

УДК: 541.49+547-386

С. Г. МИХАЛЬКОВА

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОДОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Контролювання якості алкогольних напоїв є важливим напрямом роботи Центральної санітарно-епідеміологічної станції на водному транспорті. Серед проаналізованих зразків горілкової продукції відмічено тенденцію до зростання кількості фальсифікованих напоїв, що містять шкідливі домішки в концентраціях, що перевищують максимально допустимі рівні. Приведено газохроматографічну методику аналізу.

The control of alcoholic drinks quality is important work assignment of the Central sanitary-epidemiology station on a water transport. Among the analysed samples of alcoholic productions a tendency towards increasing of amount of the falsified drinks, containing toxic impurities in concentrations exceeding maximally allowable levels, is marked. The technique of the gas chromatography analysis is presented

Развитие и укрепление контроля качества и безопасности продуктов питания является одним из важных направлений современной науки о питании и деятельности санитарной службы. Вопрос о включении алкогольных напитков в группу пищевых продуктов был предметом длительной дискуссии среди ученых. Алкоголь можно рассматривать как рафинированный продукт питания, обладающий только высокой энергетической ценностью, но не являющийся источником других пищевых веществ. В то же время этиловый спирт обладает наркотическим и депрессорным действиями; его чрезмерное употребление может приводить к деградации личности [1].

Особую опасность для здоровья человека представляют примеси в концентрациях, превышающих допустимые нормы, которые могут присутствовать в алкогольных напитках в случае некачественного их производства. К ним относятся метанол, ацетальдегид, сивушные масла, представляющие собой смесь пропилового, изопропилового, бутилового, изоамилового и других спиртов; эфиры, органические кислоты и другие соединения. Наличие технических растворителей (ацетона, ацетонитрила, толуола, ксилолов и др.) свидетельствует о «грубой» фальсификации спиртных напитков. В связи с этим на государственном уровне большое внимание уделяется выявлению

фальсифицированной ликероводочной продукции и принимаются решительные меры, направленные на ужесточение контроля качества ввозимой продукции, пресечение любых нелегальных производств. Анализ спиртных напитков является важным направлением работы лаборатории токсикологии Центральной санэпидстанции на водном транспорте.

Требования к качеству водочных изделий, их производству, методам анализа, показателям безопасности изложены в нормативных документах [2–6] и должны строго соблюдаться. Обнаружить признаки фальсификации можно органолептически, а также физическими и химическими методами анализа. Простой и доступный, на первый взгляд, органолептический метод не отличается высокой достоверностью, особенно при незначительном содержании токсических веществ. Кроме того, этот метод требует специальной подготовки и высокого профессионализма дегустаторов [1].

Высокая точность при выявлении фальсификации и определении вредных примесей достигается при использовании современного инструментального метода – газожидкостной хроматографии [4].

Экспериментальная часть

В проведении исследований использовался газожидкостный хроматограф «Кристаллюкс-4000» производства фирмы «Мета-Хром» (Россия) с пламенно-ионизационным детектором. Разделение анализируемой смеси осуществлялось на капиллярной колонке Zebron ZB-WAX длиной 60 м, диаметром 0,53 мм, наполненной неподвижной жидкой фазой – полиэтиленгликолем (100 %).

Разделение вредных примесей крепких спиртных напитков происходит в режиме программирования температур от 70 до 160 °С при использовании азота высокой очистки в качестве газа-носителя. Длительность анализа одной пробы – 30 мин. При этом обычно можно определить 9 и более примесей.

Для проведения анализа исследуемый напиток в количестве 1 мкл вводят в испаритель хроматографа микрошприцем типа “Hamilton”. Расчет концентраций каждого из компонентов смеси проводится по градуировочным кривым в автоматическом режиме с помощью программы NetChrom (v. 2.1).

Материал ГСО представляет собой водно-спиртовую смесь с объёмной долей этилового спирта до 40 % либо спирт этиловый (концентрация – 96 об. %) с внесенными добавками токсичных микропримесей в диапазоне концентраций от 0,8 до 8,0 мг/дм³; объёмная доля метанола – от 0,001 до 0,01 об. %. Использованы отечественные стандартные образцы и ГСО российского производства.

Хроматограмма смеси стандартов токсических примесей спиртных напитков приведена на рис.1, времена удерживания этих веществ, полученные в условиях анализа, представлены в таблице 1.

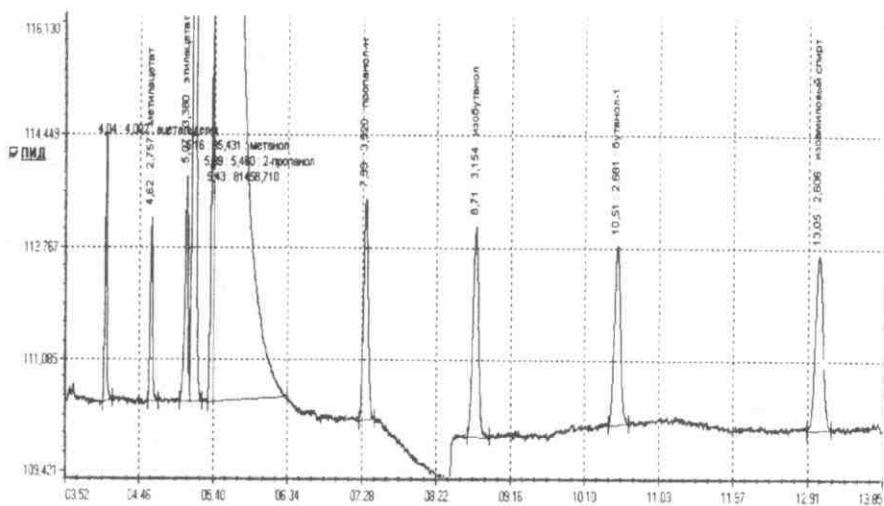


Рис. 1. Хроматограмма смеси стандартных образцов примесей спиртных напитков

Таблица 1
Времена удерживания основных примесей спиртных напитков

Пор. №	Название вещества	Время удерживания, мин
1	Ацетальдегид	4,04
2	Метилацетат	4,62
3	Этилацетат	5,07
4	Метиловый спирт	5,16
4	Изопропиловый спирт	5,39
5	Пропиловый спирт	7,33
6	Изобутиловый спирт	8,72
7	Бутиловый спирт	10,51
8	Изоамиловый спирт	13,05

Обсуждение результатов

Указанным методом в лаборатории токсикологии за период с 2000 г. до середины 2005 г. было исследовано 226 проб спиртных напитков и сырья различного производства (44, 24, 21, 26, 75 и 36 проб – по годам соответственно). Если в 2000 г. это были, как правило, коньячные спирты и спирт этиловый производства Франции и Армении, с 2001 г. по 2003 г. – спиртные напитки фабричного производства, то в 2004–2005 гг. в основном поступали пробы, изъятые у нелегальных производителей продукции.

С 2000 по 2002 гг. фальсифицированные водочные изделия не выявлены. В 2003 г. из 26-ти исследованных проб водочных изделий 6 не соответствовали требованиям нормативных документов по превышению концентрации сивушных масел и ацетальдегида, что составило 23 % от числа исследованных проб. В 2004 г. эти показатели возросли до 71 %. Из 75-ти исследованных проб 53 оказались не соответствующими требованиям нормативных документов [5, 6], из 36-ти проб, исследованных за 5 месяцев 2005 г., – 20 оказались не соответствующими нормативным требованиям по нескольким показателям. Характерными особенностями фальсифицированных водочных изделий являются многократные превышения концентраций примесей: ацетальдегида, сложных эфиров, сивушных масел.

На рисунке 2 представлена хроматограмма образца спиртосодержащей жидкости, изъятой Государственной налоговой инспекцией г. Ильичевска у частных лиц.

На рисунке 3 представлена хроматограмма, из которой видно, что в четырех пробах спиртосодержащих жидкостей выявлено превышение концентрации метилового спирта в 37 раз, что свидетельствует об опасности этих продуктов для здоровья человека.

Как видно из приведенных в таблице 2 данных, измеренные в пробах концентрации примесей многократно превышают нормативные показатели действующих стандартов [5, 6]: ацетальдегида – в 4,5 раза, сложных эфиров – в более чем 33 раза, сивушных масел – в 10 раз.

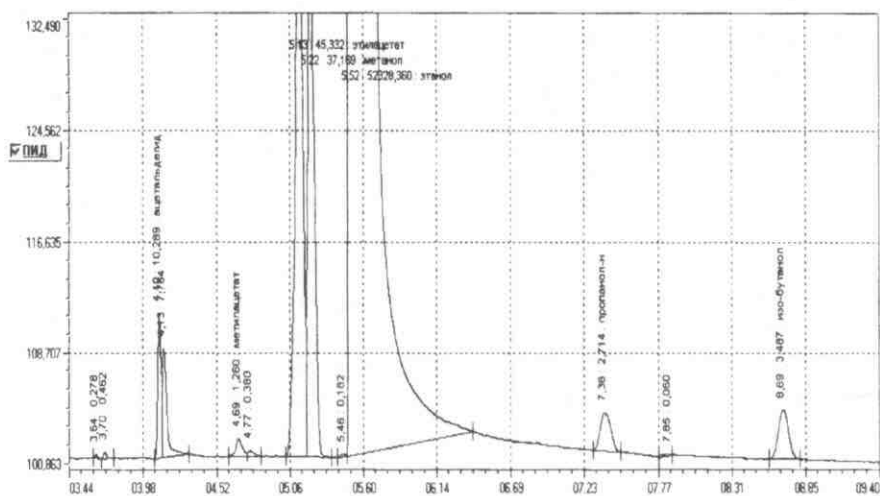


Рис. 2. Хроматограмма образцов спиртосодержащей жидкости, изъятой Государственной налоговой инспекцией г. Ильичевска у частных лиц

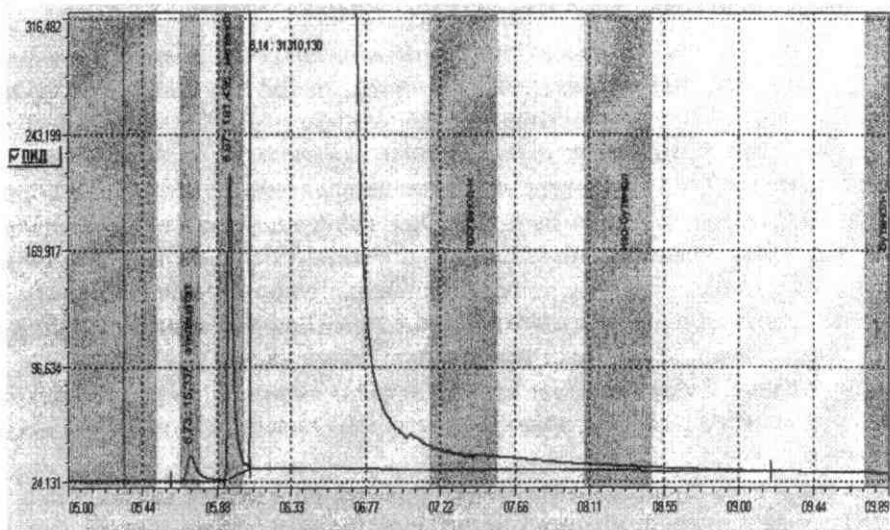


Рис. 3. Хроматограмма образца спиртосодержащей жидкости со значительным превышением содержания метанола

Таблица 2

Содержание токсических примесей в пробах

Пор. №	Наименование примесей		Значения массовой концентрации примесей, мг/дм ³ (%)	
	класс	вещество	допустимые значения [5, 6]	результаты измерений
1	Альдегиды	Ацетальдегид	3–8	36,55
2	Сложные эфиры	Метилацетат	2–10	13,40
3		Этилацетат	2–10	330,20
4	Спирты	Метанол	0,005–0,03 %	0,03
5	Сивушные масла	Пропанол	2–4	20,84
6		Изо-бутанол	2–4	20,21

Приведенные данные, а также опыт работы лаборатории в проведении хроматографических исследований, свидетельствуют о важности контроля крепких спиртных напитков, в частности, водочных изделий, поступающих на рынок, с целью недопущения проникновения фальсифицированной продукции, представляющей опасность для здоровья человека.

Литература

1. Экспертиза напитков. Под ред. проф. **В. М. Позняковского**. – Новосибирск, 2000. – С. 80–88.
2. ДСТУ 3297–95 Лікєро-горілка промисловість. Терміни та визначення понять.

3. ДСТУ 4221:2003 Спирт етиловий ректифікований. Технічні умови.
4. ДСТУ 4222:2003 Горілки, спирт етиловий, водно-спиртові розчини. Газо-хроматографічний метод визначення вмісту мікрокомпонентів.
5. ДСТУ 4256:2003 Горілки і горілки особливі. Технічні умови
6. ДСТУ 4165:2003 Горілки і горілки особливі. Правила приймання і методи випробовування

*Центральная санитарно-эпидемиологическая станция
на водном транспорте г. Одесса-Ильичевск*

Поступила в редакцию 16.11.2005