

ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ

УДК 543.544.45+661.722

Т. А. ТАТАРІНОВА, І. В. ГОГОМАН, З. Д. КРАВЧУК

ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФРАКЦІЇ ГОЛОВНОЇ ЕТИЛОВОГО СПИРТУ

Показано, что слезоточивое действие некоторых образцов фракции головной этилового спирта вызвано наличием акролеина. Идентификацию и количественную оценку его содержания проводили методом газовой хроматографии.

Lacrimary action of some samples of ethyl alcohol head fraction was shown to be caused by presence of acrolein. Identification and quantitative rating of its contents was performed using GC.

Фракцію головну етилового спирту (ФГЕС), або естеро-альдегідну фракцію, отримують як побічний продукт при виробництві ректифікованого етилового спирту з різних видів харчової сировини і використовують для технічних потреб, а також для виробництва технічного та денатурованого спирту [1]. До її складу входить, головним чином, етанол (об'ємна частка не менше 92 %), а також ряд домішок, таких, як альдегіди, естери, кислоти, вищі спирти, метанол, норми яких наведено у табл. 1. ФГЕС має яскраво виражений сильний специфічний запах, притаманний альдегідам та естерам.

Бувають випадки, коли органолептичні властивості ФГЕС не відповідають вимогам технічних умов [1] (в деяких зразках ФГЕС, вироблених із зерна, спостерігалась сильна подразнююча та сльозогінна дія). Причину незадовільної органолептичної оцінки можна встановити, застосовуючи метод газової хроматографії (ГХ).

Метою дослідження було виявлення компонентів, що викликають сльозогінний ефект в зразках ФГЕС, з використанням методу газової хроматографії.

Таблиця 1

**Результати газохроматографічного аналізу зразків ФГЕС
по компонентах, що нормуються**

Назва показника газохроматографічного аналізу за ГОСТ 30536-97	Значення показника для ФГЕС за ТУ У18.401-97		Результати газохроматографічного аналізу проб ФГЕС			
	продукт з меліси	продукт з крохмал- листої сировини	ФГЕС 1	ФГЕС 2	ФГЕС 3	ФГЕС 4
Масова концентрація альдегідів у перерахунку на безводний спирт, г/дм ³	≤ 35,0	≤ 10,0	1,70	1,70	0,50	1,00
у т. ч. ацетальдегід			1,73	1,70	0,50	1,00
Масова концентрація сивушного масла як сума концентрацій вищих спиртів у перерахунку на безводний спирт, г/дм ³	≤ 1,0	≤ 2,0	21,6	14,1	0,03	0,02
у тому числі:						
ізопропанол			—	—	0,022	0,012
n-пропанол			5,4	3,5	0,005	0,003
ізобутанол			15,7	10,3	0,006	0,003
n-бутанол			0,003	0,002	—	—
ізоаміловий спирт			0,5	0,4	0,001	0,001
Масова концентрація естерів у перерахунку на безводний спирт, г/дм ³	≤ 30,0	≤ 30,0	3,90	4,20	3,80	3,20
у тому числі:						
метилацетат			0,20	0,20	0,06	0,15
етилацетат			3,60	3,90	3,80	3,07
ізобутилацетат			0,009	0,01	0,016	0,012
бутилформіат			0,01	0,01	0,01	0,009
етилбутират			—	—	—	0,001
ізоамілацетат			0,10	0,06	—	—
Об'ємна частка метанолу у перерахунку на безводний спирт, %	≤ 0,05	≤ 1,50	0,25	0,26	0,25	0,26

Експериментальна частина

Газохроматографічний аналіз виконували згідно з методикою, наведеною у міждержавному стандарті [2], на приладі "Кристалл-2000м" (Росія), використовуючи капілярну колонку з плавленого кварцу завдовжки 50 м та внутрішнім діаметром 0,32 мм, покриту шаром нерухомої фази HP FFAP завтовшки 0,52 мкм. Газ-носіє – азот, швидкість потоку якого становила 40 см³/хв; витрати водню – 15 см³/хв, повітря – 170 см³/хв. Уводили 1 мм³ нерозведеної проби; поділ потоку – 1:40. Температура інжектора – 170 °С, температура полуменево-іонізаційного детектора – 200 °С. Аналіз виконували в режимі постійного потоку та програмування температури: 6 хв – ізотермічний режим при 70 °С; від 70 до 120 °С – підйом температури зі швидкістю 10 °С/хв; від 120 °С – ізотермічний режим. Ідентифікацію сполук, що відповідають хроматографічним пікам (якісний аналіз), здійснювали шляхом зіставлення їх параметрів утримування з відповідними даними, визначеними для індивідуальних речовин у складі стандартних градуювальних сумішей (градуювальних водно-етанольних розчинів ГВЕР [3]).

Результати та обговорення

Були проведені ГХ дослідження двох партій ФГЕС (проби 1 та 2), що характеризувалися різким запахом та лакриматорною дією, та партій ФГЕС (проби 3 та 4), що втратили сльозогінну дію. Хроматограми ФГЕС (проби 1 та 4) наведено на рис. 1 (а та б відповідно).

Результати ГХ аналізу, що наведено у табл. 1, свідчать про те, що в пробах ФГЕС (1 та 2) вміст сивушного масла на порядок перевищує норматив і його головними компонентами є *n*-пропанол та ізобутанол. Проте, ці компоненти навіть у наведених концентраціях не викликають лакриматорну дію.

Відомо, що серед компонентів, що утворюються при брагоректифікації, знаходять акролеїн [4, 5]. Акролеїн може утворюватися шляхом дегідратації гліцерину та його похідних (гліцеридів жирних кислот). Швидкість процесу зростає при підвищенні температури. Акролеїн – виключно токсична речовина, що надовго отруєє функціональні органи людини при всмоктуванні в кров, (відомо, що він використовувався у французькій армії під час першої світової війни як слізогінний газ [7]. Гранично допустимі концентрації його у робочій зоні регламентуються на рівні 0,2 мг/м³ [8]. Він має гострий задушливий запах навіть у незначних концентраціях, характеризується сльозогінною дією, сильно подразнює слизові оболонки [6, 7]. Визначений за наведеною вище методикою вміст акролеїну у досліджуваних зразках ФГЕС наведено у таблиці 2. Як свідчать одержані результати, концентрація акролеїну у пробах 1 та 2 на порядок перевищує відповідні дані для проб 3 та 4 (наявність акролеїну було підтверджено як за часом утримування, так і ме-

тодом добавок). Саме проби 3 та 4 за вмістом сивушного масла відповідають вимогам чинної нормативної документації.

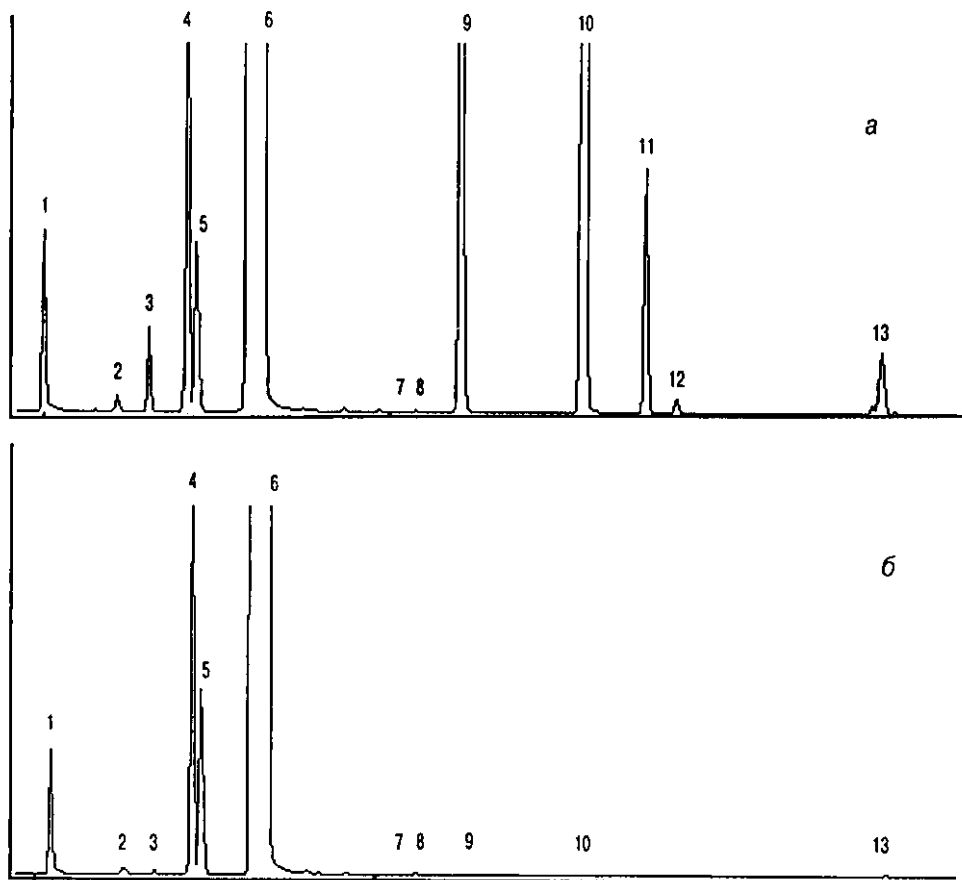


Рис. 1. Хроматограми двох партій ФГЕС:

***a* – хроматограма ФГЕС 1,**

***б* – хроматограма ФГЕС 2.**

Позначення компонентів:

- 1 – ацетальдегід, 2 – метилацетат, 3 – акролеїн, 4 – етилацетат, 5 – метанол,
6 – етанол, 7 – ізобутилацетат, 8 – бутилформіат, 9 – *n*-пропанол, 10 – ізобутанол,
11 – ізоамілацетат, 12 – *n*-бутанол, 13 – ізоаміловий спирт

Акролеїн – реакційноздатна хімічна сполука, яка легко окислюється та полімеризується. Для оцінки стійкості акролеїну у ФГЕС дослідження проб 1 та 4 повторили з інтервалом у 1,5 місяці. Вміст (масова частка) акролеїну, визначений методом нормалізації площ піків, зменшився за цей період приблизно у 3–4 рази. Результати кількісної оцінки вмісту акролеїну наведено у таблиці 2. Масову концентрацію акролеїну в пробах визначали з використанням градувальних розчинів.

Результати газохроматографічного аналізу вмісту акролеїну

Вміст акролеїну	Результати вимірювань проб					
	ФГЕС 1	ФГЕС 2	ФГЕС 3	ФГЕС 4	ФГЕС 1	ФГЕС 4
	отриманих у день випробувань				через 1,5 місяця	
Масова частка*, %	0,054	0,036	0,003	0,004	0,018	0,001
Масова концентрація, мг/дм ³	650	—	—	50	220	12

Примітка. * Оцінено як відношення площі піку акролеїну до суми площ всіх піків проби, виражене у відсотках

Таким чином, проведеними дослідженнями показано, що сльозогінна дія ФГЕС викликана наявністю акролеїну, а метод ГХ дозволяє здійснити ідентифікацію та визначити вміст акролеїну у пробах, що аналізуються.

Вміст акролеїну та інших ненасичених альдегідів (таких, як кротонний альдегід) чинною нормативною документацією на ФГЕС та технічний спирт не регламентується. Ідентифікуючи акролеїн у таких об'єктах та визначаючи його кількість, можна знайти технологічні методи очищення ФГЕС від небажаних домішок.

Список літератури

1. ТУ У 18.401–97. Фракція головна етилового спирту. Технічні умови.
2. ГОСТ 30536–97. Водка и спирт этиловый. Газохроматографический метод определения содержания токсичных микропримесей.
3. ТУ У 18.426–99. Розчини водно-етанольні типові. Технічні умови.
4. Справочник работника спиртовой промышленности (Производство спирта из мелассы) / Под ред. П. В. Рудницкого. – Киев: Техніка, 1972. – 196 с.
5. Газохроматографические методы анализа и состав примесей в пищевом этиловом спирте / В. П. Грязнов, Я. И. Яшин, Н. Г. Положенцева, Г. М. Сальникова. – Москва: ЦИНТИ ПИЩЕПРОМ, 1968. – 48 с.
6. Вредные вещества в промышленности. Т. 1. – Москва, Ленинград: Химия, 1965. – 832 с.
7. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии. – Т. 1. – Москва: Химия, 1969. – 664 с.
8. Беспямятнов Г. П., Кротов Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Ленинград: Химия, Ленинградское отделение, 1985. – 528 с.

Український науководослідний інститут спирту та біотехнології продовольчих продуктів (УкрНДІспиртбіопрод).

03190, м. Київ-190, пров. Бабушкіна, 3

Одержано 10.02.2004.