

# Определение природы этанола методом хромато-масс-спектрометрии

А.М. Муратшин, В.С. Шмаков  
ФГУ «ЦСМ Республики Башкортостан» (Уфа)  
Ю.А. Тырсин

Московский государственный университет технологий и управления

Один из самых перспективных дифференциальных методов анализа для идентификации происхождения спирта этилового, на наш взгляд, — это хромато-масс-спектрометрия. В настоящей статье представлено обобщение многолетней работы по идентификации примесей в спирте этиловом, приготовленном из различных видов продовольственного сырья и полученном методом гидратации этилена (синтетическом). Были проведены результаты определения состава примесей, идентифицированных в синтетическом этаноле и образцах спирта этилового различного происхождения (всего более 1000 проб).

В составе образцов спирта этилового всего идентифицировано 251 соединение, при этом 170 веществ обнаружено в этаноле из пищевого сырья и 99 — в синтетическом спирте. Большинство примесей синтетического этанола содержит четное число атомов углерода, что объясняется механизмом конденсации молекул этилена с водой: взаимодействие двух молекул этилена с водой дает соединение с четырьмя атомами углерода, трех —  $C_6$ , четырех —  $C_8$  и т. д. Среди соединений, обнаруженных в этаноле из продовольственного сырья, 140 веществ идентифицировано в зерновом спирте (кукуруза, пшеница, рожь, тритикале) и 90 — в виноградном. Четыре соединения — нитропропан, пиридин, фенилсемикарбазид и циклобутанол — обнаружены только в спирте этиловом, приготовленном из свеклы, три — 1,2,4-бутантриол, диацетил, диметоксидиметилсилан — лишь в пробах гидролизных спиртов, произведенных промышленными предприятиями Архангельской и Свердловской областей из древесины.

Сегодня в Российской Федерации практически весь спирт этиловый из продовольственного сырья для приготовления алкогольной продукции вырабатывается из зерновых культур.

Ряд соединений идентифицировать не удалось. Это более 10 алифатических спиртов с числом углеродных атомов от пяти и выше в пищевом спирте этиловом, более 20 спиртов состава

$C_6H_{13}OH$ ,  $C_8H_{17}OH$ ,  $C_{10}H_{21}OH$  и более 30 диалкилкетонов состава  $C_5H_{12}CO$ ,  $C_7H_{16}CO$ ,  $C_9H_{20}CO$ ,  $C_{11}H_{24}CO$ , в синтетическом этаноле. Идентификация этих соединений оказалась невозможной вследствие отсутствия масс-спектров структурных изомеров в библиотеке. Таким образом, можно утверждать, что в составе образцов спирта этилового из различных видов сырья присутствует более 310 индивидуальных соединений, и все их можно определять методом газовой хроматографии.

Обнаружение в этаноле ряда ненормируемых ГОСТами примесей заостряет проблему безопасности и качества всей алкогольной продукции, так как в сегодняшней нормативной документации для этих соединений отсутствуют показатели токсичности и ПДК. Ситуация осложняется еще и тем обстоятельством, что при совместном присутствии нескольких токсичных веществ действие этих примесей может складываться. Чтобы учесть эту возможность, обычно пользуются формулой

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{\text{ПДК}_i} < 1, \quad (1)$$

где  $C_i$  — концентрация  $i$ -го компонента. При таком рассмотрении значение ПДК теряет свой первоначальный смысл. Этот пример показывает, как сложно определять безопасность и качество этанола, алкогольных напитков, да и вообще любого вида пищевой продукции.

Состав идентифицированных примесей весьма разнообразен. Поэтому они были разбиты на классы соединений в соответствии с нормативными требованиями ГОСТ 5964–93 («Альдегиды», «Кетоны», «Кислоты», «Спирты», «Эфиры», «Полуфункциональные соединения»). В разделы «Альдегиды», «Кетоны», «Кислоты», «Спирты» перечислены монофункциональные соединения, а в составе эфиров — простые эфиры и эфиры карбоновых кислот. Особый интерес представляет раздел «Полифункциональные соединения». Здесь среди кислородсодержащих соединений многие содержат в различных комбинациях гидроксильную, кето-, карбоксиль-

ную, эфирную (сложноэфирную) группы, поэтому весьма затруднительно отнести их к тем или иным монофункциональным соединениям. Отсюда возникает вопрос о корректности и достоверности определения физико-химических показателей спирта этилового фотоэлектроколориметрическим методом (ГОСТ 5964–93), предназначенным для анализа монофункциональных кислородсодержащих соединений. Ранее было показано [1–3], что испытания спирта этилового согласно ГОСТ 5964–93 при определении токсичных микропримесей дают неадекватные действительности результаты. Следовательно, методы испытаний спирта этилового (ГОСТ 5964–93) и, как следствие, водок (ГОСТ 5363–93), предусматривающие использование фотоколориметрии, требуют безотлагательного уточнения нормируемых показателей, процедур их определения и совершенствования требований к метрологическому обеспечению, так как 80 % [4] заводских лабораторий не имеют хроматографического оборудования.

В составе примесей спирта этилового можно отметить присутствие азотсодержащих, кремнийсодержащих, серосодержащих, хлорсодержащих соединений, замещенных фенолов, терпеновых, ароматических и насыщенных углеводородов, фурана и его замещенных. Причем из хлорсодержащих соединений приведены лишь те, которые отсутствовали в составе воды, использованной для приготовления этанола.

Состав примесей спирта этилового, полученного из зерна, винограда и этилена, весьма характеристичен, и по присутствию тех или иных компонентов в анализируемой пробе нетрудно определить происхождение этанола. При этом идентификацию природы этилового спирта можно проводить по присутствию в хроматограмме неизвестной пробы соединений, входящих в любой из шести разделов. Если в качестве идентификаторов выбрать альдегиды, нетрудно заметить, что для синтетического спирта характерно присутствие ненасыщенных, а для пищевого этанола — насыщенных алифатических альдегидов. При выборе в качестве меток кетонов следует отметить, что синтетический этанол характеризуется наличием широкого набора диалкилкетонов с четным числом атомов углерода различного изомерного строения. Более 30 изомерных диалкилкетонов состава  $C_5H_{12}CO$ ,  $C_7H_{16}CO$ ,  $C_9H_{20}CO$ ,  $C_{11}H_{24}CO$  идентифицировать не удалось из-за отсутствия их масс-спектров в библиотеке. В пищевом спирте отмечено присутствие лишь девяти кетонов, причем все они обна-

Класс соединений	Пищевой спирт			Непищевой спирт	
	Зерно	Виноград	Свекла	Синтетический	Гидролизный
Альдегиды	Насыщенные алифатические, бензальдегид	Насыщенные алифатические, бензальдегид	—	Кротоновый, ненасыщенные алифатические	Кротоновый альдегид
Кетоны	Замещенные ацетофеноны	—	—	Широкий набор диалкилкетонов с четным числом атомов углерода	Диацетил
Органические кислоты	Гомологический ряд карбоновых кислот	Гомологический ряд карбоновых кислот	—	—	—
Спирты	Нормальные алифатические	Нормальные алифатические, алкилфенолы, гераниол	Циклобутанол	Вторичные, третичные алифатические с четным числом атомов углерода	Содержание метанола на 1–2 порядка выше, чем в пищевом
Эфиры	Изобутиловые карбоновых кислот	Изоамиловые карбоновых кислот, этиловые стеариновой, дикарбоновых и фенилкарбоновых кислот	—	Диэтиловый эфир, отсутствие эфиров карбоновых кислот	Метилбензоат, диметиловый
Полифункциональные	Алкилпиперазины, алкоксиалкилфенолы, азот- и серосодержащие	Замещенные ацетали, замещенные фурфуролы, пировиноградная кислота	Нитропропан, пиридин, фенилсемикарбазид	Ароматические углеводороды, замещенные фурана	1,2,4-Бутантриол

ружены в зерновом этаноле. В составе виноградного спирта кетоны не идентифицированы.

Если идентификацию этанола проводить по присутствию кислот, то следует подчеркнуть отсутствие карбоновых кислот (кроме муравьиной и уксусной) в составе синтетического спирта. Присутствие гомологического ряда карбоновых кислот характерно для состава этанола, полученного из пищевого сырья, причем их концентрация в виноградном спирте значительно выше, чем в зерновом.

Для состава примесей синтетического спирта характерно присутствие алифатических спиртов с четным числом углеродных атомов, содержащих гидроксильную группу, преимущественно у второго или третьего атома углерода (из них более 20 спиртов состава  $C_6H_{13}OH$ ,  $C_8H_{17}OH$ ,  $C_{10}H_{21}OH$  идентифицировать не удалось), практически полное отсутствие эфиров карбоновых кислот, а из полифункциональных соединений — широкое представительство углеводов, в том числе ароматических, фурана и его замещенных.

В пищевом этаноле из алифатических спиртов отметим наибольшее представительство соединений нормального строения, а алкилфенолы и гераниол зарегистрированы только в виноградном спирте. Из эфиров карбоновых кислот наиболее представительный набор обнаружен в виноградном спирте, причем этиловые эфиры стеариновой, дикарбоновых и фенилкарбоновых кислот содержатся только в нем. Изоамиловые эфиры содержатся преимущественно в виноградном спирте, а изобутиловые — в зерновом. Из полифункциональных соединений для виноградного этанола характерно присутствие в его составе замещенных ацеталей, пировиноградной кислоты, замещенных фурфурола, а для зернового — алкилпиперазинов, других азотсодержащих и

серосодержащих соединений, алкоксиалкилфенолов.

На наш взгляд, молекулы алкилпиперазинов — весьма перспективные вещества для того, чтобы служить маркерами при идентификации сырья, из которого приготовлен этиловый спирт, по двум причинам. Во-первых, общеизвестно, что молекулы алкилпиперазинов обладают гербицидной и антибиотической активностью, являются одним из слагаемых аромата пищи при ее приготовлении, они обнаружены в жареном мясе, какао, картофеле, целом ряде сыров. Структура пиперазинового цикла характерна для строения некоторых феромонов, антибиотиков (аспергилловая кислота), антибактериальных, антивирусных, противоопухолевых (эхиномицин) лекарственных препаратов. Во-вторых, молекулы алкилпиперазинов имеют достаточно характеристичные масс-спектры электронного удара с ограниченным числом диагностических ионов:  $M^+$  ( $m/z$  94, 108, 122, 136...),  $m/z$  42 ( $H_4C_2N^+$ ),  $m/z$  39 ( $C_3H_3^+$ ). При использовании этих ионов в качестве характеристических определение присутствия алкилпиперазинов в неизвестных пробах методом хромато-масс-спектрометрии в режиме селективного ионного детектирования особых сложностей не представляет.

С 1 июля 2002 г. в России введен в действие ГОСТ Р 51786–2001 «Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматический метод определения подлинности», а с 1 марта 2005 г. — изменение №1 к данному ГОСТу. Согласно первой редакции п.4.8. ГОСТ Р 51786–2001 «присутствие на хроматограмме анализа спирта таких веществ, как этиловый эфир, ацетон, 2-бутанол, 2-бутанол, кротональдегид, 1-пентанол, 1-гексанол, бензиловый спирт, бензальдегид, 2-фенилэтанол... или одного из них дает основание идентифицировать этот спирт как непищевой и непригодный для производства ликероводочной

продукции. Наличие вышеуказанных веществ на хроматограмме анализа водки дает основание считать, что данная водка приготовлена из спирта, непригодного для производства. При наличии диэтилфталата спирт является денатурированным и непригодным для производства водок». Изменение № 1 ГОСТ Р 51786–2001 добавило в этот список веществ еще два соединения — изобутилацетат и этилбутират.

Только диэтиловый эфир и кротоновый альдегид могут служить маркерами природы непищевой спирта, так как были обнаружены ранее только в синтетическом этаноле. Из остальных десяти соединений ацетон и 2-бутанол идентифицированы в зерновом и синтетическом, бензальдегид — зерновом и виноградном, 1-пентанол — зерновом, 1-гексанол — зерновом и виноградном, 2-бутанол — зерновом, виноградном и синтетическом, бензиловый спирт — виноградном, 2-фенилэтанол — зерновом и виноградном, этилбутират — зерновом и виноградном, изобутилацетат — зерновом спирте. Таким образом, из списка 12 веществ для идентификации подлинности спирта и водки согласно ГОСТ Р 51786–2001 10 соединений не имеют к этому никакого отношения, а присутствие в хроматограмме большинства из них можно использовать в качестве маркеров природы пищевого этанола.

Следовательно, технический (синтетический и гидролизный) спирт от пищевого и зерновой от виноградного можно отличить по целому ряду признаков. Список характеристических примесей для спирта из различных видов сырья приведен в таблице.

Главный вопрос заключается в достижении требуемой чувствительности определения, так как микропримеси — идентификаторы в спирте этиловом высокой степени очистки могут содержаться в столь малых количествах, что их регистрация методом газовой хрома-

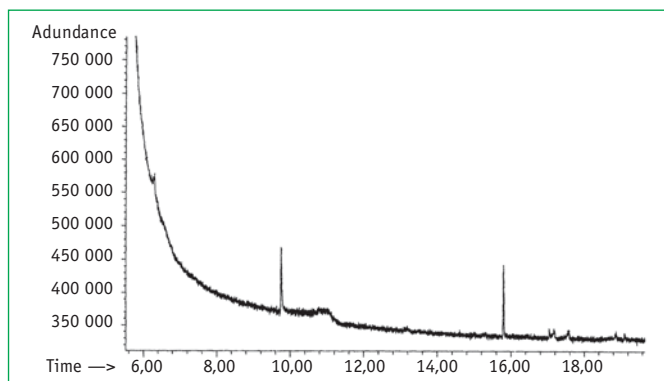


Рис. 1. Хромато-масс-спектрограмма по полному ионному току водки «Русская»

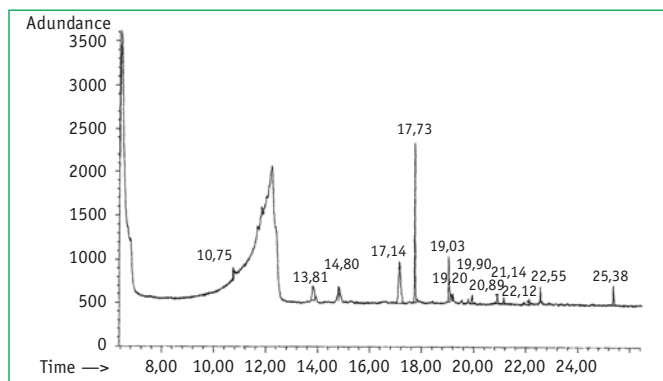


Рис. 2. Хромато-масс-спектрограмма в режиме селективного ионного детектирования по характеристическим ионам алифатических кетонов ( $m/z$  57,58,71,72,85,86...) водки «Русская»

тографии напрямую невозможна. В этом случае при применении хроматографа с пламенно-ионизационным детектором необходимо провести предварительную пробоподготовку образца, а идентификацию происхождения этанола осуществлять по выбранным меткам-идентификаторам с помощью подкалывания или способом Retention Time Locking [5–6].

Согласно литературным данным, предварительная пробоподготовка анализируемого образца позволяет повысить чувствительность метода газовой хроматографии на один-два порядка. Однако следует признать, что, несмотря на принципиальную возможность, установление происхождения этанола методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием — достаточно сложная и нетривиальная задача.

Нетрудно заметить, что интенсивность хроматографических пиков на рис. 1 измеряется сотнями тысяч единиц, а на рис. 2 — несколькими тысячами. Ряд малоинтенсивных хроматографических пиков на рис. 2 соответствует содержанию в образце водки «Русская» целого набора диалкилкетонов с концентрацией в несколько мкг/дм<sup>3</sup> (пики с временем удерживания 13,81 и 14,80 мин соответствуют содержанию кетонов порядка 5 мкг/дм<sup>3</sup>).

Поскольку, как было указано ранее, наличие набора диалкилкетонов харак-

терно для синтетического этанола, при идентификации водки «Русская» был сделан вывод, что она приготовлена из синтетического спирта высокой степени очистки, хотя это не допускается действующими государственными стандартами.

Другое дело — метод хромато-масс-спектрометрии. Известно, что его использование в режиме селективного ионного детектирования позволяет увеличить чувствительность определения не менее чем на два порядка по сравнению с регистрацией по полному ионному току, а последняя для ряда классов соединений имеет чувствительность на порядок больше, чем при пламенно-ионизационном детектировании [5–7]. В качестве примера на рис. 1 приведена хроматограмма водки «Русская» (г. Слуцк, Белоруссия) по полному ионному току, а на рис. 2 — хромато-масс-спектрограмма этой же водки в режиме селективного ионного детектирования по диагностическим ионам диалкилкетонов ( $m/z$  57,58,71,72,85,86...).

Без предварительной пробоподготовки метод хромато-масс-спектрометрии в режиме селективного ионного детектирования для представителей некоторых классов органических соединений позволяет добиться чувствительности определения порядка 1 мкг/дм<sup>3</sup>, а с помощью пробоподготовки ее можно повысить еще на один-два порядка. Такая величина чувстви-

тельности гарантирует установление природы происхождения спирта этилового из различных видов сырья независимо от современных способов очистки этанола.

Таким образом, метод хромато-масс-спектрометрии позволяет однозначно установить происхождение спирта этилового и идентифицировать сырье, из которого произведен этанол [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Муратиин А.М., Белобрагин В.Я., Карповская С.А. Идентификация примесей этанола//Баш. химич. журнал. 1998. Т. 5. № 2. С. 56–58.
2. Муратиин А.М., Белобрагин В.Я., Карповская С.А., Шмаков В.С., Галкин Е.Г. Идентификация примесей в техническом этаноле//Баш. химич. журнал. 1998. Т. 5. № 4. С. 51–53.
3. Муратиин А.М., Белобрагин В.Я., Карповская С.А., Шмаков В.С. Безопасность и качество алкогольных напитков//Стандарты и качество. 1998. № 7. С. 80.
4. Помазанов В.В., Петров А.П. Перспективы использования метода газовой хроматографии//Партнеры и конкуренты. 2000. № 8. С. 25.
5. Middleditch B.S., Desiderio D.M. Comparison of selective ion monitoring and repetitive scanning during gas chromatography-mass spectrometry //Anal.Chem. 1973. V. 45. N. 4. P. 806–808.
6. Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Хромато-масс-спектрометрия. — М.: Химия, 1984. С. 54.
7. Rosen I.D., Pareles S.R. Mass spectrometry and NMR spectroscopy in pesticide chemistry. — New York.: Plenum Press, 1974.
8. Муратиин А.М. Система обеспечения качества и безопасности алкогольсодержащей продукции. — М.: Изд. «Десногорск», 2005.



**Всероссийский научно-исследовательский институт консервной и овощесушильной промышленности (ВНИИКОП)**

проводит повышение квалификации специалистов консервной промышленности по образовательным программам:

- 23–28 января: «Новые технологии современного консервного производства»;
- 27 февраля – 4 марта: «Производственная санитария, организация и методы микробиологического и химического контроля на предприятиях, вырабатывающих плодоовощные консервы»;
- 20–25 марта: «Техническое оснащение (оборудование) консервных предприятий и жестяно-баночного производства».

Заявки на участие в обучении направлять факсом или письмом по адресу института: **142703, г. Видное Московской области, ул. Школьная, 78.**  
**Контактный телефон (495) 548-51-22.**  
**Тел./факс: (495) 541-08-92, 541-08-10.**