

УДК 543.61

## АНАЛИЗ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА СПИРТСОДЕРЖАЩЕЙ ПРОДУКЦИИ

**Шапина Айман Маратовна**

[aiman\\_shapina@mail.ru](mailto:aiman_shapina@mail.ru)

Магистрант 1 курса специальности «Прикладная химия» факультета естественных наук Евразийского Национального Университета им.Л.Н.Гумилева, Нур-Султан, Казахстан  
Научный руководитель – Л.А.Кусепова

**Введение.** Ужесточение требований к органолептическим и физико-химическим показателям алкогольной продукции, недостаточность экспериментальной информации о ее примесном составе, многочисленные фальсификации спиртных напитков с заменой пищевого этанола синтетическим или гидролизным, увеличение объемов нелегального производства настойчиво требуют разработки новых эффективных методов анализа спиртосодержащей продукции. В комплексном аналитическом контроле спиртосодержащих объектов выделяют два основных направления: определение химического состава образцов, оценка его соответствия значениям, отраженным в стандартах, и идентификация фальсифицированных, контрафактных образцов. В настоящем обзоре рассматриваются такие объекты анализа как этиловый спирт, полученный из крахмало- или сахаросодержащего сырья методом спиртового брожения с последующей ректификацией бражки; алкогольная продукция, произведенная с использованием этанола из пищевого сырья, не относящаяся к винным напиткам, включающая водку и водку особую; спиртные напитки, получаемые дистилляцией или ректификацией сброженного зернового или солодового сусла из зерна злаковых культур. За рамками настоящего обзора остался ряд инструментальных методов, применяемых для анализа пива, вина, коньяков и другой цветной алкогольной продукции.

Значительная часть примесных соединений, определяющих качество и безопасность алкогольной продукции, образуется при производстве этанола на стадиях подготовки сырья, брожения, брагоректификации и хранения, когда ряд контаминантов вносится в производственный цикл с сырьем, вспомогательными материалами, греющим паром и технологической водой [1–5]. Когда пищевой этиловый спирт производится, он очищается от некоторых вредных примесей – это такие примеси, как спирты другого типа, летучие (газы) и сухие примеси, сивушные масла. В результате качество чистого пищевого этилового спирта и качество изготовленного с его применением напитка зависят от этой очистки. Всего этиловых спиртов существует три типа – пищевой, технический и синтетический. Все они не токсичны для организма, но в пищу употребляется только пищевой этиловый спирт. Пищевой этиловый спирт делается из различных плодов и фруктов, таких, например, как яблоки или виноград, но чаще всего он изготавливается путем обработки натурального крахмалосодержащего сырья. Такой тип спирта, как технический, является продуктом сульфитно-целлюлозного производства, а

синтетические спирты разных видов делаются из газов, существующих пока что как часть продуктов нефтепереработки, и из природных газов, содержащих этилен. Надо сказать, что хотя было указано, что технические и синтетические этиловые спирты в пищу, не употребляются, но все-таки их пить теоретически можно. Дело в том, что они еще и намного дешевле в производстве, чем пищевой этиловый спирт. И поэтому их нередко используют для производства некачественной, контрафактной спиртосодержащей продукции, то есть, проще говоря, нелегальных спиртных напитков. В отличие от этиловых пищевых, технических и даже синтетических спиртов, также существует ядовитый метиловый спирт, который является по-настоящему токсичным, и который употреблять в пищу строго воспрещено, так как это уже сильнодействующий яд, который вызывает нарушения функций организма и даже смерть.

В настоящее время для оценки химического состава спирта, спиртовых дистиллятов, водок и побочных фракций спиртового производства в лабораториях чаще всего используют органолептический анализ и стандартные методики, основанные на хроматографическом разделении микропримесей, либо химические и фотоколориметрические способы [1]. Выбор подходящего метода детектирования контаминантов обусловлен сложностью состава анализируемой смеси, наличием компонентов, имеющих близкие характеристики, и требованиями к чувствительности определения.

Содержание этилового спирта обычно определяется ареометрическим методом [1].

Для определения состава крепких спиртных напитков чаще всего применяется метод газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД). Анализ этанола, водок, дистиллятов и этанолсодержащих отходов спиртового и ликероводочного производства проводится в соответствии со стандартизованными методиками (ГОСТ 32039-2013, ГОСТ 30536-2013, ГОСТ 31684-2012), позволяющими определить до 30 конгенов – веществ, которые генерируются в ходе технологии получения этанола (альдегиды, простые и сложные эфиры, спирты, карбоновые кислоты и кетоны) [1–3]. Некоторые конгены и контаминанты (загрязнители), отрицательно влияющие на органолептические показатели готовой продукции и вредные для здоровья человека, не выявляются этими способами, что ограничивает применение ГХ-ПИД для мониторинга технологических нарушений и идентификации бракованной и фальсифицированной продукции. В настоящее время продолжаются исследования, направленные на развитие и совершенствование хроматографического анализа алкогольных напитков и выявление маркеров, позволяющих отличать этанол различного происхождения и устанавливать аутентичность оригинальной продукции.

Информативность результатов исследований может быть повышена при комбинировании газохроматографических методик с другими способами физико-химического анализа и новыми разработками в области подготовки проб и детектирования [1–8].

Газовая хроматография с массспектрометрическим детектированием (ГХ-МС) – гибридный способ, основанный на комбинации капиллярной газовой хроматографии и масс-спектрометрии: с помощью ГХ осуществляется разделение смеси на компоненты, а с помощью массспектрометрии – идентификация и определение строения вещества по имеющейся базе данных массспектров, а также количественный анализ. МС-детекторы имеют сравнительно узкий диапазон линейности, поэтому их применяют прежде всего для идентификации. Второй детектор (например, ПИД) и система переключения потоков позволяют эффективно использовать газовый хроматограф – как для идентификации, так и количественного анализа с помощью двух детектирующих устройств. ГХМС применяется для определения состава побочных фракций ректификованного спирта [7], а также для идентификации этанола, получаемого из различного сырья [2–6, 8]. При исследовании этим способом ряда пищевых и синтетических спиртов было идентифицировано более 250 примесных органических

компонентов, типичных для этанола различного генезиса при чувствительности определения порядка 1 мкг/дм<sup>3</sup>.

В данном направлении представляют интерес исследования, предложившие новые способы установления происхождения этанола [4]. Статистический анализ результатов исследований позволил выявить следующие характерные признаки спирта различного генезиса: для образцов пищевого этанола – присутствие насыщенных алифатических альдегидов (пропаналь, метилпропаналь, бутаналь, гексаналь и др.), содержание кетонов (пропанон-2, бутанон-2, циклопентанон и др.), наличие предельных карбоновых кислот (пропионовая, масляная, изомаляновая, валериановая и др.) и их эфиров (этилацетат, этилпропионат, этилбутират, этилвалериат и др.); для образцов синтетического этанола – присутствие таких конгенеров как ненасыщенные альдегиды (бутеналь, пентеналь, гексадиеналь, этоксипропаналь), высшие спирты изомерного строения с четным числом углеродных атомов (2-гексанол, 3-гексанол, 2-метилпентанол и др.). Авторы исследования показали, что для образцов из виноградного сырья характерно наличие в составе фурфурола, замещенных ацеталей, пировиноградной кислоты, а пробы этанола из зернового сырья содержат азот- и серосодержащие соединения, а также алкоксиалкилфенолы, отсутствующие в виноградном спирте.

Анализ органических соединений при помощи ГХ-МС предполагает использование времени удерживания и сравнение масс-спектров неизвестных соединений со справочными данными. При этом идентификация некоторых соединений не может быть однозначной из-за возможного совпадения масс-спектров изомерных соединений. Избежать ошибки можно, используя дополнительную идентификацию по индивидуальным соединениям.

Савчуком С.А. и его соавторами [3] установлены наложения хроматографических пиков, которые способны исказить результаты анализа этанола. Для разделения совместно элюирующихся веществ предложено использовать газовый хроматограф, оснащенный ПИД- и МС-детекторами, с двумя узлами ввода. Повышение достоверности идентификации характерных примесей позволило этим исследователям разработать показатели, являющиеся признаками фальсификации алкогольной продукции: основные признаки синтетического спирта – наличие изобутанола при отсутствии других компонентов сивушного масла (критерий 1-го порядка), метилэтилкетона и третбутанола (критерий 2-го порядка), дополнительные признаки – содержание диэтилового эфира, характерное соотношение изопропанола и метанола (критерий 3-го порядка), содержание 1,1- диэтоксиэтана, диэтилкротанала, ацетона и кротонового альдегида (критерий 4-го порядка). Анализируемый образец спирта идентифицировался как синтетический в том случае, если он имел признаки первого и второго порядка и не менее двух признаков третьего порядка [3].

Газовая хроматография имеет ряд ограничений по контролю содержания нелетучих соединений, характерных для винодельческой продукции (углеводы, антоцианы, витамины, пептиды и др.). Для идентификации и количественного определения этих контаминантов используется высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), которая позволяет проводить анализ при температурах, не превышающих 90 ...100 °С, без доступа воздуха, что дает возможность предотвратить разложение неустойчивых веществ. ВЭЖХ с применением распространенных оптических детекторов – рефрактометрических (РМД), УФ-детекторов и спектрофотометрических детекторов видимого диапазона (СФД); проигрывает по чувствительности газовой хроматографии при более высокой стоимости анализа. Поэтому данный метод практически не применяется в заводских лабораториях для выявления органических микропримесей ректифицированного этанола. Вместе с тем работы, посвященные использованию ВЭЖХ для оценки качества водки, дистиллятов различного генезиса, вина и другой алкогольной продукции, представляют интерес не только для научных, но и для практических целей [1, 2].

Представляют интерес исследования, связанные с применением инфракрасной спектроскопии (ИКС) для оценки качества этанолсодержащих напитков. Однозначно идентифицировать подлинность продукции с помощью данного метода невозможно, он скорее позволяет выявить определенные функциональные группы, содержащиеся в образцах, а не их количество и способ связи друг с другом. Тем не менее, ИКС активно используется за рубежом при разработке методик оценки свойств пищевых продуктов и определения региональной принадлежности вин и других спиртных напитков. В настоящее время широкое применение для анализа пищевых продуктов находит ИК-Фурье-спектроскопия [2]. Это метод оптической спектроскопии, в котором за аналитические сигналы принимают результаты Фурье-преобразования интерферограмм исследуемого излучения образца, зависящих от оптической разности хода двух лучей. К достоинствам ИКС относится экспрессность, информативность, доступность, отсутствие пробоподготовки и то, что данный метод является неразрушающим (анализ ликероводочной продукции может быть осуществлен даже без вскрытия бутылок).

Достаточно перспективный способ идентификации этанола различного генезиса – спектральнолюминесцентный анализ (СЛА) [1, 8], основанный на построении многомерных спектров люминесценции в диапазоне 300–460 нм, при возбуждении – в диапазоне 200–310 нм с шагом 10 нм. Состав люминесцирующих примесных компонентов этанола определяется генезисом сырья и технологией его переработки. Для пищевого этанола из зернового сырья такими примесями являются ароматические аминокислоты белкового происхождения: триптофан, тирозин, фенилаланин; для синтетического и гидролизного этанола – метил и этил-производные бензола, полифенилены (дефинил, стильбен и т.п.), полициклические ароматические углеводороды (антрацен, пирен и др.) и их производные. Спектры люминесценции образцов пищевого и непищевого этанола существенно отличаются, что позволяет не только определить образцы синтетического и гидролизного спиртов, но и выявить фальсификации, полученные разведением пищевого этанола. Люминесцирующие компоненты денатурирующих добавок, применяемых в спиртовой промышленности, также можно определить с помощью СЛА. К достоинствам метода следует отнести: надежность, экспрессность и отсутствие предварительной пробоподготовки.

В последние годы для подтверждения качества продуктов питания, в том числе алкогольных напитков, активно используются методы, позволяющие исследовать изотопы различных элементов. Для выявления генезиса этанола достаточно эффективен метод жидкостинтилляционной спектрометрии (радиоуглеродный метод) (ЖССМ) [2], с высокой точностью определяющий количество изотопа  $^{14}\text{C}$  в образцах этилового спирта, что позволяет безошибочно отличить образец, синтезированный из ископаемых природных материалов, от образца, полученного ферментативным брожением из различных видов растительного сырья. Другой метод, позволяющий определять природу этанола – масс-спектрометрия изотопных отношений (МСИО), оценивающая содержание изотопов углерода ( $^{13}\text{C}$  и  $^{12}\text{C}$ ) либо кислорода ( $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$ ) [2, 9]. Широкое применение находит метод ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), базирующийся на оценке количественного соотношения изотопов водорода и дейтерия D/H ( $^2\text{H}/^1\text{H}$ ) [9]. Настоящие способы входят в перечень стандартов, регламентируемых директивой ЕС для определения подлинности и географического происхождения вин и дистиллятов.

Органолептический (ОА) анализ по праву занимает ведущие позиции в контроле качества алкогольной продукции. Порог восприятия некоторых примесей достаточно низок, поэтому использование инструментальных методов зачастую не выявляет причин снижения дегустационных показателей алкогольсодержащих напитков. Иногда ОА является единственным возможным способом, позволяющим отличить оригинальную продукцию от ординарной, высококачественные напитки от фальсификатов. Органолептический анализ включает определение внешнего вида (прозрачности, наличия посторонних включений), цвета, запаха,

аромата (букета) и вкуса (ГОСТ 33817-2016). Оценка образцов производится либо в описательной форме при использовании общепринятых терминов, либо путем выставления определенного, заранее оговоренного количества баллов каждому показателю качества. Для каждого вида алкогольной продукции приняты ограничительные баллы, ниже которых проба признается недоброкачественной [1].

Развитием органолептического метода является сочетание газовой хроматографии с ольфактометрическим детектированием (ГХ-ОД) [2]. Метод основан на параллельном газохроматографическом анализе паровой фазы и контроле запаха элюата экспертами. В настоящее время многофакторный анализ данных о запахе выявил от 29 до 44 его характеристик, которые может дать группа экспертов [2]. Методом ГХ-ОД контролируют преимущественно элитные виды алкогольных напитков, например, виски и другие дистилляты. К недостаткам органолептического анализа следует отнести его субъективность, поскольку выводы дегустаторов зависят не только от условий работы, но и от их личных качеств и физического состояния. По мнению авторов, электронные системы пока еще далеки от совершенства и не могут полностью заменить органолептические тесты, исключив их из аналитической практики в контроле качества ректификованного спирта, дистиллятов и водок. Обеспечение качества этанола и ликероводочной продукции на его основе требует значительных изменений системы контроля и идентификации. Необходим анализ соответствия существующей нормативно-правовой базы современным требованиям, требуется разработка новых регламентов, гарантирующих безопасность алкогольных напитков, а также обеспечивающих предотвращение действий, вводящих в заблуждение потребителей.

**Выводы:** Проведен анализ нормативных документов и оригинальных статей, посвященных проблемам контроля качества и безопасности алкогольных напитков. Обсуждены особенности, возможности и ограничения применения различных методов анализа. Выделены основные направления комплексного аналитического контроля этанола и этанолсодержащих смесей: определение химического состава продукции, оценка его соответствия значениям, отраженным в стандартах, и идентификация фальсифицированной, контрафактной и бракованной продукции. Показано, что для установления химического состава этанола и алкогольной продукции наиболее эффективным является метод газовой хроматографии с пламенно-ионизационным и масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-ПИД, ГХ-МС). Они позволяют установить наличие и содержание широкого круга органических примесей (альдегидов, спиртов, кетонов, эфиров, непредельных соединений, азотистых и серосодержащих веществ). Обсуждены возможности определения генезиса этанола и этанолсодержащей продукции хроматографическими методами, приведены критерии идентификации. Отмечена высокая эффективность в идентификации спирта различного происхождения метода спектрального люминесцентного анализа, целесообразность использования ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии в качестве дополнительных способов определения подлинности. Подчеркнута необходимость использования органолептического анализа для оценки качества спиртных напитков.

#### Список использованных источников

1. Инструкция по теххимическому и микробиологическому контролю спиртового производства / В. А. Поляков [и др.]. - М.: ДеЛи принт, 2007. – 480 с.
2. Handbook of Alcoholic Beverages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects; ed. A.J. Buglass. John Wiley & Sons, Ltd, 2011. 1204 p.
3. Савчук, С.А. Химия и токсикология этилового спирта и напитков, изготовленных на его основе. Хроматографический анализ спиртных напитков / С.А. Савчук, В.П. Нужный, В.В. Рожанец. – М.: Ленанд, 2017. – 184 с.

4. Муратшин, А.М. Определение происхождения этилового спирта методом хромато-масс-спектрометрии / А.М. Муратшин, Е.Г. Галкин, А.Т. Нигамтуллин. – [Электронный ресурс]: [http:// fromserge.narod.ru/metod\\_khromatomass-spektrometrii.pdf](http://fromserge.narod.ru/metod_khromatomass-spektrometrii.pdf).
5. Шелехова, Н.В. Контроль качества алкогольной продукции и биотехнологических процессов переработки сельскохозяйственного сырья в этиловый спирт с использованием хромато-массспектрометрических, газохроматографических и электрофоретических методов анализа / Н.В. Шелехова [и др.] // Производство спирта и ликероводочных изделий. –2012. – № 3. – С. 32–34.
6. Никитина, С. Ю. Применение хромато-масс-спектрометрии для идентификации микропримесей в побочных фракциях ректификованного спирта из мелассы / С.Ю. Никитина, О.Б. Рудаков, А.М. Григорьев // «Производство спирта и ликероводочных изделий». – 2013. – № 4. – С. 38 – 41.
7. The Analysis of vodka: A Review paper/ Wisniewska P. [et al.] // Food Anal. Methods. 2015. P. 2000–2010.
8. Поляков, В.А. Решение проблемы идентификации этилового спирта различного происхождения в целях совершенствования контроля безопасности и качества ликероводочной продукции / В.А. Поляков, И.М. Абрамова // Техника и технология пищевых производств. – 2012. – № 3. – С. 1–9.
9. Review of the current methods of analytical traceability allowing determination of the origin of foodstuffs/ B. Peres [et al.] // Food Control. – 2008. – V. 18. – P. 228–235.