ISSN 2074-9414 (Print)
ISSN 2313-1748 (Online)

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-4-2406
https://elibrary.ru/FSFSHD

Оригинальная статья
https://fptt.ru

# Определение летучих органических примесей в виски методом газовой хромато-масс-спектрометрии

**Н. В. Шелехова*, Т. М. Шелехова, Л. И. Скворцова, Н. В. Полтавская**

*Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии, Москва, Россия*

*Поступила в редакцию: 21.03.2022*
*Принята после рецензирования: 12.04.2022*
*Принята к публикации: 03.05.2022*

**Н. В. Шелехова: 4953610101@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-7735-2942*
*Т. М. Шелехова: https://orcid.org/0000-0003-3851-4034*
*Л. И. Скворцова: https://orcid.org/0000-0002-0737-0624*
*Н. В. Полтавская: https://orcid.org/0000-0003-1266-523X*

*© Н. В. Шелехова, Т. М. Шелехова, Л. И. Скворцова, Н. В. Полтавская, 2022*

**Аннотация.**
Совершенствование методологии аналитического контроля качества и безопасности спиртных напитков является важной задачей и требует разработки нового подхода, обеспечивающего повышенную достоверность идентификации химического состава сложных многокомпонентных объектов. Наиболее перспективным инструментальным методом для решения обозначенной проблемы является газовая хромато-масс-спектрометрия, что определило цель исследования. Объектами исследования являлись виски отечественного и зарубежного производства, спиртные напитки и 40 % водно-спиртовые модельные растворы. Аналитические исследования проводили на хроматографической системе Маэстро 7820A GC с масс-селективным детектором Agilent Technologies 5975 Series MCD и автоматическим пробоотборником G4513A. Хроматографические разделение осуществляли на капиллярной колонке высокой полярности FFAP. В рамках расширения аналитических возможностей метода газовой хромато-масс-спектрометрии для дифференцированного и высокоточного определения летучих органических примесей виски подобрали параметры хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования. Границы относительной погрешности измерений в диапазоне от 1,0 до 10 мг/дм$^3$ не превышают 25 %, в диапазоне от 10 до 500 мг/дм$^3$ – 18 %. С применением подобранных режимных параметров исследовали состав целевых летучих органических примесей спиртных напитков. Анализ образцов виски различного географического происхождения показал, что наибольшая доля к общей сумме обнаруженных летучих примесей приходится на изоамилол 34,84–58,08 %, уксусную кислоту 17,31–26,76 % и изобутанол 12,50–21,28 %. Доля остальных идентифицированных химических соединений незначительна: изоамилацетат 0,34–0,86 %, 1-бутанол 0,13–0,39 %, 1-пентанол 0,03–0,06 %, этиллактат 0,40–11,20 %, этилкаприлат 0,16–2,74 %, фурфурол 1,40–6,44 %, этилкапринат 0,18–14,60 %, этиллаурат 0,74–2,97 % и 2-фенилэтанол 1,75–2,39 %. Максимальное суммарное содержание летучих органических примесей (2040,30 мг/дм$^3$) обнаружили в яблочном самогоне, минимальное (392,16 мг/дм$^3$) – в невыдержанном ромовом дистилляте.
Был предложен новый экспресс-метод, позволяющий без пробоподготовки и с высокой степенью достоверности дифференцированно определять качественный и количественный состав 12 летучих органических компонентов в виски за 17 мин. Данный способ может быть применен для идентификации и определения массовых концентраций летучих органических примесей в чаче, роме, текиле, бренди, самогоне и выдержанных и невыдержанных ромовых и зерновых дистиллятах.

**Ключевые слова.** Спиртные напитки, газовая хромато-масс-спектрометрия, идентификация, качество, безопасность, летучие органические примеси

**Финансирование.** Исследования проведены за счет средств субсидии на выполнение государственного задания (тема № 041020220006).

**Для цитирования:** Определение летучих органических примесей в виски методом газовой хромато-масс-спектрометрии / Н. В. Шелехова [и др.] // Техника и технология пищевых производств. 2022. Т. 52. № 4. С. 787–796. https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-4-2406

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-4-2406
https://elibrary.ru/FSFSHD

Original article
Available online at https://fptt.ru/en

# Gas Chromatography-Mass Spectrometry of Volatile Organic Impurities in Whiskey

**Nataliya V. Shelekhova*, Tamara M. Shelekhova, Liubov I. Skvortsova, Natalya V. Poltavskaya**

*All-Russian Scientific Research Institute of Food Biotechnology, Moscow, Russia*

*Received: 21.03.2022*
*Revised: 12.04.2022*
*Accepted: 03.05.2022*

**Nataliya V. Shelekhova: 4953610101@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-7735-2942*
*Tamara M. Shelekhova: https://orcid.org/0000-0003-3851-4034*
*Liubov I. Skvortsova: https://orcid.org/0000-0002-0737-0624*
*Natalya V. Poltavskaya: https://orcid.org/0000-0003-1266-523X*

*© N.V. Shelekhova, T.M. Shelekhova, L.I. Skvortsova, N.V. Poltavskaya, 2022*

**Abstract.**
Alcoholic beverages are complex multicomponent objects. Their quality and safety control is a serious analytical task that requires new, more accurate instrumental methods, e.g., chromatography-mass spectrometry.
The research involved domestic and foreign whiskey, other alcoholic beverages, and 40% water-alcohol model solutions. The analytical studies were carried out on a Maestro 7820A gas chromatograph GC with an Agilent Technologies 5975 Series MCD mass selective detector, a G4513A autosampler, and a high polarity FFAP capillary column.
The research revealed the optimal parameters of chromatographic separation and mass spectrometric detection. The relative measurement error remained below 25% in the range of 1.0–10 mg/dm$^3$ and 18% in the range of 10–500 mg/dm$^3$. These modes were used to study the composition of the volatile organic impurities. The largest proportion of the total volatile impurities was 34.84–58.08% isoamylol, 17.31–26.76% acetic acid, and 12.50–21.28% isobutanol. Other chemical compounds were not so abundant: 0.34–0.86% isoamyl acetate, 0.13–0.39% 1-butanol, 0.03–0.06% 1-pentanol, 0.40–11.20% ethyl lactate, 0.16–2.74% ethyl caprylate, 1.40–6.44% furfural, 0.18–14.60% ethyl caprate, 0.74–2.97% ethyl laurate, and 1.75–2.39% 2-phenylethanol. The maximal total content of volatile organic impurities was 2040.30 mg/dm$^3$: it was registered in apple samogon. The minimal total content of volatile organic impurities was 392.16 mg/dm$^3$ in the unaged rum distillate sample.
The new method proved highly accurate in determining the qualitative and quantitative composition of twelve volatile consumable components in whiskey. The procedure took 17 min; it can be applied to mass concentrations of volatile impurities in such alcoholic beverages as grape-brandy, rum, tequila, brandy, samogon, rum, and various distillates.

**Keywords.** Alcoholic beverages, gas chromatography-mass spectrometry, identification, quality, safety, volatile organic impurities

**Funding.** The research was part of a state task, topic No. 041020220006.

**For citation:** Shelekhova NV, Shelekhova TM, Skvortsova LI, Poltavskaya NV. Gas Chromatography-Mass Spectrometry of Volatile Organic Impurities in Whiskey. Food Processing: Techniques and Technology. 2022;52(4):787–796. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-4-2406

## Введение

Виски – алкогольный напиток, получаемый из зерновых дистиллятов с последующей выдержкой в дубовых бочках. Контроль качества виски в РФ является обязательным: продукт должен соответствовать требованиям ГОСТ 33281-2015. В последние годы ассортимент виски расширился, в результате чего появилось большое количество фальсификаций. Поэтому совершенствование методологии аналитического контроля спиртных напитков требует разработки нового подхода, обеспечивающего не только расширение перечня нормируемых показателей, но и повышенную достоверность идентификации [1, 2].

В ходе биотехнологических процессов биокаталитической и биосинтетической трансформации полимеров исходного сырья в этанол, кроме целевого продукта – этилового спирта, образуются

побочные продукты метаболизма дрожжей: высшие спирты, эфиры, кислоты, альдегиды и другие химические соединения [3–5]. В связи с этим важное место в изучении закономерностей биотехнологических процессов бродильных производств занимают исследования, направленные на изучение обмена веществ дрожжей и факторов, оказывающих влияние на образование побочных метаболитов [6, 7]. В технологии дистиллированных напитков исследованиям в данном направлении отводится большая роль [8–11]. Поэтому для повышения информативности исследований особое внимание необходимо уделять разработке новых высокоточных инструментальных методик определения химического состава спиртных дистиллированных напитков и созданию новых цифровых технологий интеллектуальной обработки результатов измерений [12, 13].

Для исследования пищевой продукции широко применяются методы капиллярного электрофореза, газовой хроматографии и газовой хромато-масс-спектрометрии [14–16]. Среди методов, положительно зарекомендовавших себя для идентификации и количественного определения химического состава многокомпонентных сложных смесей, необходимо выделить метод газовой хромато-масс-спектрометрии. Данный метод сочетает газовую хроматографию и масс-спектрометрию и позволяет проводить селективный анализ химических соединений [17, 18]. Масс-селективный детектор может рассматриваться как разновидность ионизационного детектора [19–21]. Качественный анализ в масс-спектрометрии обеспечивает идентификацию аналитов по соотношению массы к заряду их отдельных ионов и масс-спектрам в целом. Масс-спектрометрия признана «золотым стандартом» в криминалистике для решения экспертных задач в области судебно-медицинской идентификации психотропных веществ и в судебной токсикологии для поиска наркотиков в биологических образцах подозреваемых. Метод газовой хромато-масс-спектрометрии при скрининге различных объектов является надежным способом идентификации.

Создание новых подходов к идентификации алкогольной продукции, позволяющих исключить ложноположительные результаты первичного исследования, является актуальной, важной и своевременной аналитической задачей. Для решения поставленной задачи наиболее перспективен метод газовой хромато-масс-спектрометрии, который может быть применен в качестве референтного метода анализа при определении летучих компонентов в составе спиртных напитков.

Цель исследования – разработка нового способа селективной и высокоточной идентификации и определения массовых концентраций летучих химических соединений спиртных напитков.

**Объекты и методы исследования**

Объектами исследования выступили образцы виски отечественного и зарубежного производства, а также чача, ром, текила, бренди, самогон и выдержанные и невыдержанные ромовые и зерновые дистилляты. Также к объектам относятся модельные растворы, содержащие изобутанол, изоамилол, изоамилацетат, уксусную кислоту, фурфурол, этиллактат, этилкаприлат, этилкапринат, этиллаурат, 1-бутанол, 1-пентанол и 2-фенилэтанол с объемной долей веществ 0,01 %. В качестве растворителя использовали 40 % водно-спиртовой раствор. Образцы анализировали в двух повторностях.

Исследование проводили методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием в режиме ионизации электронным ударом. Масс-спектрометрический детектор калибровали с применением перфтортрибутиламина в соответствии с рекомендацией производителя оборудования. Идентификацию аналитов проводили на основании сравнения полученных и библиотечных масс-спектрометрических данных библиотеки NIST 11.

Исследование выполняли на хроматографической системе Маэстро 7820A GC (Россия, США), укомплектованной масс-селективным детектором Agilent Technologies 5975 Series MCD (США) и автоматическим пробоотборником G4513A. Хроматографическое разделение проводили на капиллярной колонке высокой полярности FFAP (США) с неподвижной фазой полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой, с рабочим диапазоном температур от 60 до 240/250 °C. В качестве подвижной фазы использовали инертный газ гелий (He) высокой степени очистки 99,9 %. Для регистрации и обработки аналитических сигналов применяли специализированное программное обеспечение, входящее в комплект рабочей станции.

**Результаты и их обсуждение**

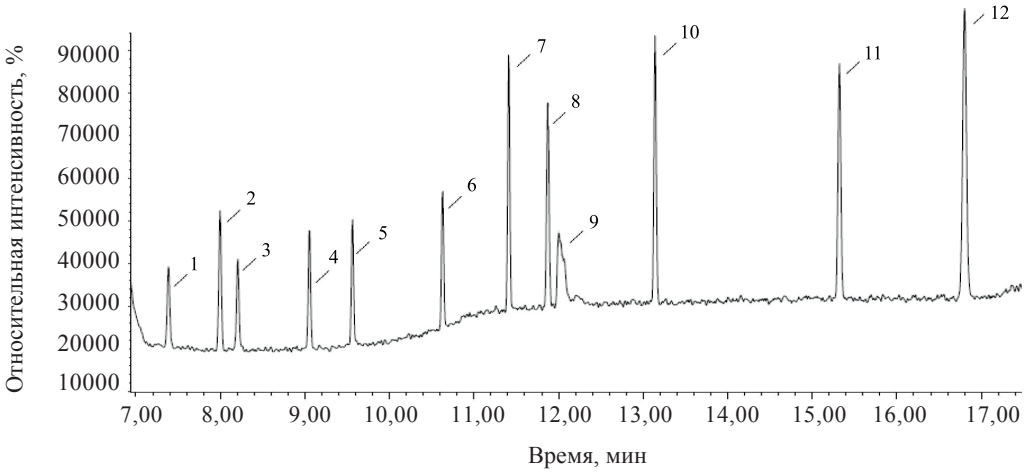
По результатам первого этапа исследования, посвященного анализу научной литературы, сформулирована и обоснована аналитическая задача, методы и средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы, установлен порядок идентификации летучих веществ в виски, выбраны целевые аналиты. При выборе целевых аналитов предпочтение отдавалось наиболее характерным для спиртных дистиллированных напитков, которые могут быть использованы в качестве маркеров подлинности. По результатам теоретических исследований сформирован список веществ, подлежащих идентификации методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием.

Следующий этап исследования посвящен выбору условий хроматографирования. В ходе исследования составлены модельные растворы, содержащие изобутанол, изоамилацетат, 1-бутанол, изоамилол,

1-пентанол, этиллактат, этилкаприлат, фурфурол, уксусную кислоту, этилкапринат, этиллаурат и 2-фенилэтанол с объемной долей веществ 0,01 %.

В поисках оптимальных условий целевого анализа летучих органических примесей варьировали температуру узла ввода в пределах 110–220 °С, подачу газа через колонку в диапазоне от 0,7 до 1,0 мл/мин, температурные установки интерфейса 150–250 °С, объем анализируемой пробы в диапазоне 0,1–0,5 мкл и другие параметры. На этапе подбора режимов термостатирования варьировали начальную температуру от 60 до 240 °С, скорость нагрева от 5 до 50 °С/мин и количество этапов программы от 1 до 4. Для выбора условий регистрации хроматограмм изучали масс-спектры целевых компонентов. Варьировали параметры режима сбора данных в диапазоне 10–600 а.е.м и параметры режима электронного удара в диапазоне 60–85 эВ. Наиболее подходящие параметры подбирали таким образом, чтобы добиться максимального разрешения пиков и интенсивности сигнала.

Экспериментально установлено, что оптимальными режимами работы газового хроматографа и масс-селективного детектора для идентификации целевых летучих органических примесей являются: гелий в качестве подвижной фазы, скорость пропускания через колонку 0,8 мл/мин, инжектор 150 °С, термостат 100 °С, ожидание в течении 1 мин, подъем




1 – изобутанол; 2 – изоамилацетат; 3 – 1-бутанол; 4 – изоамилол; 5 – 1-пентанол; 6 – этиллактат; 7 – этилкаприлат; 8 – фурфурол; 9 – уксусная кислота; 10 – этилкапринат; 11 – этиллаурат; 12 – 2-фенилэтанол

Рисунок 1. Хроматограмма модельного раствора

Figure 1. Chromatogram of the model solution

Таблица 1. Перечень идентифицированных компонентов

Table 1. Components identified

| № | Время удерживания, мин | Идентифицированный компонент | Молекулярная формула | Совпадение экспериментального и библиотечного масс-спектров, % | Регистрационный номер CAS |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 7,514 | Изобутанол | $C_4H_{10}O$ | 78,4 | 78-83-1 |
| 2 | 8,031 | Изоамилацетат | $C_7H_{14}O_2$ | 69,3 | 29732-50-1 |
| 3 | 8,123 | 1-бутанол | $C_4H_{10}O$ | 98,5 | 71-36-3 |
| 4 | 9,120 | Изоамилол | $C_5H_{12}O$ | 74,1 | 123-51-3 |
| 5 | 9,684 | 1-пентанол | $C_5H_{12}O$ | 82,7 | 71-41-0 |
| 6 | 10,825 | Этиллактат | $C_5H_{10}O_3$ | 64,9 | 97-64-3 |
| 7 | 11,593 | Этилкаприлат | $C_{10}H_{20}O_2$ | 71,8 | 106-32-1 |
| 8 | 11,991 | Фурфурол | $C_5H_4O_2$ | 85,6 | 64-19-7 |
| 9 | 12,108 | Уксусная кислота | $C_2H_4O_2$ | 70,0 | 98-01-1 |
| 10 | 13,187 | Этилкапринат | $C_{12}H_{24}O_2$ | 66,2 | 110-38-3 |
| 11 | 15,331 | Этиллаурат | $C_{14}H_{28}O_2$ | 89,9 | 106-33-2 |
| 12 | 16,829 | 2-фенилэтанол | $C_8H_{10}O$ | 92,3 | 60-12-8 |

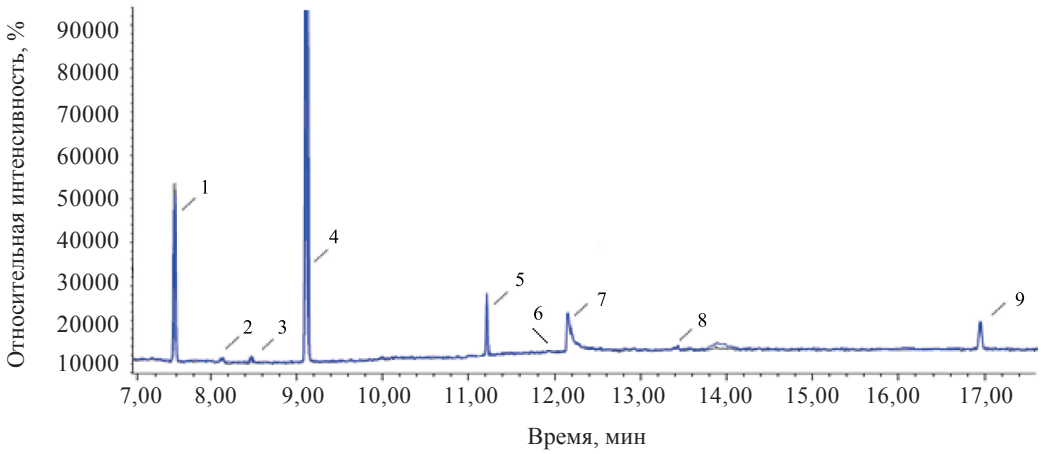
15 °С/мин до 220 °С, температура трансферной линии 180 °С, температура ионного источника 180 °С, электронный удар 70 эВ, сбор данных в режиме полного сканирования m/z 20–500 а.е.м., электронный умножитель $3\times10^5$, объем инжекции 0,2 мкл, деление потока 1:20, задержка на выход растворителя 7 мин. Общее время цикла составляет 17 мин. Хроматограмма модельного раствора в подобранных условиях представлена на рисунке 1.

Использование режима ионизации электронным ударом дало возможность получить богатые фрагментами масс-спектры, позволяющие провести надежную идентификацию аналитов. Вещество считали идентифицированным при условии, если значение величины совпадения масс-спектров с данными библиотеки NIST 11 для первого кандидата в списке идентификации составляло не менее 65 %. В ходе экспериментальных исследований на модельных растворах определены порядок выхода и время удерживания целевых компонентов (табл. 1).

При анализе сложных многокомпонентных сред воздействие некоторых компонентов матрицы пробы может негативно сказываться на селективности определения и достоверности идентификации. В ходе эксперимента по изучению влияния матрицы на качественное и количественное определение целевых аналитов проведены серии анализов, состоящих из 10 последовательных вводов каждого исследуемого образца спиртных напитков. Анализ полученных хроматограмм показал, что матрица пробы не препятствует хроматографическому разделению и идентификации целевых аналитов, нулевая линия стабильна, дрейф времени удерживания, вызванный повторными вводами анализируемых проб, отсутствует, формы и площади пиков сохраняются на протяжении всего периода испытания. Совмещенные хроматограммы 1-го и 10-го вводов образца виски представлены на рисунке 2.

Экспериментально подтверждено, что площади пиков на масс-хроматограммах позволяют проводить не только достоверную дифференцированную идентификацию, но и определение массовой концентрации для каждого компонента. В целях установления линейной зависимости использовали приготовленные растворы с концентрациями веществ 1, 10 и 500 мг/дм$^3$. Оценили высоту и площадь хроматографических пиков с использованием программного обеспечения, входящего в состав хроматографической системы. С применением метода наименьших квадратов создали градуировочные графики. Установлено, что коэффициент корреляции ($R^2$) составлял не менее чем 0,98. Чем ближе значение $R^2$ к 1, тем выше корреляционная зависимость. Полученные в ходе настоящего эксперимента уравнения зависимости площади хроматографического пика от концентрации вещества характеризуются линейностью во всем диапазоне концентраций: от 1,0 до 500 мг/дм$^3$. В качестве иллюстрации на рисунке 3 представлен график градуировочной зависимости для изоамилола.

В ходе работ рассчитали метрологические характеристики. Установлено, что границы относительной погрешности результатов измерений массовых концентраций летучих органических примесей в диапазоне от 1,0 до 10 мг/дм$^3$ составляют не более 25 %, в диапазоне от 10 до 500 мг/дм$^3$ – 18 %. Экспериментально подтверждено, что предложенный подход может быть использован для определения массовых концентраций летучих органических примесей в виски.




1 – изобутанол; 2 – изоамилацетат; 3 – 1-бутанол; 4 – изоамилол; 5 – этилкаприлат; 6 – фурфурол; 7 – уксусная кислота; 8 – этилкапринат; 9 – 2-фенилэтанол

Рисунок 2. Совмещенные хроматограммы 1-го и 10-го вводов образца виски

Figure 2. Combined chromatograms of injections 1 and 10: whiskey sample

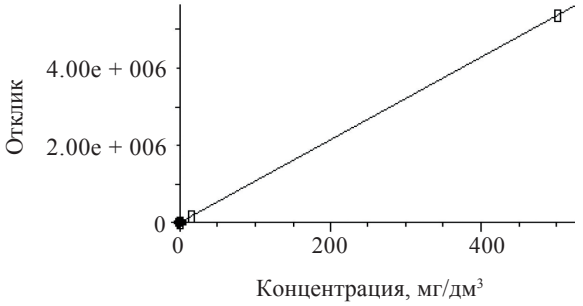



Рисунок 3. График градуировочной зависимости для изоамилола

Figure 3. Calibration curve for isoamylol

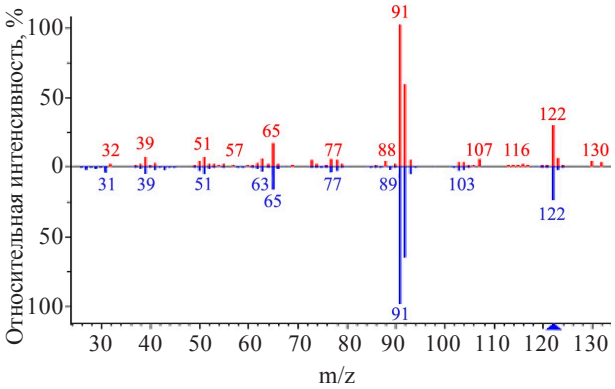



Рисунок 4. Экспериментальный (отображен вверху) и библиотечный (отображен внизу) масс-спектры 2-фенилэтанола, совпадение 92,3 %

Figure 4. Experimental (top) and library (bottom) mass spectra of 2-phenylethanol: 92.3% agreement

При реализации метода ГХ-МС традиционно идентификацию аналитов проводят путем сопоставления полученного масс-спектра с масс-спектрами коммерческих баз данных, наличие которых упрощает процедуру идентификации. Условия регистрации оказывают влияние на вид масс-спектров и на результаты поиска по масс-спектрам библиотек.

На следующем этапе исследования в подобранных условиях проведен сравнительный анализ масс-спектров целевых аналитов модельного раствора. На рисунке 4 представлено сопоставление масс-спектра 2-фенилэтанола, полученного в ходе настоящего исследования, и масс-спектра 2-фенилэтанола библиотеки спектров NIST 11.

Сравнительный анализ полученных в ходе настоящего исследования масс-спектров чистых веществ и масс-спектров стандартной библиотеки NIST 11 показал, что наиболее значимые отличия наблюдались не в наборе пиков фрагментарных ионов, а в значениях их интенсивностей.

Таким образом, в результате теоретических и экспериментальных исследований установлена возможность идентификации и количественного определения изобутанола, изоамилола, изоамилацетата, уксусной кислоты, фурфурола, этиллактата, этилкаприлата, этилкаприната, этиллаурата, 1-бутанола, 1-пентанола и 2-фенилэтанола в виски с применением подобранных режимов хроматографирования. В ходе работы исследовали состав летучих органических примесей виски, в том числе производства Ирландии, Чехии, Канады, Шотландии, Японии и США (табл. 2).

Анализ данных таблицы 2 показал, что сумма массовых концентраций идентифицированных летучих органических примесей варьировалась в широком диапазоне: от 312,96 до 4455,97 мг/дм$^3$. Установлено, что по качественному химическому составу исследованные образцы сопоставимы. Однако массовые концентрации идентифицированных аналитов отличались.

Наибольшие различия в качественном и количественном составе летучих органических примесей были найдены в образце Hunter Rye (Канада), где идентифицированы самые низкие массовые концентрации 1-бутанола, изоамилола, этиллактата, уксусной кислоты, фурфурола и 2-фенилэтанола. Кроме того, в образце не были обнаружены изоамилацетат, 1-пентанол, этилкаприлат, этилкапринат и этиллаурат.

Технологии производства виски разных стран различаются. Например, законодательство Канады допускает введение в состав напитка ароматизаторов. Поэтому найденные различия могут быть обусловлены особенностями процессов производства.

Органолептические характеристики виски обусловлены сочетанием ароматов химических соединений, среди которых присутствуют фурфулол, эфиры, высшие спирты и другие компоненты. Высокий потенциал количественной оценки химических соединений виски позволяет использовать их в качестве идентификаторов качества исходного сырья. Энантовые эфиры могут выступать в качестве маркеров подлинности, количественное содержание фурфурола в напитках может увеличиваться в процессе выдержки в контакте с древесиной дуба. Кроме этого, в процессе выдержки дистиллятов в контакте с древесиной дуба происходят химические реакции с образованием различных соединений [1, 10]. Набор массивов экспериментальных данных для выявления закономерностей и оценки корреляционных зависимостей содержания летучих органических примесей в спиртных напитках может служить основой для разработки математической модели идентификации подлинности виски на основе методов искусственного интеллекта.

Процентное содержание летучих органических примесей в анализируемом образце рассчитывали

Таблица 2. Состав летучих компонентов виски

Table 2. Composition of volatile components in whiskey

| Идентифицированный компонент, мг/дм$^3$ | Виски | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Lambay (Ирландия) | Gold Cock (Чехия) | Hunter Rye (Канада) | Kentucky Gentleman (США) | Black Label (Шотландия) | Iwai (Япония) |
| Изобутанол | 470,99 ± 84,78 | 556,79 ± 100,22 | Не обнаружен | 491,51 ± 88,47 | 401,06 ± 72,19 | 224,03 ± 40,32 |
| Изоамилацетат | 22,19 ± 3,99 | 15,11 ± 2,71 | Не обнаружен | 12,05 ± 2,17 | 9,76 ± 2,44 | 5,45 ± 1,36 |
| 1-бутанол | 10,41 ± 2,60 | 3,54 ± 0,89 | 1,04 ± 0,26 | 4,32 ± 1,08 | 7,44 ± 1,86 | 3,36 ± 0,84 |
| Изоамилол | 1369,00 ± 246,40 | 1849,00 ± 332,80 | 95,16 ± 17,12 | 2006,00 ± 361,10 | 656,69 ± 118,20 | 514,67 ± 92,64 |
| 1-пентанол | 1,30 ± 0,33 | 1,42 ± 0,36 | Не обнаружен | 1,980 ± 0,495 | Не обнаружен | Не обнаружен |
| Этиллактат | 29,12 ± 5,24 | 500,44 ± 90,07 | 1,81 ± 0,45 | 15,01 ± 2,70 | 15,48 ± 2,78 | 11,15 ± 2,01 |
| Этилкаприлат | 18,10 ± 3,25 | 62,74 ± 11,29 | Не обнаружен | 5,50 ± 1,38 | 51,73 ± 9,31 | 5,85 ± 1,46 |
| Уксусная кислота | 446,47 ± 80,36 | 974,16 ± 175,34 | 198,45 ± 35,72 | 753,35 ± 135,60 | 348,23 ± 62,68 | 309,30 ± 55,67 |
| Фурфурол | 99,48 ± 17,90 | 286,91 ± 51,64 | 6,87 ± 1,71 | 47,73 ± 8,59 | 33,46 ± 6,02 | 38,66 ± 6,95 |
| Этилкапринат | 11,15 ± 2,01 | 95,09 ± 17,11 | Не обнаружен | 6,01 ± 1,50 | 275,14 ± 49,52 | 5,24 ± 1,31 |
| Этиллаурат | 24,32 ± 4,37 | 32,85 ± 5,91 | Не обнаружен | Не обнаружен | 57,97 ± 10,43 | 10,68 ± 2,67 |
| 2-фенилэтанол | 76,70 ± 13,80 | 77,92 ± 14,02 | 9,63 ± 2,40 | 64,19 ± 11,55 | 28,10 ± 5,06 | 27,57 ± 4,96 |

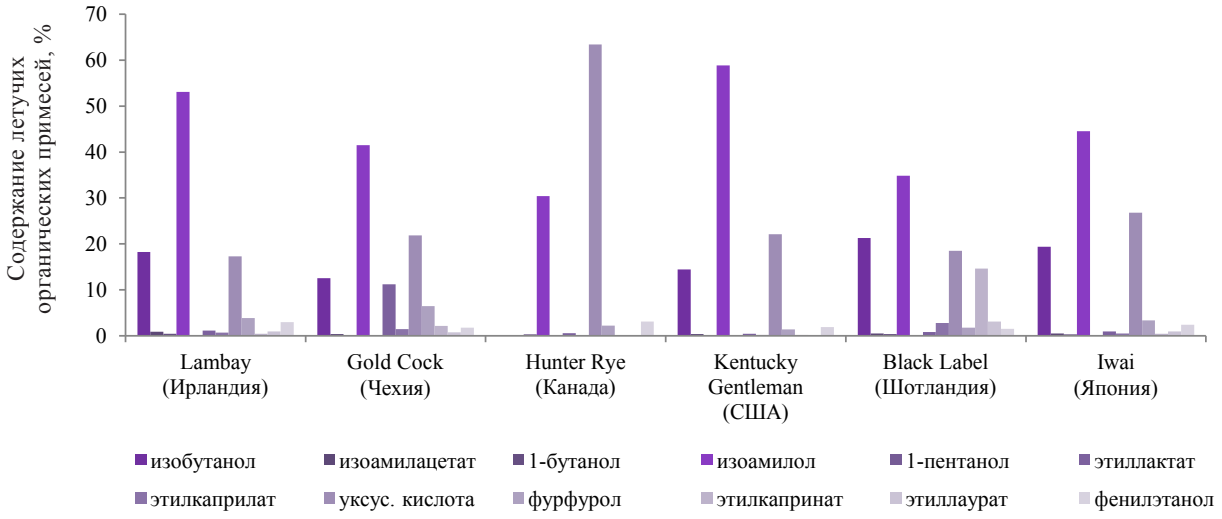



Рисунок 5. Содержание летучих органических примесей в исследованных образцах

Figure 5. Content of volatile organic impurities in all samples

как соотношение массовой концентрации индивидуального аналита к сумме идентифицированных примесей (рис. 5).

Анализ результатов позволил выявить отличия в составе образца виски Hunter Rye, в котором обнаружена самая низкая доля изоамилола (30,4 %) и самая высокая доля уксусной кислоты (63,4 %). Доля 1-бутанола составила 0,3 %, этиллактата – 0,6 %, фурфурола – 2,2 %, 2-фенилэтанола – 3,1 %. Высокие концентрации уксусной кислоты могут оказывать негативное влияние на органолептическую оценку спиртного напитка. В составе остальных исследованных образцов наибольшая доля к общей сумме обнаруженных летучих примесей приходится на изоамилол 34,84–58,08 %, уксусную кислоту 17,31–26,76 % и изобутанол 12,50–21,28 %. Доля остальных идентифицированных химических соединений менее значительна: изоамилацетат 0,34–0,86 %, 1-бутанол 0,13–0,39 %, 1-пентанол 0,03–0,06 %, этиллактат 0,40– 11,20 %, этилкаприлат 0,16–2,74 %, фурфурол 1,40–6,44 %, этилкапринат 0,18–14,60 %, этиллаурат 0,74–2,97 % и 2-фенилэтанол 1,75–2,39%.

В последние годы потребители стали проявлять большой интерес к таким спиртным напиткам, как ром, текила и самогон, поэтому исследование их химического состава представляет научный и

Таблица 3. Состав летучих органических примесей спиртных напитков

Table 3. Composition of volatile organic impurities in alcoholic beverages

| Идентифицированный компонент, мг/дм$^3$ | Спиртные напитки | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Чача (Грузия) | Ромовый дистиллят невыдержанный (Доминикана) | Ром (Ямайка) | Текила (Мексика) | Бренди (Россия) | Яблочный самогон (Армения) |
| Изобутанол | 115,62 ± 20,81 | 1,29 ± 0,32 | 169,15 ± 30,44 | 220,95 ± 39,77 | 278,23 ± 50,08 | 144,57 ± 26,02 |
| Изоамилацетат | 1,08 ± 0,27 | Не обнаружен | 1,09 ± 0,27 | Не обнаружен | 2,38 ± 0,60 | Не обнаружен |
| 1-бутанол | 3,20 ± 0,80 | 4,50 ± 1,13 | 2,56 ± 0,64 | 4,15 ± 1,04 | 11,43 ± 2,05 | 46,40 ± 8,35 |
| Изоамилол | 1153,50 ± 207,60 | 258,02 ± 46,44 | 484,11 ± 87,14 | 609,26 ± 109,66 | 1249,90 ± 225,00 | 979,67 ± 176,34 |
| 1-пентанол | 2,19 ± 0,55 | Не обнаружен | 0,54 ± 0,14 | Не обнаружен | Не обнаружен | 1,03 ± 0,26 |
| Этиллактат | 67,47 ± 12,14 | 8,69 ± 2,17 | 1,900 ± 0,475 | 107,96 ± 19,43 | 95,60 ± 17,2 | 476,70 ± 85,8 |
| Этилкаприлат | Не обнаружен | 3,83 ± 0,957 | 2,130 ± 0,532 | 5,77 ± 1,44 | 16,95 ± 3,05 | 4,45 ± 1,11 |
| Уксусная кислота | 123,49 ± 22,22 | 108,46 ± 19,52 | 15,21 ± 2,74 | 192,63 ± 34,67 | 102,96 ± 18,53 | 139,83 ± 25,16 |
| Фурфурол | Не обнаружен | 7,37 ± 1,84 | 10,08 ± 2,52 | 54,64 ± 9,83 | 27,21 ± 4,89 | 134,11 ± 24,14 |
| Этилкапринат | Не обнаружен | Не обнаружен | 9,90 ± 2,48 | 25,77 ± 4,64 | 14,18 ± 2,55 | 92,82 ± 16,70 |
| Этиллаурат | Не обнаружен | Не обнаружен | 3,350 ± 0,837 | Не обнаружен | Не обнаружен | Не обнаружен |
| 2-фенилэтанол | 7,46 ± 1,86 | Не обнаружен | 3,96 ± 0,99 | 16,09 ± 2,89 | 5,48 ± 1,37 | 20,72 ± 3,73 |

практический интерес. Подобранные режимы хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования для определения летучих органических примесей опробованы на образцах чачи, рома, текилы, бренди, самогона и выдержанных и невыдержанных ромовых и зерновых дистиллятах, произведенных в Грузии, Доминиканке, Ямайке, Мексике, России и Армении. В ходе исследования получены новые экспериментальные данные о составе спиртных напитков с применением метода газовой хроматографии и масс-селективного детектирования (табл. 3).

Наибольшее суммарное содержание летучих органических примесей (2040,30 мг/дм$^3$) обнаружено в яблочном самогоне (Армения), наименьшее (392,16 мг/дм$^3$) – в невыдержанном ромовом дистилляте (Доминикана). Отличия в качественном и количественном составе идентифицированных аналитов объясняются различиями в исходном сырье и технологическими приемами производства.

В ходе исследования экспериментально подтверждена возможность селективного определения изобутанола, изоамилола, изоамилацетата, уксусной кислоты, фурфурола, этиллактата, этилкаприлата, этилкаприната, этиллаурата, 1-бутанола, 1-пентанола и 2-фенилэтанола в виски, чаче, роме, текиле, бренди и самогоне методом газовой хромато-масс-спектрометрии без пробоподготовки. Установлено, что предложенный подход может быть применен для определения качественного и количественного состава летучих соединений в выдержанных и невыдержанных ромовых и зерновых дистиллятах. Таким образом, возможность достоверной идентификации и количественного анализа летучих органических примесей на базе метода газовой хромато-масс-спектрометрии будет способствовать развитию технологий производства спиртных напитков и выявлению фальсификаций.

Результаты, полученные в ходе настоящего исследования с применением метода газовой хроматографии с масс-селективным детектированием, не противоречат и согласуются с данными о химическом составе дистиллированных напитков, полученных с применением метода газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Одним из преимуществ предложенного подхода к определению летучих органических примесей в спиртных напитках является потенциал масс-спектрометрии для идентификации аналитов, который позволяет проводить идентификацию не только по времени удерживания, но и путем сравнения библиотечных и экспериментальных масс-спектров.

**Выводы**

На основе метода газовой хромато-масс-спектрометрии предложен новый способ качественного и количественного определения изобутанола, изоамилола, изоамилацетата, уксусной кислоты, фурфурола, этиллактата, этилкаприлата, этилкаприната, этиллаурата, 1-бутанола, 1-пентанола и 2-фенилэтанола в чаче, виски, роме, текиле, бренди, самогоне и выдержанных и невыдержанных ромовых и зерновых дистиллятах, отличающийся от известных экспрессностью, отсутствием пробоподготовки и высокой степенью надежности идентификации.

Подобраны условия хроматографического разделения и спектрометрического детектирования для 12 наиболее характерных для спиртных напитков летучих органических примесей за 17 мин. Установлено, что границы относительной погрешности измерений в диапазоне от 1,0 до 500 мг/дм$^3$ не превышают 25 %.

Предложенный подход может быть рекомендован для разработки аттестованной методики определения массовой концентрации летучих органических примесей в спиртных напитках методом газовой хромато-масс-спектрометрии для использования в качестве референтного метода анализа.

**Критерии авторства**

Исследование было задумано, реализовано, проанализировано и описано авторами коллективно. Рукопись вычитана и принята в представленной версии как окончательная всеми авторами.

**Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Contribution**

The study was designed, implemented, analyzed, and described by all the authors, who contributed to manuscript revision, read, and approved the final version.

**Conflict of interest**

The authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this article.

**References/Список литературы**

1. Rudakov OB, Nikitina SYu. Trends in the analytical quality control of the potable ethanol. Analytics and Control. 2017;21(3):180–196. (In Russ.). https://doi.org/10.15826/analitika.2017.21.3.010

2. Shelekhova NV, Shelekhova TM, Skvortsova LI, Poltavskaya NV. Modern condition and prospects of development of quality control of alcohol products. Food Industry. 2019;(4):117–119. (In Russ.). https://doi.org/10.24411/0235-2486-2019-10059

3. Rimareva LV, Overchenko MB, Serba EM, Ignatova NI, Shelekhova NV. Influence of phytolytic and proteolytic enzymes on conversion of wheat and corn grain polymers. Agricultural Biology. 2021;56(2):374–383. (In Russ.). https://doi.org/10.15389/agrobiology.2021.2.374eng

4. Oganesyants LA, Krikunova LN, Dubinina EV, Shvets SD. Evaluation of the fermentation activators use prospects in the technology of corneliancherries distillates. Polzunovskiy Vestnik. 2020;(3):24–30. (In Russ.). [Оценка перспектив применения активаторов брожения в технологии дистиллятов из плодов кизила / Л. А. Оганесянц [и др.] // Ползуновский вестник. 2020. № 3. С. 24–30.].

5. Rimareva LV, Serba EM, Overchenko MB, Shelekhova NV, Ignatova NI, Pavlova AA. Enzyme complexes for activating yeast generation and ethanol fermentation. Foods and Raw Materials. 2022;10(1):127–136. https://doi. org/10.21603/2308-4057-2022-1-127-136.

6. Marzi Khosrowshahi E, Ghalkhani M, Afshar Mogaddam MR, Farajzadeh MA, Sohouli E, Nemati M. Evaluation of MXene as an adsorbent in dispersive solid phase extraction of several pesticides from fresh fruit juices prior to their determination by HPLC-MS/MS. Food Chemistry. 2022;386. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132773

7. Dubinina EV, Krikunova LN, Trofimchenko VA, Tomgorova SM. Comparative evaluation of the cornel berry fermentation methods in the production of distillates. Beer and Beverages. 2020;(2):45–49. (In Russ.). https://doi.org/10.24411/2072-9650-2020-10020

8. Borodulin DM, Reznichenko IYu, Prosin MV, Shalev AV. Comparative analysis of extraction methods in distilled drinks production. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2021;640(2). https://doi.org/10.1088/1755-1315/640/2/022060

9. Borodulin DM, Shalev AV, Safonova EA, Prosin MV, Golovacheva YaS, Vagaytseva EA. Development of new mash filters for craft beer brewing. Food Processing: Techniques and Technology. 2020;50(4):630–641. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-4-630-641

10. Nikitina SYu, Shahov SV, Gordienko AS. Experience in implementing a new technology for the joint production of rectified ethyl alcohol and alcohol distillate from fermented grain raw materials. Beer and Beverages. 2020;(4):10–15. (In Russ.). https://doi.org/10.24411/2072-9650-2020-10037

11. Bessonov VV, Bogachuk MN, Bokov DO, Makarenko MM, Malinkin AD, Sokurenko MS, *et al.* Databases of the chemical composition of foods in the era of digital nutrition science. Problems of Nutrition. 2020;89(4):211–219. (In Russ.). https://doi.org/10.24411/0042-8833-2020-10058

12. Mizanbekova SK, Bogomolova IP, Shatohina NM. Prospects for digital and innovative technologies in management competitiveness of enterprises. Food Processing: Techniques and Technology. 2020;50(2):372–382. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-2-372-382

13. Buglass AJ. Handbook of alcoholic beverages: Technical, analytical and nutritional aspects. John Wiley & Sons; 2011. 1208 p. https://doi.org/10.1002/9780470976524

14. Oganesyants LA, Panasyuk AL, Kuz'mina EI, Sviridov DA. Use of modern instrumental analysis methods for establishing geographical place of wine products origin. Beer and Beverages. 2019;(4):59–64. (In Russ.). https://doi.org/10.24411/2072-9650-2019-10002

15. Oganesyants LA, Panasyuk AL, Kuzmina EI, Ganin MYu. Isotopes of carbon, oxygen, and hydrogen ethanol in fruit wines. Food Processing: Techniques and Technology. 2020;50(4):717–725. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-4-717-725

16. Cui Y, Lai G, Wen M, Han Z, Zhang L. Identification of low-molecular-weight color contributors of black tea infusion by metabolomics analysis based on UV-visible spectroscopy and mass spectrometry. Food Chemistry. 2022;386. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132788

17. Shelekhova NV, Shelekhova TM. Study of an ethanol extract of oak wood by capillary electrophoresis, gas chromatography, and chromatography-mass spectrometry. Sorption and Chromatography Processes. 2021;21(6):868–878. (In Russ.). [Шелехова Н. В., Шелехова Т. М. Исследование этанольного экстракта древесины дуба методами капиллярного электрофореза, газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 6. С. 868–878.].

18. Lebedev AT. Mass spectrometry in organic chemistry. Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy; 2003. 493 p. (In Russ.). [Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.].

19. Su D, He J-J, Zhou Y-Z, Li Y-L, Zhou H-J. Aroma effects of key volatile compounds in Keemun black tea at different grades: HS-SPME-GC-MS, sensory evaluation, and chemometrics. Food Chemistry. 2022;373. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131587

20. Pavlidis DE, Mallouchos A, Ercolini D, Panagou EZ, Nychas G-E. A volatilomics approach for off-line discrimination of minced beef and pork meat and their admixture using HS-SPME GC/MS in tandem with multivariate data analysis. Meat Science. 2019;151:43–53. https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2019.01.003

21. Zaikin VG, Borisov RS. Review. Mass spectrometry as the most important analytical basis for a number of omics sciences. Mass Spectrometry. 2021;18(1):4–31. (In Russ.). [Заикин В. Г., Борисов Р. С. Обзор. Масс-спектрометрия как важнейшая аналитическая основа ряда омиксных наук // Масс-спектрометрия. 2021. Т. 18. № 1. С. 4–31.].