативную базу, такими как параллельное проведение анализа на колонках разной полярности, применение тандемной ГЖХ-ГЖХ [1, 2] и ГЖХ-МС.

Последний метод также используется для анализа этанола на содержание примесей. Например, во ВНИИПБТ (Москва, 2003) была разработана аттестованная методика МИ 10-262.43-03 "Идентификация летучих органических примесей в продуктах и полупродуктах спиртового и ликероводочного производства методом хромато-масс-спектрометрии" [13, 16], которую рекомендуют использовать для выявления неидентифицированных по ГОСТ 30536-2013, ГОСТ 32039-2013, ГОСТ 32070-2013 примесей. Возможности данной методики представлены на рис.3.

Сравнительным недостатком масс-детекторов является на 2–3 порядка меньший линейный динамический

диапазон (10^{-4} – 10^{-5}), чем у ПВД (10^{-7}) [1], что не является проблемой при анализе реальной алкогольной продукции, так как диапазоны концентраций определяемых микропримесей достаточно узки. Благодаря интенсивному совершенствованию приборной базы ГЖХ-МС и увеличению выпуска приборов фирмами-производителями, они стали более доступными для применения в рутинном аналитическом контроле. Однако сдерживающим фактором широкого внедрения ГЖХ-МС и ГЖХ-МС/МС в аналитический контроль этанола остается не только сравнительно высокая стоимость приборов, но и отсутствие регламентирующих ГОСТ и определенный дефицит в России высококвалифицированных аналитиков с опытом работы на приборах ГЖХ-МС.

Следует отметить, что и метод ГЖХ-МС не всегда дает однозначный и достоверный ответ о содержании примесей по параметрам удерживания и данным масс-спектрометрии. Установлено, что со степенью вероятности 30–80% возможны совпадения не только времен удерживания, но и масс-спектров изомерных соединений. В этом случае применение ГЖХ с тандемной масс-спектрометрией (ГЖХ-МС/МС) позволяет избежать ошибок в идентификации примесей и различить образцы этанола, полученного из различного сырья [1, 2, 7]. Хотя в настоящий момент этот метод используется преимуще-

щественно в исследовательских и криминалистических лабораториях, лабораториях органов судебно-медицинской экспертизы, пришло время вводить его в нормативную базу по контролю качества и безопасности этанола. Использование второго детектора, например, ПИД, и систем переключения потоков позволяет применять один прибор как для ГЖХ-МС, так и для ГЖХ-ПИД, что также существенно увеличивает достоверность идентификации микропримесей.

В работах [7, 8] обобщены исследования по изучению микропримесей в этаноле различного происхождения, представлены сведения, касающиеся способов и критериев идентификации пищевого и технического этанола, а также алгоритмы и критерии оценки подлинности и качества коньяка, виски и других алкогольных напитков.

Методом ГЖХ-МС было идентифицировано более 250 органических микропримесей, типичных для этанола различного происхождения. Анализ результатов исследований выявил примеси, характерные для этанола различного генезиса: 1) альдегиды (в пищевом этаноле содержатся насыщенные алифатические альдегиды (бутаналь, гексаналь, пропаналь, метилпропаналь); в синтетическом – ненасыщенные альдегиды (бутеналь, гексадиеналь, пентеналь и этоксипропаналь)); 2) кетоны (ацетон, бутанон, циклопентанон и др.), карбоновые кислоты (валериановая, изомасляная, масляная, пропионовая и др.) и их сложные эфиры (этилацетат, этилбутират, этилвалерат, этилпропионат и др.) характерны только для пищевого спирта; 3) вторичные спирты изомерного строения с четным числом углеродных атомов (2-гексанол, 3-гексанол, 2-метилпентанол и др.), которые характерны для синтетического этанола. В табл.2 приведены типичные примеси, присутствующие в этаноле, произведенном из различного сырья (зернового, виноградного, синтетического).

Газовая хроматография в сочетании с ольфактометрией и мультисенсорными системами. Возможности приведенных выше хроматографических методов не безграничны. Порог ощущений запаха и вкуса многих примесей так низок, что инструментальные методы не всегда позволяют выявить причины ухудшения дегустационных свойств алкоголя. Следовые количества микропримесей, которые ощутимо влияют на органолептические показатели этанола, могут не отличаться по параметрам хроматографического удерживания от сопутствующих примесей и плохо детектироваться. Индивидуальные микрокомпоненты имеют характерные оттенки вкуса и аромата, которые в совместном присутствии проявляют

сильный синергизм, формируют собственные тона, изменяя органолептические признаки образцов продукции. Поскольку для потребителей алкоголя органолептика имеет большое значение, она остается важным показателем качества этилового спирта из пищевого сырья. Гедонистические (наслажденческие) потребности выражаются в том, что качественные напитки потребляются не только из-за эффекта воздействия алкоголя, но и благодаря сенсорным выгодам – вкусу, аромату, чувствам, которые они вызывают. В таком случае органолептическая экспертная оценка является единственным способом, однозначно отличающим высококачественную оригинальную продукцию от ординарной или фальсифицированной.

В помощь дегустатору разработаны приборы, сочетающие газовый хроматограф с пламенно-ионизационным или масс-спектрометрическим детектором и ольфактометром (ГЖХ-ПИД-О, ГЖХ-МС-О) [1, 2, 5, 6]. Этот метод может использоваться для уточнения того, какие летучие вещества отвечают за формирование определенного запаха или постороннего привкуса. Для проведения такого анализа выходной поток из колонки газового хроматографа разделяется между детектором и нюхательным конусом, в который дополнительно подается увлажненный воздух в целях создания благоприятных условий для дегустатора. Метод основан на параллельном ГЖХ-анализе паровой фазы (ПФА) и контроле запаха элюата экспертами. ГЖХ-О успешно зарекомендовала себя в идентификации и контроле качества пива, вина и дистиллированных спиртов [1, 5]. Внедрение этого гибридного метода связано не только с совершенствованием ольфактометров, но и с развитием теории запаха, методологии количественной оценки уровня обонятельных сигналов, внедрением хеометрических приемов обработки многопараметрических результатов анализа. В ряде исследовательских работ описано комбинирование метода ольфактометрии не только с хроматографией, но и с электроэнцефалографией и даже с магнитно-резонансной томографией.

Широкое внедрение ГЖХ-О сдерживается необходимостью наличия нескольких специально подготовленных экспертов, продолжительностью анализа, связанной со сверкой согласованности экспертных оценок и совместной обработкой хроматографических и органолептических результатов, что ведет к высокой итоговой стоимости ГЖХ-О-исследований. Эти исследования востребованы, прежде всего, в производстве элитных алкогольных напитков.

Таблица 2. Некоторые микропримеси, характерные для этанола из различного сырья: 1 – зерно; 2 – виноград, 3 – непищевое сырье [2, 7, 8]

Аналит	Сырье			Аналит	Сырье			Аналит	Сырье		
	1	2	3		1	2	3		1	2	3
Альдегиды				1-Пентанол				Изобутилизовалерат			
Этаналь				2-Пентанол				Бутилацетат			
Пропаналь				3-Пентанол				1-Бутилоктаноат			
Метаналь				3-Метилбутанол-1				Изоамилацетат			
2-Метилпропаналь				2-Метилбутанол-1				Изоамилпропионат			
Бутаналь				Циклопентанол				Изогексилацетат			
3-Метилбутаналь				1-Гексанол				2-Бутилпропионат			
Пентаналь				2-Гексанол				Полифункциональные соединения			
Гексаналь				3-Гексанол				Фурфурол			
Бензальдегид				3-Метилпентанол-2				1,1-Этоксипропан			
3-Этоксипропаналь				1-Гептанол				2-Ацетфуранометанол			
Бутен-2-аль				1-Октанол				Диметоксидиэтилсилан			
2-Метилбутен-2-аль				2-Этилгексанол-1				2-Ацетофурфурол			
Кетоны				1-Нонанол				2-Фуранометанол			
Пропанон				Бензоэтанол				Бензальдиацетат			
Бутанон				4-Этилфенол				Пирослизевая кислота			
Циклопентанон				Эфиры				Пировиноградная кислота			
2-Метил-циклопентанон				Диметилловый				1,1-Этокси-2,2-метилэтан			
3-Метил-циклопентанон				Диэтиловый				1,1-Этоксипентан-1			
Ацетофенон				Диизопропиловый				Салициловая кислота			
2-Метилацетофенон				Диизобутиловый				1,1-Этоксиэтан			
3-Метилацетофенон				Дитретбутиловый				2-Метилпиразин			
2-Метилпентанон-3				Дивторбутиловый				2,5-Диметилпиразин			
3-Этилпентанон-2				Диизоамиловый				Пиррол			
Гексанон-3				Этилформиат				Фенацетин			
Гексанон-2				Этилацетат				3-Цианопиридин			
Гептанон-2				Этилпропионат				3-Пиридинамин			
Октанон-4				Этилизобутират				Тиофан			
Кислоты				Этилбутират				2,3-Бутандиол			
Муравьиная				Этилизовалерат				Ацетол			
Уксусная				Этилвалерат				Бутиролактон			
Пропионовая				Этилкапронат				Глицерин			
Изомасляная				Этилэнантат				Диэтиленгликоль			
Масляная				Этилкаприлат				Диэтилоксалат			
Изовалериановая				Этилпеларгонат				Креозол			
Валериановая				Этилкапринат				Цинеол			
Капроновая				Этиллауринат				Пара-цимол			
Бензойная				Этилмиристат				Пара-ментан			
Фенилуксусная				Этилпальмитат				Лимонен			
Фенилэтиловая				Этилстеарат				Камфен			
Спирты				Этиллактат				Карен			
Метанол				Метилкапронат				Изопропилбензол			
Изопропанол				Фенилэтилацетат				Параксиллол			
2-Метилпропанол-1				Метилбензоат				Триэтоксидиборат			
1-Пропанол				Метилацетат				1,2-Гидроксигександиаль			
1-Бутанол				Пропилпропионат				Фуран			
2-Бутанол				Изобутилацетат				Этилбензол			
2-Метилпропанол-2				Изобутилпропионат				2,4-диметилгептан			

* – есть – нет

В последние годы активно изучаются возможности применения в качественном и количественном анализе алкогольных напитков мультисенсорных систем (МСС) – "электронных носов" и "электронных языков", состоящих из нескольких селективных химических сенсоров с перекрестной чувствительностью [9–17]. МСС являются перспективной инструментальной альтернативой органолептике. В сочетании с газовым хроматографом (по аналогии с ГЖХ-О) системы ГЖХ-МСС могут достаточно эффективно использоваться для мониторинга качества и безопасности пищевого этанола. "Электронные носы" и "электронные языки" все больше внедряются в аналитическую практику, наряду с фундаментальными исследованиями реализуются новые коммерческие разработки [9, 11]. Была продемонстрирована возможность использования химических сенсоров в количественном анализе, контроле качества, а также распознавании и классификации пищевой продукции и алкогольных напитков, также были установлены корреляции между откликом МСС и человеческим восприятием запаха и вкуса.

МСС обладают избирательностью к отдельным соединениям или группам компонентов, анализ образцов осуществляется сравнительной оценкой их интегральных характеристик. Так, Кучменко Т.А. с соавторами для оценки качества и безопасности этанола и ликероводочных напитков апробировали МСС-устройство [13, 14], в котором использован многоканальный анализатор газов "МАГ-8". Суммарный аналитический сигнал в МСС формировался с применением интегрального алгоритма обработки сигналов от 8 сенсоров в виде "визуального отпечатка", размер и форма которого зависят от концентрации и природы примесных компонентов. Было показано, что результаты исследований этанола с использованием МСС и органолептического анализа коррелируют между собой, а хемометрическая обработка экспериментальных данных позволяет выявить отличия в образцах из различного сырья.

В коммерческих мультисенсорных приборах нашли применение сенсоры, основанные на проводимости (металл-оксидные сенсоры, проводящие полимеры), приращении массы (пьезокристаллические весы, измерители поверхностных акустических колебаний), оптоэлектронные сенсоры, основанные на измерении флуоресценции, инфракрасного излучения, и др. [9–11]. Общей чертой МСС являются наличие массива сенсоров и обработка экспериментальных данных хемометрическими методами распознавания образов. МСС можно применять не только для идентификации объектов, но и для многокомпонентного качественного

и количественного анализа [15–17]. Для этих целей используют методы управляемого обучения, например, SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy), линейный дискриминантный анализ, многомерные регрессии и искусственные нейронные сети. Градуировочные зависимости для определения концентраций аналитов получают методами многомерных калибровок. В частности, было описано применение МСС для оценки качества и идентификации российских водок, произведенных из спиртов категорий "Люкс", "Экстра" и "Высшая очистка" [17].

Для повышения селективности отклика, снижения предела обнаружения и времени отклика поверхность сенсоров в МСС модифицируют с помощью специальных соединений, например, полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО), содержащих специфические центры связывания (сайты молекулярного распознавания), комплементарные по размеру, форме, структуре и физико-химическим свойствам различным органическим молекулам [10, 18].

В другой МСС, апробированной в контроле качества водно-спиртовых растворов, был использован метод, основанный на видеоконтроле набухания нескольких полимерных гранул [19, 20]. Поскольку эффекты набухания гранул полимеров в растворах определяются природой взаимодействующих компонентов, температурой и составом системы, гранулы полимеров могут быть использованы как составляющие оптической МСС. Устройство представляет собой термостатируемый контейнер, в который помещаются гранулы различных полимеров, изменения объема которых регистрируются цифровой камерой, установленной на окуляр микроскопа, а результаты анализа интерпретируются с помощью профилеграмм (лепестковых диаграмм). От классической хроматографии метод отличается тем, что в нем используется не колонка с сорбентом, а всего несколько гранул сорбента!

Таким образом, применение МСС как самостоятельных систем, так и в сочетании с газовой хроматографией может считаться перспективным методом идентификации спиртовой продукции [21]. Следует ожидать, что этот перспективный подход если и не заменит полностью органолептические тесты, то будет существенной частью комплексного анализа качества алкогольной продукции, в котором исключена субъективность, присущая органолептическому анализу.

Пиролитическая газовая хроматография (ПГХ). ПГХ – метод исследования, при котором образец подвергают пиролизу, а образовавшиеся летучие продукты анализируют методами газовой хроматографии, при этом исследуемое органическое вещество характери-

Таблица 3. Аналиты в пищевом ректифицированном этаноле, водках и побочных фракциях спиртового производства [1,2] и хроматографические методы их контроля

Аналиты	Методы
Альдегиды, высшие спирты, сложные эфиры, метанол, карбоновые кислоты, кетоны	ГЖХ-ПВД
Высшие спирты, диэтилфталат	ГЖХ-ПВД
Метанол, ацетальдегид, этилацетат, высшие спирты	ГЖХ-ПВД
Этанол, метанол, ацетальдегид, высшие спирты, 2-фенилэтанол, этиллактат, этилоктаноат	ГЖХ-ПВД
Карбоновые кислоты	ГЖХ-ПВД, ПГХ, ИХ-КМД
Альдегиды, сложные эфиры, спирты, диацетил, стирол, метилпиразин, циклопентанол, диметилсульфид, ацетонитрил	ГЖХ-ПВД, ГЖХ-МС
Альдегиды, сложные эфиры, спирты, кетоны, 1,1-диэтоксиэтан, 1,1-диэтокси-пропан, диацетил, 1,1-диэтоксипутан, ацетонин, этиллактат, уксусная кислота, этилдеканат, фенилэтанол, этиленгликоль, диэтилфталат	ГЖХ-ПВД, ГЖХ-МС
Альдегиды, спирты, кетоны, эфиры, полифункциональные, ароматические соединения, азот- и серосодержащие вещества	ГЖХ-МС
Сложные эфиры, оксосоединения	ГЖХ-МС
Ароматические кислородсодержащие соединения: спирты, фталаты, фенолы	ВЭЖХ-УФД, ВЭЖХ-СФД
Моно-, ди-, олигосахариды	ВЭЖХ-РМД, ВЭЖХ-АМД, ГПХ
Диэтилфталат	ГЖХ-ПВД, ГЖХ-МС
Этилдодеканоат, этилтетрадеканоат, этилгексадеканоат, этилгексадеценат, этилолеат, этилстеарат, этиловый линолеат	ГЖХ-МС, ГЖХ-ПВД
Альдегиды	ГЖХ-ЭЗД, ГЖХ-ПВД, ГЖХ-МС
Диметилсульфид, диэтилсульфид, диметилдисульфид, диметилтрисульфид	ГЖХ-ПФД
Альдегиды, диметилкетон	ГЖХ-ЭЗД, ПФА
Литий, натрий, аммоний, калий, кальций, магний, стронций, барий, фториды, хлориды, нитриты, фосфаты, сульфаты, силикаты и др.	ИХ-КМД, КЭ-КМД
Азотистые соединения	КЭ-КМД
Хлориды, нитриты, нитраты, роданиды, сульфаты, оксалаты, формиаты, фториды, фумараты, тартраты, малаты, цитраты, сукцинаты, гликоляты, ацетаты, лактаты, фосфаты, бензоаты; аммоний, калий, кальций, натрий, магний, марганец, стронций, этаноламин, пропиламин, литий, барий	ИХ-КМД, КЭ-КМД
Летучие компоненты, тип и интенсивность запаха	ГЖХ-О, ГЖХ-МСС

зуется по результатам хроматографического анализа летучих компонентов его термической деструкции. ПГХ устанавливает взаимосвязи между составом образующихся продуктов пиролиза и строением (составом) исходного образца. В ПГХ выделенная хроматографическая зона индивидуального компонента дает специфич-

ный спектр продуктов пиролиза, что может быть эффективно использовано при идентификации примесей [2]. Для проведения ПГХ-анализа прибор ГЖХ-ПВД оснащают дополнительным оборудованием – пиролизером. Пиролизеры для ПГХ имеют невысокую стоимость, просты по конструкции и легко устанавливаются на хрома-

Рис.4. ВЭЖХ-РМД. Хроматограмма смеси олигосахаридов (5%-ный водный раствор). Колонка LiChrosorb-NH2, 5 мкм, подвижная фаза: ацетонитрил:вода (60:40), расход 1 мл/мин [24]

тографы. Пробоподготовка в ПГХ также отличается простотой, при анализе не требуются стандарты аналитов. Пирограммы анализируют методом "отпечатков пальцев", сопоставляя анализируемую пирограмму с атласом (базой данных) пирограмм аналитов при соблюдении одинаковых условий пиролиза.

Парофазный газохроматографический анализ (ПФА) основан на сочетании газовой экстракции и газовой хроматографии. Этот метод дает возможность получать химическую информацию о компонентах, содержащихся в газовой фазе, и использовать ее для определения качественного и количественного состава примесей. Поскольку летучие вещества содержатся в небольших количествах, распознавание аналитов по спектру компонентов паровой фазы представляет собой сложную задачу. Однако в практическом применении не требуется исчерпывающего определения покомпонентного состава смеси, достаточно получить лишь такое хроматографическое разделение на компоненты или фракции. Суперпозиция пиков в этих фракциях характерна для продукта и позволяет провести проверку на аутентичность или выявить возможное ухудшение качества либо фальсификацию алкоголя. ПФА хорошо сочетается с ольфактометрией в варианте ГЖХ-О [1, 2, 5].

Другие методы газовой хроматографии. Помимо методов ГЖХ-ПВД и ГЖХ-МС, для определения органических микропримесей в ректифицированном этаноле и водках используют и другие хроматографические методы. Так, содержание альдегидов и кетонов в спирте опреде-

ляют с помощью хроматографа, оснащенного электронозахватным детектором (ГЖХ-ДЭЗ), оценку концентрации серосодержащих соединений – ГЖХ с пламенным фотометрическим детектором (ПФД). В контроле качества спиртовой продукции отмечено применение детектора по теплопроводности (ДТП), атомно-эмиссионного (АЭД) и хемилюминесцентного (ХЛД) детекторов [1, 2]. В ряде случаев они обладают определенными преимуществами, однако по сумме характеристик эти методы уступают ПВД и МС.

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). В условиях ВЭЖХ аналит в колонке не нагревается выше 90–100°C, не переводится в паровую фазу, что дает возможность идентифицировать нелетучие и легкоразлагаемые соединения [1, 2, 23]. Для анализа алкогольной продукции методом ВЭЖХ применяют преимущественно оптические детекторы – ультрафиолетовый (УФД), спектрофотометрический (диодно-матричный) (СФД) и рефрактометрический (РМД) [1, 2, 23].

Эти детекторы имеют более высокую стоимость и меньшую чувствительность по сравнению с детекторами, применяемыми в ГЖХ, поэтому в последнее время ВЭЖХ часто используют в сочетании с ПВД и МС. Уникальные возможности по идентификации нелетучих компонентов в алкогольной продукции представляет ВЭЖХ с tandemным масс-спектрометром (ВЭЖХ-МС/МС) [2]. Однако техническая сложность такого сочетания приводит к высокой стоимости приборов. Так, примерная стоимость прибора ВЭЖХ-МС/МС составляет около 25 млн руб., а типовые жидкостные хроматографы в 2–3 раза более дорогие, чем газовые. Метод ВЭЖХ с УФД или СФД пригоден для контроля примесей с ароматическим кольцом (бензиловый спирт, 2-фенилэтанол, бензальдегид, бензойная кислота, фталаты, фураны, фурфурол) и широко применяется в химическом контроле слабоалкогольных напитков и вина, а также в оценке качества исходного сырья (сусла, бражки) [1, 2], для этого обычно применяют обращенно-фазовый вариант ВЭЖХ с водно-ацетонитрильными (метанольными, буферными) элюентами. Содержание углеводов в алкоголе можно контролировать с помощью РМД, на рис.4 приведена хроматограмма смеси моно-, ди- и олигосахаридов [24]. Для контроля смеси олигосахаридов, полипептидов и белков применима гелепроникающая хроматография (ГПХ) [23, 24].

Ионная хроматография (ИХ). Этим методом контролируют в первую очередь качество воды, входящей в состав дистиллятов и водок. Ионный состав алкогольной продукции зависит и от качества воды, и от места производства продукции и может служить маркером при проверке аутентичности, выявлении произ-

Международная выставка АФИ, производства
и дистрибуции лекарственных средств

11–13 апреля 2018

7 павильон ВК Ленэкспо, Санкт-Петербург, Россия

Лучшее
место для
развития
бизнеса

www.ipheb.ru

150+

экспонентов

54

страны участницы

3,100+

посетителей

Вся производственная цепочка на одной площадке

АФИ и вспомогательные вещества

Готовые лекарственные формы

Оборудование и технологии
для фармпроизводства

Упаковка и доставка лекарственных средств

Оборудование, реактивы и материалы для
оснащения лабораторий

Клинические исследования

IT и услуги для фармпредприятий

Функциональные ингредиенты

БАД и витамины

Нутрикосметика

Здоровое питание

Маркетплейс №1 фармацевтического рынка, здорового питания и рынка БАД

Признанное деловое событие для встречи с ведущими компаниями со всего мира

Узнайте подробности: +7 (812) 303-88-67 | goto@ipheb.ru | www.ipheb.ru

vk.com/ipheb

fb.com/ipheb.ru

Рис.5. Электрофореграмма градуировочной смеси азотистых оснований (ГОСТ31810-2012): 1 – аммиак; 2 – путресцин; 3 – метиламин; 4 – кадаверин; 5 – диметиламин; 6 – Na^+ ; 7 – этиламин; 8 – этаноламин; 9 – пирролидин; 10 – пропиламин; 11 – изопропаноламин; 12 – изобутиламин; 13 – изоамиламин; 14 – фенилэтиламин

водителя. Для анализа содержания катионов и анионов в водке и ликероводочной продукции применяют метод ИХ с кондуктометрическим детектированием (ИХ-КМД) [2, 25, 26], который позволяет детектировать ионы Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , F^- , Cl^- , NO_2^- , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} и др. Изучая состав анионов (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{-2}) методом ИХ-КМД после выпаривания летучих веществ в бесцветных спиртных напитках, таких как водка или белый ром, можно установить, фальсифицирована или нет марка напитка. Авторами [25] было исследовано более 50 образцов водок и ромов и установлено, что сумма солей в пробах колеблется от 0,3 до 150 мг/л (погрешность $\leq 1,6\%$), при этом содержание солей в качественной фирменной продукции мало, а в низкачественных – на 3 порядка выше. Таким образом, определение ионов в ректифицированном пищевом спирте не регламентируется нормативными документами, но ионный состав, зависящий от происхождения сырья, может быть полезен в идентификации продукции.

Капиллярный электрофорез (КЭ). Этот "примкнувший" к хроматографии метод часто упоминается совместно с хроматографическими методами из-за сходной идеологии обработки результатов разделения аналитов и подходов в детектировании смесей. Этим методом на приборе, оснащённом кондуктометрическим детектором (КЭ-КМД), в ректифицированном этаноле из пищевого сырья определяют аммиак, диметиламин, метиламин, кадаверин, изоамиламин, изобутиламин, изопропаноламин, пирролидин, пропиламин, путресцин, фенилэ-

тиламин, этиламин, этаноламин [14]. На рис.5 показана электрофореграмма смеси аммиака и аминов. Азотистые соединения оказывают негативное воздействие на органолептические показатели готовой алкогольной продукции, при этом большинство этих соединений токсичны, и, согласно международным нормативам, их концентрация в пищевом этаноле не должна превышать 1 мг/дм³. В ГОСТ 31810-2012 приводится метод КЭ, основанный на электрофоретическом разделении компонентов в кварцевом капилляре. КЭ применяется также в исследованиях ионного состава водок и воды, используемой для их приготовления (ГОСТ 52930-2008) (рис.6), и может быть альтернативой методу ИХ-КМД при определении катионов и анионов [26–28, 30]. КЭ в сочетании с УФД чувствителен к ароматическим примесям этанола.

К преимуществам КЭ относят высокую эффективность разделения (сотни тысяч теоретических тарелок), недоступную для метода ВЭЖХ и трудно реализуемую методом капиллярной ГЖХ; малый объем анализируемой пробы и буферов (1–2 мл в день), простую и относительно недорогую аппаратуру, экспрессность метода. Недостатками метода КЭ являются: низкая чувствительность определения аналитов при использовании УФД, которая связана с малой длиной оптического пути, равного внутреннему диаметру капилляра, невысокая воспроизводимость по сравнению с методами ГЖХ и ВЭЖХ; требование к растворимости аналитов в воде или водно-органических растворах.

Пробоподготовка образцов этанола. Зачастую образец спирта микрошприцем вводится в инжек-

Рис.6. Электрофореграмма градуировочного раствора катионов, анионов неорганических и органических кислот для анализа водок, водок особых и воды для их приготовления [30]: 1 – хлориды; 2 – нитриты; 3 – нитраты; 4 – роданиды; 5 – сульфаты; 6 – оксалаты (щавелевая кислота); 7 – формиаты (муравьиная кислота); 8 – фториды; 9 – фумараты (фумаровая кислота); 10 – тартраты (винная кислота); 11 – малаты (яблочная кислота); 12 – цитраты (лимонная кислота); 13 – сукцинаты (янтарная кислота); 14 – гликоляты (гликолевая кислота); 15 – ацетаты (уксусная кислота); 16 – лактаты (молочная кислота); 17 – фосфаты; 18 – бензоаты (бензойная кислота); 19 – аммоний; 20 – калий; 21 – кальций; 22 – натрий; 23 – магний; 24 – марганец; 25 – стронций; 26 – этаноламин; 27 – пропиламин; 28 – литий; 29 – барий

тор без какой-либо пробоподготовки. В тех случаях, когда концентрации микропримесей слишком низки для чувствительности детекторов, используют самые разные методы их концентрирования. Чаще всего применяют жидкостно-жидкостную микроэкстракцию, твердофазную микроэкстракцию, метод QuEChERS – комбинированный вариант экстракции, сочетающий жидкостно-жидкостную экстракцию (ЖЖЭ) и дисперсионную твердофазную экстракцию, низкотемпературную микро-ЖЖЭ (liquid-liquid extraction with partition at low temperature, LLE-PLT), а также экстракционное вымораживание [2, 29].

* * * *

В заключение хотелось бы отметить, что в 2018 году научно-техническое сообщество празднует 115-летие открытия метода хроматографии и 145-летие со дня рождения его основателя Михаила Семеновича Цвета. На кенотафе М.С. Цвету, установленном в Воронеже, выведена надпись "Ему дано открыть хроматографию – разъединяющую молекулы и объединяющую людей". Открытие хроматографии признано одним из 100 наиболее значимых открытий XX в. На частном примере хроматографического анализа этанола видно, что метод интенсивно развивается, новое поколение хроматографических при-

боров и новых гибридных подходов в аналитике позволяет решать практически любую задачу, связанную с контролем качества и безопасности продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Handbook of Alcoholic BeVerages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects; ed. A.J. Buglass. John Wiley & Sons, Ltd, 2011. 1204 p.
2. Рудаков О.Б., Никитина С.Ю. Тренды в аналитическом контроле качества питьевого этанола // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21, № 3. С. 180–196.
3. Полягина Г.В. Аналитический контроль производства водок и ликероводочных изделий. М.: ДеЛи принт, 2006. 464 с.
4. Поляков В.А. и др. Инструкция по теххимическому и микробиологическому контролю спиртового производства. М.: ДеЛи принт, 2007. 480 с.
5. Plutowska B., Wardencki W. Application of gas chromatography-olfactometry (GC-O) in analysis and quality assessment of alcoholic beVerages – A reView // Food Chemistry. 2008. V. 107. P. 449–463.
6. Onuki S. et. al. Taking ethanol quality beyond fuel grade: A reView // J. Inst. Brew. 2016. V. 122. P. 588–598.
7. Савчук С.А., Нужный В.П., Рожанец В.В. Химия и токсикология этилового спирта и напитков, изго-

- товленных на его основе. Хроматографический анализ спиртных напитков. М.: Ленанд, 2017. 184 с.
8. **Муратшин А.М., Галкин Е.Г., Нигматуллин А.Т.** Определение происхождения этилового спирта методом хромато-масс-спектрометрии [Электронный ресурс]: http://fromserge.narod.ru/metod_khromato-mass-spektrometrii.pdf (дата обращения 22.12.2017).
9. **Долгополов Н., Яблоков М.** "Электронный нос" – новое направление индустрии безопасности // Мир и безопасность. 2007. №4. [Электронный ресурс]: <http://www.bnti.ru/showart.asp?aid=875&IVI=02.01.01>. (дата обращения 22.12.2017).
10. **Калач А.В., Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф.** Сенсоры в анализе газов и жидкостей. Воронеж: ЛИО, 2011. 240 с.
11. **Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М.** Электронный язык – системы химических сенсоров для анализа водных сред // Российский химический журнал. 2008. Т. 52, № 2. С. 101–110.
12. **Коростелев А.В.** и др. Изучение состава ароматизующих компонентов спирта-виски с помощью сенсорных систем с искусственным интеллектом // Производство спирта и ликероводочных изделий. 2010. № 4. С. 17–20.
13. **Никитина С.Ю.** и др. Применение методики "электронный нос" для оценки качества пищевого этанола // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. № 1. С. 26–35.
14. **Кучменко Т.А.** и др. Пат. 2619261 РФ. Способ определения происхождения пищевого этанола (РФ). №2015149926; заявл. 20.11.2015; опубл. 12.05.2017, Бюл. № 14.
15. **Ragazzo-Sanchez J.A.** et al. Electronic nose discrimination of aroma compounds in alcoholised solutions // Sensors Actuators B. 2006. V. 114. P. 665–673.
16. **Ragazzo-Sanchez J.A.** et al. Identification of different alcoholic beverages // Sensors Actuators B. 2008. V. 134. P. 43–48.
17. **Legin A.** et al. Electronic tongue for quality assessment of ethanol, Vodka and eau-de-Vie // Anal. Chim. Acta. 2005. V. 534. P. 129–135.
18. **Никитина С.Ю., Кривоносова И.А., Зяблов А.Н.** Новая методика определения карбоновых кислот в водно-этанольных растворах пьезокварцевыми сенсорами с молекулярно-импринтированным покрытием // Физическая и коллоидная химия – основа новых технологий и современных методов анализа в химической и пищевой отраслях промышленности. Воронеж, ВГУИТ. 2016. С. 220–224.
19. **Рудакова Л.В.** и др. Анализ водно-спиртовых растворов способом микрофотографической регистрации эффектов набухания полимерных гранул // Производство спирта и ликероводочных изделий. 2012. № 1. С. 24–26.
20. **Рудакова Л.В., Кудухова И.Г., Селеменев В.Ф.** Применение микрофотографического способа регистрации эффектов набухания сорбционно-активных полимерных гранул в анализе биологически активных веществ // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 1. С. 68–74.
21. **Xu M.L., Zhu S.M., Yu Y.** Quality assessment of Chinese liquor with different ages and prediction analysis based on gas chromatography and electronic nose // Scientific reports. 2017. No 7. 6541. DOI:10.1038/s41598-017-06958-7
22. **Sowinski P., Wardencki W., Partyka M.** Development and evaluation of headspace gas chromatography method for the analysis of carbonyl compounds in spirits and Vodkas // Anal. Chim. Acta. 2005. V. 539. P. 17–22.
23. **Рудаков О.Б.** и др. Спутник хроматографа. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: Водолей, 2004. 528 с.
24. **Полянский К.К.** и др. Натуральные и искусственные подсластители. Свойства и экспертиза качества. М.: Дели принт. 2009, 256 с.
25. **Lachenmeier W.D.** et. al. The use of ion chromatography to detect adulteration of Vodka and rum // Eur. Food Res. Technol. 2003. V. 218. P. 105–110.
26. **Абрамова И.М.** и др. Значение ионного состава водок в контроле алкогольной продукции. Производство спирта и ликероводочных изделий. 2013. № 2. С. 20–21.
27. **Шелехова Н.В.** и др. Контроль качества алкогольной продукции и биотехнологических процессов переработки сельскохозяйственного сырья в этиловый спирт с использованием хромато-масс-спектрометрических, газохроматографических и электрофоретических методов анализа // Производство спирта и ликероводочных изделий. 2012. № 3. С. 32–34.
28. **Шелехова Н.В., Поляков В.А., Римарева Л.В.** Капиллярный электрофорез – высокоэффективный аналитический метод исследования состава сложных биологических сред // Пиво и напитки. 2017. № 2. С. 34–38.
29. **Амелин В.Г., Лаврухина О.И.** Обеспечение безопасности пищевых продуктов средствами химического анализа // Ж. аналит. химии. 2017. Т. 72, № 1. С. 3–49.
30. **Шелехова Н.В.** Научно-практические основы комплексной системы контроля и регулирования технологических процессов производства этилового спирта и спиртных напитков. Дисс. д-ра техн. наук. Воронеж. ВГУИТ. 2017. 310 с.

24–26 апреля 2018

Москва, КВЦ «Сокольники»

Представьте
свою продукцию
на единственной
в России выставке
вакуумного
оборудования

Вакуумное
оборудование

Криогенное
оборудование

Оборудование
для нанесения
функциональных
покрытий

ЗАБРОНИРУЙТЕ СТЕНД
vacuumtechexpo.com