

Абрамова И.М., д.т.н., Медриш М.Э., к.т.н., Савельева В.Б., к.т.н., Гаврилова Д.А., м.н.с., Приёмухова Н.В., м.н.с., Павленко С.В., м.н.с., Романова А.Г., м.н.с.

Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии – филиал
ФГБУН «ФИЦ питания, биотехнологии и безопасности пищи»
(Россия, г. Москва)

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА, БЕЗОПАСНОСТИ И ВЫЯВЛЕНИЯ ФАЛЬСИФИКАЦИИ СПИРТНЫХ НАПИТКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВЫДЕРЖАННЫХ ЗЕРНОВЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

Аннотация. Важнейшие задачи в области производства спиртных напитков - повышение их качества и борьба с фальсификацией. Фенольные и фурановые соединения образуются в процессе хранения продукта в контакте с древесиной дуба и являются одними из основных маркеров, позволяющих выявлять фальсифицированную продукцию. Реализация мер по повышению качества испытаний алкогольной продукции и сырья для ее производства включает применение и внедрение современных инструментальных методов. Актуальным направлением исследований в данной области является разработка высокочувствительной методики определения содержания фенольных и фурановых соединений в спиртных напитках, полученных из выдержанных зерновых дистиллятов. В статье представлены современные методы контроля качества и безопасности спиртных напитков, полученных из выдержанных зерновых дистиллятов. Проведен обзор методик, применяемых для выявления фальсифицированной алкогольной продукции. Изложены основные направления поиска новых маркеров, позволяющих производить идентификацию спиртных напитков, полученных из выдержанных зерновых дистиллятов.

Ключевые слова: газовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, летучие органические примеси, фенольные и фурановые соединения, выдержанные зерновые дистилляты, спиртные напитки, алкогольная продукция, фальсификация спиртных напитков.

I.M. Abramova, Doctor of Technical Science, M.E. Medrish, Candidate of Technical Science, V.B. Savelyava, Candidate of Technical Science, D.A. Gavriloa, Junior Researcher, N.V. Priyomukhova, Junior Researcher, S.V. Pavlenko, Junior Researcher, A.G. Romanova, Junior Researcher.

All-Russian Scientific Research Institute of Food Biotechnology – Branch of the Federal Research Center for Nutrition and Biotechnology, Moscow, Russia

MODERN METHODS OF QUALITY CONTROL, SAFETY AND FALSIFICATION IDENTIFICATION OF ALCOHOLIC DRINKS, RECEIVED FROM AGED GRAIN DISTILLATES

Annotation. The most important tasks in the field of the alcoholic drinks production are to improve their quality and fight against falsification. Phenolic and furan compounds are formed during the storage of the product in contact with the oak wood and are one of the main markers for detecting falsified products. Implementation of measures for improving the quality of alcohol products and raw materials for its production includes the use and implementation of modern instrumental methods. The actual direction of researches in this area is the development of a highly sensitive technique for determining the content of phenolic and furan compounds in alcoholic drinks obtained from aged grain distillates. The article presents modern methods of quality control and safety of

alcoholic drinks obtained from aged grain distillates. A review of the methods used to identify falsified alcohol products was conducted. Described the main directions of searching for new markers that allow identification of alcoholic drinks obtained from aged grain distillates.

Key words: gas chromatography, high-performance liquid chromatography, volatile organic impurities, phenolic and furan compounds, aged grain distillates, alcoholic drinks, alcohol products, spirits falsification.

Среди спиртных напитков, полученных из выдержанных дистиллятов, виски занимают одну из лидирующих позиций по стоимости и по популярности среди населения, поэтому достаточно часто подвергаются фальсификации.

В настоящее время в РФ оценку качества виски и зерновых дистиллятов осуществляют на соответствие органолептических и физико-химических показателей требованиям ГОСТ 33281-2015 «Виски. Технические условия» [1] и ГОСТ 33723-2016 «Дистиллят зерновой. Технические условия» [2]. Однако перечень контролируемых показателей ограничен, диапазоны определяемых показателей достаточно широкие, что затрудняет их использование в целях идентификации. В странах ЕС для контроля качества спиртных напитков используют инструментальные методы анализа, позволяющие контролировать продукцию по значительно более широкому спектру показателей [3].

В настоящее время фальсификация спиртных напитков из зерновых дистиллятов подразделяется на грубую и искусную.

При грубой фальсификации используют неподготовленную воду для разбавления зерновых дистиллятов или к нейтральному спирту добавляют вкусовые и ароматические добавки, а также красители, которые имитируют основные органолептические характеристики спиртного напитка, включая тона выдержки.

Искусная фальсификация осуществляется путем частичной или полной замены дорогостоящего солодового дистиллята более дешевым зерновым спиртом, или выдержанных дистиллятов - дистиллятами невыдержанными или прошедшими кратковременную выдержку с применением дубовой щепы, а также путем предоставления неполной и (или) недостоверной информации об этих наиболее важных ассортиментных признаках спиртных напитков, играющих важную роль в ценообразовании [4].

Одним из распространенных способов фальсификации виски является имитация срока выдержки вискового дистиллята в контакте с древесиной дуба. Согласно требованиям ГОСТ 33281-2015 виски изготавливается купажированием висковых солодовых выдержанных дистиллятов, висковых зерновых выдержанных дистиллятов, или их смеси с исправленной водой с добавлением или без добавления сахарного колера. Выдержанным висковым дистиллятом считается дистиллят, выдержанный в дубовых бочках вместимостью не более 700 дм³ не менее трех лет [2]. Виски, выработанный с использованием выдержанных висковых дистиллятов с меньшим сроком выдержки в контакте с древесиной дуба, также считается фальсифицированным. На данный момент выявление такого рода фальсификатов происходит в основном органолептическим методом с привлечением квалифицированных экспертов дегустаторов. Анализ с помощью инструментальных аналитических методов затруднен ввиду сложного состава виски и необходимости применения дорогостоящего оборудования. Поэтому актуальным направлением исследований является разработка и внедрение в практику новых методик контроля качества и безопасности спиртных напитков, позволяющих выявлять фальсифицированную продукцию.

Процесс дистилляции является определяющим для выделения из бражки летучих соединений, выдержка в дубовых бочках влияет в основном на содержание нелетучих соединений в спиртных напитках, полученных из выдержанных зерновых дистиллятов. К летучим органическим соединениям, содержащимся в виски, относятся сложные эфиры, высшие спирты, жирные кислоты, альдегиды и кетоны, соединения серы, лактоны, летучие фенолы и

др. К нелетучим соединениям относятся фенольные и фурановые соединения: дубильные вещества (галловая и эллаговая кислоты), продукты распада целлюлоз, гемицеллюлоз (фурфурол, 5-МФ и 5-ГМФ) и низкомолекулярные производные лигнина (кониферилловый альдегид, ванилин, ванилиновая кислота, синаповый альдегид, синаповая кислота, сиреневый альдегид, сиреневая кислота, 4-гидроксibenзальдегид, р-кумаровая кислота).

Некоторые летучие соединения при выдержке также претерпевают существенные изменения, которые связаны с типом бочек. Изменения в свойствах дистиллята в ходе выдержки могут быть вызваны потерей или подавлением ароматических соединений вследствие испарения соединений с низкой точкой кипения через древесину, адсорбции их к поверхности бочки или химической реакции, приводящей к уменьшению содержания в виски летучих соединений, или к изменению его органолептических свойств. К химическим реакциям, влияющим на изменение содержания летучих компонентов в дистилляте, относятся реакции окисления и ацетилирования [5]. Однако химические реакции, приводящие к изменению содержания летучих органических примесей в виски, в настоящее время недостаточно изучены.

Комплексное исследование содержания летучих и нелетучих органических соединений широко применяется для идентификации виски в странах ЕС. Такие показатели, как содержание летучих соединений - н-пропанола, изобутанола, фенилэтилового спирта и нелетучих соединений - ванилина, ванилиновой кислоты, сиреневого альдегида используются для дифференциации между различными брендами виски; содержание 3-метилбутанола и 2-метилбутанола указывает на качество купажа виски. Солодовые и купажируемые виски различают, используя соотношения (2-метилбутанол + 3-метилбутанол)/изобутанол и (3-метилбутанол/2-метилбутанол), а также содержание фенилэтилового спирта. Исследование содержания этилацетата, 1,2-метилбутанола, изоамилового спирта, этилового эфира каприновой кислоты, уксусной кислоты, фурфурола и виски-лактона применяется для определения сроков выдержки висковых дистиллятов. Отсутствие этиллактата является маркером фальсифицированной продукции [4,6]. Присутствие фенольных и фурановых соединений - 5-ГМФ, ванилина, сиреневого альдегида, гваякола свидетельствует о том, что спиртные напитки хорошего качества [7].

Для анализа спиртных напитков, в том числе виски применяются различные аналитические методы: химические [8], спектральные [9,10], газовая хроматография [4,6,11], высокоэффективная жидкостная хроматография [12,13] и др.

Самым распространенным методом исследования летучих органических примесей в спиртных напитках является газовая хроматография с различными типами детектирования. Особенностью газовой хроматографии является тот факт, что подвижная фаза должна находиться в газообразном состоянии, в качестве газов-носителей используют индивидуальные газы, газообразные соединения или смеси газов и газообразных соединений. Наиболее часто используемым при исследовании спиртных напитков является пламенно-ионизационный детектор. В качестве неподвижной фазы используются полярные и неполярные хроматографические колонки. Расширить информативные возможности газовой хроматографии позволяет ее сочетание с масс-спектрометрией [11]. Зачастую для дифференциации и идентификации виски используется метод газовой хроматографии совместно с методом ольфактометрии [14].

Для анализа фенольных и фурановых соединений в странах ЕС в основном используется метод обращено-фазовой ВЭЖХ с различными типами детектирования: спектрофотометрическим, флуориметрическим, электрохимическим. Наиболее часто используемым детектором является спектрофотометрический, так как фенольные и фурановые соединения характеризуются сильным поглощением в УФ области. Вследствие существенного различия в полярности соединений с различными заместителями в ароматическом кольце в основном используется градиентное элюирование в широком диапазоне концентраций органического компонента подвижной фазы. В качестве альтернативы используют бифункциональные неподвижные фазы, содержащие как гидрофобные, так и полярные группы.

В качестве пробоподготовки образцов спиртных напитков перед анализом в основном используют методы мембранного фильтрования, вакуумной дистилляции, жидкостной экстракции, твердофазной микроэкстракции [15].

В настоящее время на территории РФ оценку качества виски и зерновых дистиллятов осуществляют по органолептическим и физико-химическим показателям.

Для определения органолептических показателей пользуются методами анализа, включенными в действующий ГОСТ 33817-2016 «Спирт этиловый из пищевого сырья, напитки спиртные. Методы органолептического анализа», а для определения физико-химических показателей методами анализа в соответствии с ГОСТ 32036-2013 «Спирт этиловый из пищевого сырья. Правила приемки и методы анализа» [16, 17]. Физико-химические методы анализа являются трудоемкими, длительными по времени и требуют применения большого количества химических реактивов.

В связи с этим совершенствование и внедрение современных аналитических методов, позволяющих проводить комплексный контроль качества и безопасности дистиллятов и спиртных напитков, полученных из зернового сырья, в нашей стране является актуальной аналитической задачей.

Список литературы

1. ГОСТ 33281-2015 Виски. Технические условия [Текст].- Введ. 2017-01-01. – М.: Стандартинформ: Изд-во стандартов, 2015. – 7 с.
2. ГОСТ 33723-2016 «Дистиллят зерновой. Технические условия» [Текст].- Введ. 2017-07-01. – М.: Стандартинформ: Изд-во стандартов, 2016. – 6 с.
3. Piggott J.R. Whisky, Whiskey and Bourbon: Composition and Analysis of Whisky // Encyclopedia of Food and Health. – 2016. – P. 514-518.
4. Гарькуша М.В. Разработка комплексного подхода к идентификации виски с использованием инструментальных методов. Дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук. – Москва, 2016. -183 с.
5. Макаров С.Ю. Основы технологии виски М.: ПРОБЕЛ-2000, 2011. - 196 с.
6. Warden J., Pereira L. GC Analysis of Volatiles in Whisky. A Comparison of Columns of Different Polarity for Resolving Volatile Esters and Higher Alcohols. - Thermo Fisher Scientific, Runcorn, Cheshire, UK [PO20373_E02/07].
7. Aylott R.I. Analytical Strategies to Confirm the Generic Authenticity of Scotch Whisky / R. I. Aylott, W.M. MacKenzie // J. Inst. Brew. –2010. - 116 (3). – P. 215-229.
8. Lee K. Y. M. Origins of flavour in whiskies and a revised flavour wheel: a review / K. Y. M. Lee, Paterson A., Piggott J. R. // Journal of the institute of brewing. – 2001. – Vol. 107 (5). – P. 287-313.
9. Garsia J.S., Vaz B.G., Coriloa Y.E., Ramiresa Ch.F., Saraiva S.A., Sanvidoa G.B., Schmidt E.M., Maia D.R.J., Cosso R.G., Zacca J.J., Eberlin M.N. Whisky analysis by electrospray ionization-Fourier transform mass spectrometry // Food Research International. – 2013. – Vol. 51 (1). – P. 98-106.
10. McIntyre A. C., Bilyk M.L., Nordon A., Colquhoun G., Littlejohn D. Detection of counterfeit Scotch whisky samples using mid-infrared spectrometry with an attenuated total reflectance probe incorporating polycrystalline silver halide fibres // Analytica Chimica Acta. – 2011. – Vol. 690 (2). – P. 228-233.
11. Оселедцева И.В. Научное обоснование и развитие методологии контроля качества коньячных дистиллятов и коньяков. Дисс. на соискание ученой степени докт. техн. наук. - Краснодар, 2017.- 437 с.
12. Ng Ch. Analysis of Phenols in Whisky by HPLC with FL detection // AppNote 2/2012.
13. Nie Y. Determining Phenolic Compounds in Whisky using direct large volume injection and stir bar sorptive extraction / Y. Nie, E. Benne // Salytical Solutions. – 2012. – 02. – P. 1-11.

14. Lahne J. Aroma characterization of American rye whiskey by chemical and sensory assays // Thesis for the degree of Master of Science in Food Science and Human Nutrition in the Graduate College of the University of Illinois at Urbana-Champaign. – Urbana, Illinois. - 2010. – 140 P.
 15. Campillo N., Peñalver R., Hernández-Córdoba M. Solid-phase microextraction for the determination of haloanisoles in wines and other alcoholic beverages using gas chromatography and atomic emission detection // Journal of Chromatography A. -2008. - № 1210. – P. 222–228.
 16. ГОСТ 33817-2016 Спирт этиловый из пищевого сырья, напитки спиртные. Методы органолептического анализа, [Текст].- Введ. 2018-01-01. – М.: Стандартиформ: Изд-во стандартов, 2016. – 18 с.
 17. ГОСТ 32036-2013 Спирт этиловый из пищевого сырья. Правила приемки и методы анализа, [Текст].- Введ. 2014-07-01. – М.: Стандартиформ: Изд-во стандартов, 2014. – 23 с.
-