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

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-4-2479
https://elibrary.ru/XOJSEC

Оригинальная статья
https://fptt.ru

Определение анионов неорганических кислот в спиртных дистиллированных напитках методом капиллярного электрофореза с кондуктометрическим детектированием

Н. В. Шелехова*, И. М. Абрамова, Т. М. Шелехова

Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 07.12.2022
Принята после рецензирования: 31.03.2023
Принята к публикации: 04.04.2023

**Н. В. Шелехова: 4953610101@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-7735-2942*
И. М. Абрамова: https://orcid.org/0000-0001-9297-0554
Т. М. Шелехова: https://orcid.org/0000-0003-3851-4034

© Н. В. Шелехова, И. М. Абрамова, Т. М. Шелехова, 2023

Аннотация.
Спиртные дистиллированные напитки производят во многих странах мира, в том числе и в России. Совершенствование научно-практических основ контроля качества и безопасности таких напитков на базе современных инструментальных методов анализа является актуальной задачей. Несмотря на объем экспериментальных и теоретических исследований, направленных на определение химического состава спиртных напитков, данная область остается мало изученной. Цель работы – исследовать и экспериментально подтвердить перспективность метода капиллярного электрофореза для определения анионов в спиртных напитках.
Объектами исследования являлись модельные растворы и 30 образцов спиртных дистиллированных напитков, приобретенных путем случайной выборки в розничной торговой сети. Аналитические исследования проводили на системе капиллярного электрофореза PrinCE 560, оснащенной кондуктометрическим детектором.
В результате исследования подобрали параметры электрофоретического анализа, которые обеспечивают селективное качественное и количественное определение 5 целевых аналитов за 9 мин. Разработали состав буферного раствора и установили оптимальные соотношения электролитов: 30 мМоль/дм^3 L-Histidine и 30 мМоль/дм^3 2-(N-Morpholino) ethanesulfonic acid Monohydrate. Выявили корреляционную зависимость площади пика от массовой концентрации для целевых аналитов в диапазоне 0,1–10 мг/дм^3. Экспериментально подтвердили применимость предложенного подхода для качественного и количественного определения хлорид-, нитрат-, сульфат-, фторид- и фосфат-ионов для идентификации виски, рома, текилы, самогона, зерновых и ромовых дистиллятов. Сравнительный анализ качественного и количественного состава анионов образцов виски различного географического происхождения показал, что все исследованные образцы содержат хлориды в диапазоне массовых концентраций 0,22–52,74 мг/дм^3, нитраты 0,60–0,06 мг/дм^3, сульфаты 0,25–17,59 мг/дм^3 и фосфаты 0,75–12,70 мг/дм^3.
Результаты исследования могут стать основой для разработки метрологически аттестованной методики качественного и количественного определения состава анионов органических и неорганических кислот в спиртных дистиллированных напитках.

Ключевые слова. Дистилляты, капиллярный электрофорез, идентификация, анионы, кондуктометрическое детектирование, виски, ром, самогон, текила, импортозамещение

Финансирование. Исследование проведено за счет средств субсидии на выполнение государственного задания (тема № FGMF 2022006).

Для цитирования: Шелехова Н. В., Абрамова И. М., Шелехова Т. М. Определение анионов неорганических кислот в спиртных дистиллированных напитках методом капиллярного электрофореза с кондуктометрическим детектированием // Техника и технология пищевых производств. 2023. Т. 53. № 4. С. 796–806. https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-4-2479

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-4-2479
https://elibrary.ru/XOJSEC

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

Inorganic Acid Anions in Distilled Alcoholic Beverages: Capillary Electrophoresis with Conductometric Detection

Nataliya V. Shelekhova*, Irina M. Abramova, Tamara M. Shelekhova

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

Received: 07.12.2022
Revised: 31.03.2023
Accepted: 04.04.2023

**Nataliya V. Shelekhova: 4953610101@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-7735-2942*
Irina M Abramova: https://orcid.org/0000-0001-9297-0554
Tamara M. Shelekhova: https://orcid.org/0000-0003-3851-4034

© N.V. Shelekhova, I.M. Abramova, T.M. Shelekhova, 2023

Abstract.
Distilled alcoholic drinks are popular all over the world. Monitoring the quality and safety of such drinks requires modern instrumental methods. Chemical composition of alcoholic beverages has become focus of numerous experimental and theoretical publications. However, this area remains understudied. This research provided an experimental confirmation of the capillary electrophoresis as a prospective method for determining anions in alcoholic beverages.
The study involved model solutions and 30 samples of distilled alcoholic beverages purchased by random sampling from a retail chain. The chemical analysis relied on a PrinCE 560 capillary electrophoresis system equipped with a conductometric detector. The study revealed the working parameters for electrophoretic analysis that provided a selective qualitative and quantitative test of five target analytes in 9 min. The optimal composition of the buffer solution and the optimal electrolyte ratios were 30 mmol/dm^3 L-Histidine and 30 mmol/dm^3 2-(N-Morpholino) ethanesulfonic acid Monohydrate. The correlation between the peak area and the mass concentration was at 0.1–10 mg/dm^3 for the target analytes. The approach proved effective in determining chloride, nitrate, sulfate, fluoride, and phosphate ions in whiskey, rum, tequila, moonshine, grain, and rum distillates. The study also included a comparative analysis of the qualitative and quantitative anion profiles in whiskey samples from different countries. All the samples contained 0.22–52.74 mg/dm^3 chlorides, 0.60–0.06 mg/dm^3 nitrates, 0.25–17.59 mg/dm^3 sulfates, and 0.75–12.70 mg/dm^3 phosphates.
Research prospects include a metrologically certified method to identify the anion composition of organic and inorganic acids in distilled alcoholic beverages.

Keywords. Whiskey, capillary electrophoresis, distillates, identification, anions, rum, samogon, tequila, conductometric detection, import substitution

Funding. The research was part of state task No. FGMF 2022006.

For citation: Shelekhova NV, Abramova IM, Shelekhova TM. Inorganic Acid Anions in Distilled Alcoholic Beverages: Capillary Electrophoresis with Conductometric Detection. Food Processing: Techniques and Technology. 2023;53(4):796–806. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-4-2479

Введение

Спиртные дистиллированные напитки производят во многих странах мира, в том числе и в России [1–5]. Рынок алкогольной продукции в нашей стране представлен разнообразным ассортиментом, в котором важное место занимают такие крепкие алкогольные напитки, как водка, коньяк, самогон, ром, текила и виски. Розлив виски с использованием дистиллятов иностранного производства получил широкое распространение на отечественных предприятиях алкогольной отрасли. Однако в рекламе это позиционируется как производство российского виски. Поэтому в последнее время производители России начали проявлять заинтересованность в производстве отечественных крепких дистиллированных напитков, таких как виски.

Преимуществом организации полного цикла производства виски в нашей стране является наличие зернового сырья и ресурсов, позволяющих производить продукцию высокого качества и с хорошими органолептическими характеристиками [6]. Это создает условия для быстрого наращивания темпа выпуска необходимых для удовлетворения потребностей населения объемов виски.

Ситуация, связанная с введением санкций, требует проведения мероприятий по импортозамещению и развитию отечественного производства. Так как российские производители имеют нужные ресурсы, то они могут производить крепкие алкогольные напитки, которые расширят ассортимент продукции. Это поможет усилить и стабилизировать российский рынок алкоголя [7–9]. Интенсификация производства дистиллированных алкогольных напитков позволит решить задачу импортозамещения и удовлетворить потребности населения в недорогой, качественной и безопасной алкогольной продукции. Данное направление согласуется с задачами государственных программ: Стратегией повышения качества пищевой продукции РФ до 2030 г., Программой развития сельского хозяйства и регулирования рынков сельскохозяйственной продукции, сырья и продовольствия до 2025 г. и Долгосрочном прогнозе социально-экономического развития сельского хозяйства РФ до 2036 г.

При учете сложности и многокомпонентности состава крепких алкогольных напитков необходимо разрабатывать и внедрять в практику промышленных предприятий инструментальные методы анализа, которые обеспечивают контроль показателей качества и безопасности выпускаемой продукции [10]. Совершенствование научно-практических основ контроля качества и безопасности алкогольной продукции на базе современных инструментальных методов анализа выведет уровень производства на новую ступень развития [11, 12].

Ионный состав спиртных напитков имеет значение. В результате многолетних исследований учеными ВНИИПБТ разработан производственно-технологический регламент ПТР 10-1292-99, содержащий рекомендации по концентрациям анионов и катионов [13]. Однако влияние ионного состава на органолептические характеристики и стойкость при хранении спиртных дистиллированных напитков мало изучено. Недостаточная разработанность методик для установления анионного состава крепких дистиллированных напитков является сдерживающим фактором при проектировании их производства [1, 12, 13].

Из многообразия инструментальных методов анализа, используемых в аналитической практике для мониторинга микроэлементного состава жидких многокомпонентных сред, следует выделить метод капиллярного электрофореза, который приобретает популярность за счет низкой стоимости анализа, экспрессности, высокой точности и малого объема пробы [14–16]. Информация о микроэлементном составе сырья даст возможность направленно регулировать качественные показатели выпускаемой алкогольной продукции на всех этапах технологической обработки [17].

Реализация мер, направленных на повышение качества испытаний алкогольной продукции, стала предпосылкой для разработки новых инструментальных методик определения анионного состава алкогольных и безалкогольных напитков. Например, методика М 04-79-2013 (ФР.1.31.2013.14659) предназначена для измерений методом капиллярного электрофореза с УФ-детектированием массовой концентрации хлорид-, сульфат- и нитрат-ионов в соках и соковой продукции, винах и винодельческой продукции (включая коньячные дистилляты), пиве и продуктах пивоварения, водках и ликероводочных изделиях. Однако данная методика не позволяет определять фторид- и фосфат-ионы.

Таким образом, вышесказанное подтверждает и актуализирует необходимость проведения углубленных исследований в области создания аналитических методик, которые базируются на применении метода капиллярного электрофореза для изучения микроэлементного состава дистиллированных спиртных напитков.

Цель исследования – выявить и обосновать целесообразность разработки методики определения анионного состава алкогольной продукции, оценить аналитические возможности метода капиллярного электрофореза для определения анионов неорганических кислот в спиртных дистиллированных напитках и получить экспериментальное подтверждение перспективности методики путем опробования на реальных объектах.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись искусственные модельные смеси, включающие хлорид-, нитрат-, сульфат-, фторид- и фосфат-ионы с заданной массовой концентрацией 0,1, 1,0, 5,0 и 10 мг/дм^3, а также 30 образцов виски, рома, текилы, самогона, зерновых и ромовых дистиллятов. При приготовлении модельных и градуировочных растворов использовали реактивы квалификации х.ч. с содержанием основного вещества не менее 99,0 % (Sigma-Aldrich) и особо чистую воду для HPCE с электропроводностью 0,5 μС/см^3 при температуре 20 °С (Agilent Technologies, Part No. 5062-8578). Аналитические определения для каждой пробы проводили с дву-трехкратным повторением.

Исследование проводили методом капиллярного электрофореза по методике, разработанной в ходе данной работы. Кондуктометрический детектор калибровали методом абсолютной градуировки по искусственным смесям. Использовали систему капиллярного электрофореза PrinCE 560 (Prince Technologies B.V., Нидерланды) с автосэмплером на 30/48-позиций и кондуктометрическим детектором с пределом детектирования 1×10^{-10} г/см^3 (сведения о поверке № 14-03-2022-139-941252). Принцип действия системы капиллярного электрофореза заключается в разделении анализируемой пробы в кварцевом капилляре под действием электрического поля из-за различной подвижности ионов и последующем детектировании кондуктометрическим детектором.

Управление системой капиллярного электрофореза осуществляли при помощи персонального компьютера посредством специализированного программного обеспечения WPrince Version 7.1. Данное программное обеспечение обеспечивает контроль и установку режимных параметров системы: температуру капилляра и давление с уровнем защиты программного обеспечения «С» в соответствии с МИ 3286-2010. Для промывки капилляра использовали раствор гидроокиси натрия молярной концентрации 1,0 моль/дм^3. Обработку графических результатов проводили с применением программного обеспечения UniChromTM, версия 5.0.2.859 (Беларусь). Статистическую обработку результатов экспериментов проводили в соответствии с рекомендациями ГОСТ ИСО 5725-6-2003.

Все необходимые взвешивания проводили на аналитических весах непрямого действия GR200 (Япония) с погрешностью взвешивания не более ± 0,0003 г. (сведения о поверке № 12-05-2022-155103577). Для дозирования применяли микродозаторы одноканальные с переменным объемом 0,1–1,0 и 1,0–5,0 см^3. Для приготовления водно-спиртовых растворов использовали спирт этиловый ректификованный из зернового сырья по ГОСТ 5962-2013.

Результаты и их обсуждение

Минеральный состав дистиллированных алкогольных напитков определяется минеральным составом воды и дистиллятов, применяемых в производстве. Исследованиям в данном векторе посвящены работы Т. И. Гугучкиной, Л. М. Джанполодяна, З. Н. Кишковского, А. Д. Лашхи, Э. Я. Мартыненко, В. М. Малтобара, Л. А. Оганесянца, И. В. Оселедцевой, Н. Т. Семененко, И. М. Скурихина, М. С. Чаво, Ю. Ф. Якубы и других ученых [18, 19]. Ученые установили, что анионный состав влияет на потребительские свойства спиртных напитков, в том числе на стабильность при хранении. Несмотря на большой объем экспериментальных и теоретических исследований, направленных на определение химического состава спиртных напитков, данная область остается недостаточно изученной.

На первом этапе исследования, направленного на систематизацию и анализ материалов научных источников, выявлена недостаточная разработанность современных методик анализа для проведения всесторонних и полных исследований химического состава алкогольной продукции. Отечественная аналитическая база в достаточной мере не обладает инструментальными методиками, позволяющими экспрессно, селективно и с высокой степенью достоверности устанавливать анионный состав алкогольных напитков. Обозначенная проблема может быть решена за счет мероприятий по разработке и внедрению новых методик анализа. Например, для анализа анионного состава виски. Разработка новых способов анализа анионного состава приведет к упрощению и упорядочению процедур не только входного контроля качества сырья, но и готовой продукции, а также будет способствовать решению задачи интенсификации и оптимизации производства спиртных напитков.

Содержание растворенных веществ и отдельных микроэлементов может оказывать как положительное, так и негативное влияние на органолептические характеристики напитков. Например, хлориды в умеренных концентрациях создают мягкие тона послевкусия, нитраты придают неприятный горьковато-вяжущий привкус, сульфаты создают устойчивую горечь во вкусе, фосфаты формируют кислый либо неприятный мыльный привус в зависимости от концентрации [13]. Кроме того, химический состав влияет на стабильность напитков при хранении [13].

Таким образом, на основании анализа литературного обзора мы сформировали перечень аналитов, подлежащих идентификации. Установлено, что наибольший научный и практический интерес представляет определение анионов неорганических кислот: хлорид-, нитрат-, сульфат-, фторид- и фосфат-ионов.

Среди перспективных для решения поставленной задачи хроматографических методов был выбран метод капиллярного электрофореза. В целях технической реализации предлагаемого решения выбрали систему капиллярного электрофореза PrinCE 560 с кондуктометрическим детектированием, которая положительно зарекомендовала себя в исследованиях химического состава пищевой продукции.

Основная цель следующего этапа исследования заключалась в подборе оптимальных параметров работы системы капиллярного электрофореза. Эксперимент по подбору режимов проводили с применением модельных растворов, которые готовили с использованием чистых веществ. В поисках лучших условий электрофоретического анализа варьировали напряжение на источнике, температуру термостатирования капилляра и проб, давление ввода пробы и другие параметры (табл. 1).

Подготовку капилляра перед анализом проводили по следующей схеме: промывка раствором NaOH, деионизованной водой и буферным электролитом. Каждую стадию проводили в течение 10 мин. По окончании работы капилляр последовательно промывали деионизованной водой и раствором NaOH в течение 10 мин для каждой стадии. Затем концы капилляра погружали в парковочные виалы, заполненные деионизованной водой.

Экспериментальным путем подобрали базовый состав рабочего электролита и установили начальные соотношения: 30 мМоль/дм^3 L-Histidine и 30 мМоль/дм^3 2-Morpholinoetha-nesulfonic acid Monohydrate. Приготовление модельных и рабочих растворов проводили при температуре окружающей среды 23 ± 2 °С. Стабильность нулевой линии

Таблица 1. Условия электрофоретического анализа

Table 1. Electrophoretic analysis conditions

Параметр	Интервал варьирования	Шаг	Подобранные параметры
Ввод пробы	Гидродинамический, электрокинетический	–	Гидродинамический
Напряжение на источнике	20–30 кВ	5 кВ	+25 кВ
Детектирование	Кондуктометрическое		Кондуктометрическое
Температура кварцевого капилляра	15–40 °С	5 °С	25 °С
Температура поддона с буферными образцами	15–25 °С	5 °С	25 °С
Давление ввода пробы	10–50 мБар	10 мБар	30 мБар
Время ввода пробы	10–100 с	5 с	25 с
Время анализа	1–10 мин	1 мин	7 мин
Длинна капилляра	50–120 см	10 см	60 см
Промывка капилляра между вводами пробы	1–10 мин	1 мин	2 мин
Промывка капилляра перед работой	Буферный электролит, 1М раствора NaOH, деионизованная вода	1 мин	NaOH 10 мин, деионизованная вода 10 мин, рабочий электролит 10 мин
Промывка капилляра после работы	Буферный электролит, NaOH, деионизованная вода	1 мин	NaOH 10 мин, деионизованная вода 10 мин
Состав буферного электролита	L-Histidine, 2-Morpholinoetha-nesulfonic acid Monohydrate	–	30 мМоль/дм^3 L-Histidine, 30 мМоль/дм^3 2-Morpholinoetha-nesulfonic acid Monohydrate

проверяли, пропуская через кварцевый капилляр рабочий электролит. В ходе исследований экспериментально подтвердили стабильность нулевой линии на протяжении 20 мин.

В целях выявления корреляционной зависимости анализировали модельные водно-спиртовые растворы, содержащие 0,1, 1,0, 5,0 и 10 мг/дм^3 хлоридов, нитратов, сульфатов, фторидов и фосфатов. Свежеприготовленные модельные растворы анализировали с дву-трехкратным повторением. Результаты единичных определений получали в одинаковых условиях с соблюдением выполнения условия приемлемости. Относительное расхождение между двумя параллельными определениями при доверительной вероятности P = 0,95 не превышало 15–20 %.

Для построения градуировочной зависимости мы применили специализированное программное обеспечение, которое входит в состав системы капиллярного электрофореза. На оси абсцисс откладывали концентрацию вещества в модельном растворе, по оси ординат – соответствующее усредненное значение площади пиков, полученных при параллельных измерениях. Экспериментально подтверждено, что градуировочные зависимости являются линейными во всем исследуемом диапазоне концентраций (рис. 1).

Анализируя полученные данные (рис. 1), можно сделать вывод о том, что градуировочные графики линейны в интервале концентраций от 0,1 до 10,0 мг/дм^3. В ходе исследований найдена парная корреляционная зависимость R^2 не менее 0,99 между массовой концентрацией и площадью пика для целевых компонентов модельных растворов. Значение коэффициента корреляции R^2 для хлоридов составило 0,999621, для нитратов – 0,999479, для сульфатов – 0,999352, для фторидов – 0,999214, для фосфатов – 0,998822.

В ходе работ определили порядок выхода, установили времена миграции целевых компонентов и рассчитали некоторые метрологические характеристики. Правильность определения оценивали методом «введено – найдено», сходимость рассчитывали по результатам двух параллельных определений, внутрилабораторную прецизионность – по результатам, полученным в течение двух дней. Установлено, что предложенный способ определения анионов неорганических кислот характеризуется правильностью и воспроизводимостью. Экспериментально подтверждено, что разработанная методика характеризуется приемлемыми валидационными характеристиками. Границы относительной погрешности методики определения ионов неорганической природы в спиртных дистиллированных напитках в диапазоне концентраций от 0,1 до 10 мг/дм^3 составляют не более 20 %.

Несмотря на высокую разделительную способность капиллярного электрофореза, качественный анализ близкорасположенных пиков может вызывать затруднения при идентификации и проведении количественного анализа. На рисунке 2 представлена электрофореграмма модельного раствора анионов неорганических кислот: хлоридов, нитратов, сульфа-

тов, фторидов и фосфатов массовой концентрацией 10 мг/дм³ каждый. Электрофореграмму получили при использовании подобранных параметров (табл. 1).

Установлено, что дрейф нулевой линии, размывание или случаи неполного разделения пиков отсутствуют, пики симметричны, полнота разделения близкорасположенных пиков хлорид- и нитрат-ионов достаточная. Полученная электрофореграмма пригодна для качественной и количественной оценки целевых ионов. Таким образом, результатом первоначальной серии экспериментов стали подобранные условия электрофореза, обеспечивающие селективное качественное и количественное определение 5 целевых аналитов за 9 мин в модельных растворах (табл. 1). Исходя из анализа полученных экспериментальных данных, можно сделать заключение о перспективности развития данного вектора исследований.

Дальнейшие исследования направлены на изучение аналитических возможностей предлагаемой

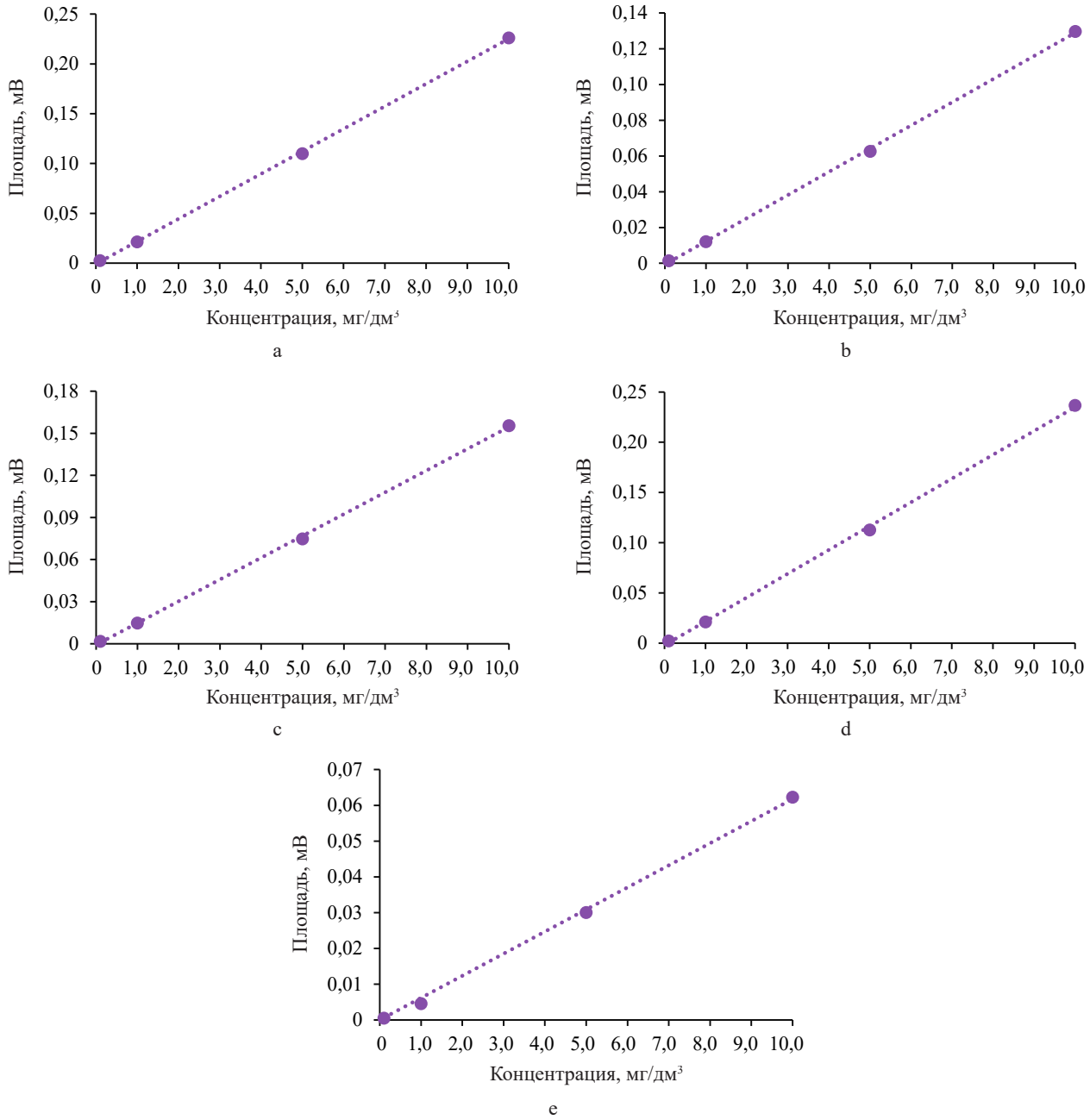
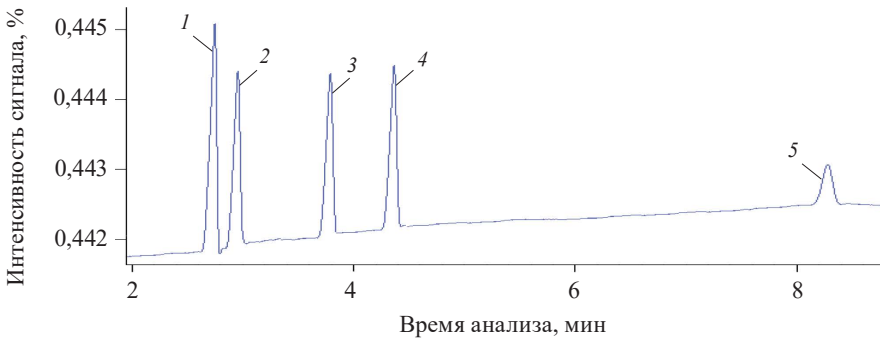


Рисунок 1. Градуировочные графики для хлоридов (a), нитратов (b), сульфатов (c), фторидов (d) и фосфатов (e) в диапазоне концентраций от 0,1 до 10 мг/дм³

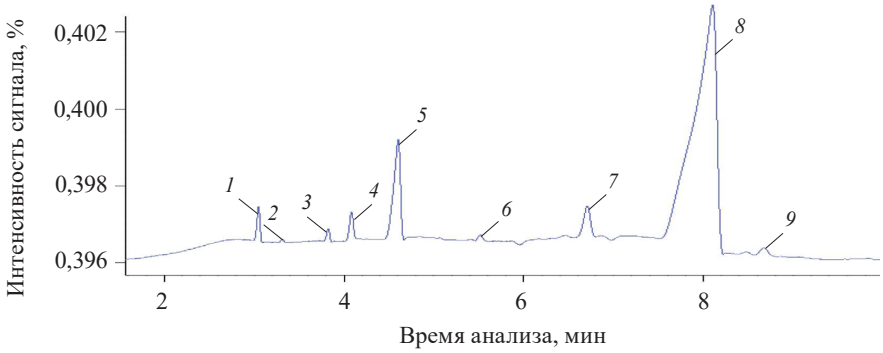
Figure 1. Calibration curves for chlorides (a), nitrates (b), sulfates (c), fluorides (d), and phosphates (e) at 0.1–10 mg/dm³



1 – хлорид-ион, *2* – нитрат-ион, *3* – сульфат-ион, *4* – фторид-ион, *5* – фосфат-ион

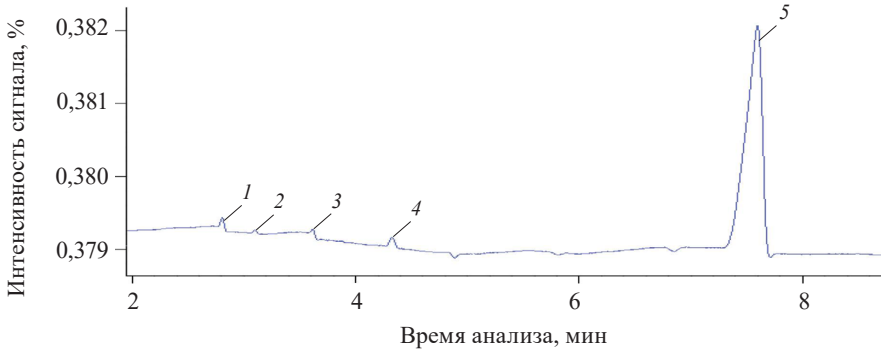
Рисунок 2. Электрофореграмма модельного раствора

Figure 2. Model solution electropherogram



1 – хлорид-ион, *2* – нитрат-ион, *3* – сульфат-ион, *4* – фторид-ион, *5*, *6*, *7* и *8* – неидентифицированные пики, *9* – фосфат-ион

a



1 – хлорид-ион, *2* – нитрат-ион, *3* – сульфат-ион, *4* и *5* – неидентифицированные пики

b

Рисунок 3. Электрофореграмма образцов виски (a) и самогона (b)

Figure 3. Electropherogram: whiskey (a), moonshine (b)

методики на примере испытаний 30 реальных образцов спиртных дистиллированных напитков: виски, рома, чачи, самогона, текилы, ромовых и зерновых дистиллятов. Полученные результаты свидетельствуют о применимости разработанной методики для изучения анионного состава алкогольных напитков. Экспериментально подтверждено, что состав матрицы дистиллированных спиртных напитков не оказывает негативного влияния на идентификацию целевых аналитов (рис. 3).

На электрофореграммах зафиксировано присутствие неидентифицированных пиков. Данный факт указывает на присутствие неизвестных аналитов в анализируемых пробах (рис. 3). На основании анализа основных хроматографических параметров неидентифицированных пиков (площадь пиков и

Таблица 2. Результаты исследования анионного состава спиртных дистиллированных напитков

Table 2. Anionic composition of distilled alcoholic beverages

Идентифицированный компонент, мг/дм^3	Виски	Ром	Чача	Самогон	Текила	Зерновой дистиллят	Ромовый дистиллят
Хлориды	0,22 ± 0,04	4,57 ± 0,91	52,74 ± 10,55	2,14 ± 0,43	0,50 ± 0,10	1,83 ± 0,36	1,03 ± 0,21
Нитраты	0,50 ± 0,10	н/о	0,40 ± 0,08	0,62 ± 0,12	0,06 ± 0,12	0,18 ± 0,04	0,08 ± 0,02
Сульфаты	3,44 ± 0,69	0,25 ± 0,05	17,59 ± 3,52	1,38 ± 0,27	0,86 ± 0,17	3,51 ± 0,70	н/о
Фториды	0,09 ± 0,02	н/о	0,020 ± 0,004	н/о	н/о	н/о	н/о
Фосфаты	1,85 ± 0,37	н/о	7,79 ± 1,56	29,73 ± 5,94	н/о	0,75 ± 0,15	12,70 ± 2,54

н/о – не обнаружено.

н/о – not detected

времена миграции), а также научных данных об анионном составе спиртных дистиллированных напитков выдвинуто предположение о том, что некоторые анионы органических кислот, такие как оксалат-, формиат-, фумарат-, тартрат-, малат- и цитрат-ионы, могут быть зарегистрированы в подобранных условиях. Гипотеза носит вероятностный характер и требует проведения дополнительных исследований в данном направлении.

В результате серии проведенных опытов установили возможность качественного и количественного определения состава анионов неорганических кислот в спиртных дистиллированных напитках методом капиллярного электрофореза с кондуктометрическим детектированием (табл. 2).

Хлорид-ионы идентифицированы во всех исследованных образцах с массовой концентрацией в диапазоне 0,22–52,74 мг/дм^3. Наибольшее содержание хлоридов обнаружено в образце чачи, наименьшее – в виски. Нитрат-ионы в малых концентрациях найдены во всех образцах, кроме рома. Максимальное содержание нитратов (0,6 мг/дм^3) обнаружено в образце самогона, минимальное (менее 0,1 мг/дм^3) – в текиле. Сульфат-ионы массовой концентрацией 0,25–7,59 мг/дм^3 выявлены во всех образцах, кроме ромового дистиллята. Фторид-ионы в незначительных концентрациях (менее 0,1 мг/дм^3) обнаружены в образцах виски и чачи. Фосфат-ионы массовой концентрацией 0,75–12,70 мг/дм^3 найдены в 50 % образцов.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что в анионном составе исследованных спиртных дистиллированных напитков превалируют фосфаты, хлориды и сульфаты, доля нитратов и фторидов менее значительна. Соотношение целевых аналитов к сумме идентифицированных анионов в исследованных образцах отображено на рисунке 5.

Установлено, что по отношению к сумме идентифицированных анионов неорганических кислот доля хлорид-ионов варьировалась от 7 до 95 %, доля нитрат-ионов – от 1 до 11 %, сульфат-ионов – от 5 до 61 %, фторид-ионы обнаруженные лишь в 2 образцах и составляли менее 1 %, фосфат-ионы – от 10 до 92 %. Повышенное содержание фосфатов в образце рома может служить индикатором введения дополнительного фосфорного питания для дрожжей в ходе технологического процесса сбраживания мелассы. Более низкие концентрации фосфатов, обнаруженные в спиртных дистиллированных напитках, можно объяснить внесением в почву фосфорных удобрений. Содержание фторидов в воде варьируется в зависимости от климата и географических условий. Поэтому наличие фторидов может являться маркером географического происхождения. Таким образом, анализ и интерпретация полученных данных позволили сделать вывод о перспективности дальнейших исследований в данном направлении.

В ходе экспериментальных исследований проведен сравнительный анализ анионного состава виски различного географического происхождения. Результаты количественного и качественного анализа, полученные в ходе эксперимента, после первичной статистической обработки приведены в таблице 3.

Как видно из таблицы 3, все исследованные образцы виски содержат хлориды, массовая концентрация которых колеблется в диапазоне 0,86–19,25 мг/дм^3, сульфаты наблюдали в диапазоне 0,38–34,79 мг/дм^3. Большинство образов содержит фосфаты (0,50–4,39 мг/дм^3) и единичный образец фторидов (9,61 мг/дм^3). Максимальное содержание хлорид-ионов (18,25 мг/дм^3) обнаружено в образце виски производства Ирландии, нитратов (1,47 мг/дм^3) в образце из Шотландии, сульфатов (34,79 мг/дм^3) в образце из России, фторидов (9,61 мг/дм^3) и фосфатов (5,07 мг/дм^3) в образце из США.

Сравнительный анализ массовых концентраций идентифицированных анионов неорганических кислот виски IBEX (Россия) не выявил существенных отличий от остальных образцов. Однако следует отметить высокое содержание сульфатов (34,79 мг/дм^3) в образце виски Praskoveyskiy (Россия). Сульфаты в малых количествах придают напиткам гармоничный привкус, но в концентрациях 35–40 мг/дм^3 могут создавать устойчивую горечь. В данном случае, вероятнее

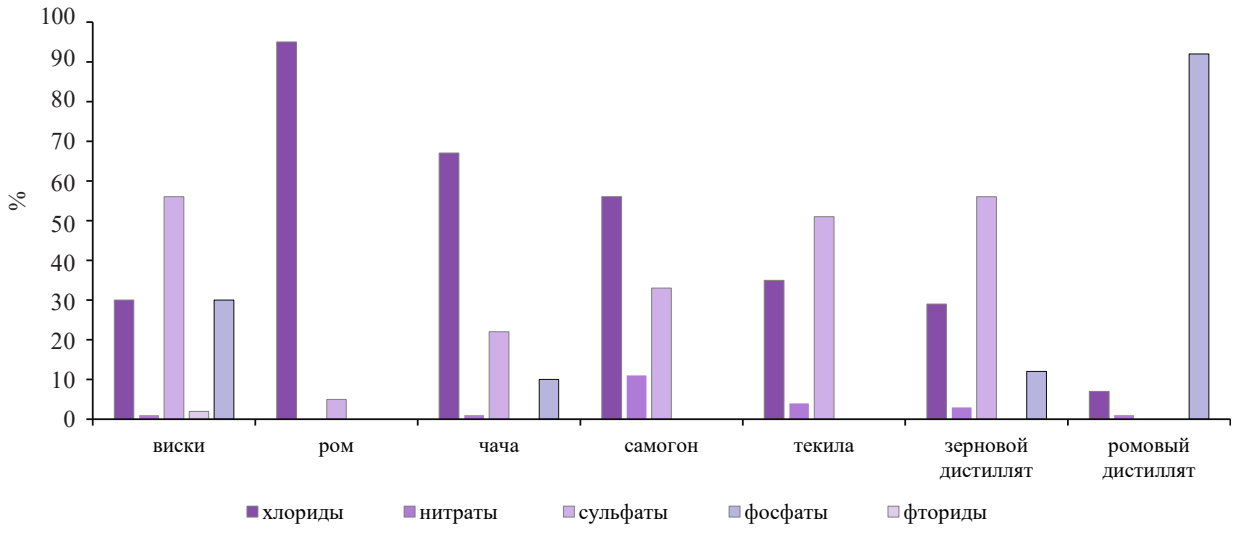


Рисунок 5. Соотношение целевых аналитов к сумме идентифицированных анионов, %

Figure 5. Target analytes vs. total identified anions, %

Таблица 3. Результаты исследования образцов виски различного географического происхождения

Table 3. Whiskey samples from different countries

Идентифицированный компонент, мг/дм^3	Виски							
	Шотландия		Ирландия		США		Россия	
	Scottish Land	Glenrothes	Jameson	Lambay	Jefferson's	Jack Daniels	Praskoveyskiy	IBEX
Хлориды	1,67 ± 0,30	2,65 ± 0,48	1,15 ± 0,21	18,25 ± 3,29	3,01 ± 0,54	0,86 ± 0,15	4,11 ± 0,74	3,65 ± 0,66
Нитраты	1,47 ± 0,26	0,47 ± 0,08	0,59 ± 0,11	3,33 ± 0,60	0,33 ± 0,06	н/о	0,63 ± 0,11	1,11 ± 0,20
Сульфаты	0,84 ± 0,15	11,74 ± 2,11	0,38 ± 0,07	8,57 ± 1,54	3,91 ± 0,70	0,81 ± 0,15	34,79 ± 6,26	4,36 ± 0,78
Фториды	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	9,61 ± 1,73	н/о	н/о
Фосфаты	0,94 ± 0,17	4,39 ± 0,79	н/о	н/о	2,99 ± 0,54	5,07 ± 0,93	0,81 ± 0,15	0,50 ± 0,09

н/о – не обнаружено.

н/о – not detected.

всего, причина высокого содержания сульфатов объясняется особенностями водоподготовки на предприятии. В технологии производства спиртных напитков содержание сульфатов в технологической воде корректируется технологическими приемами. Например, обработкой обратным осмосом. По содержанию остальных анионов значимых отличий не выявлено.

Дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* в ходе биотехнологического процесса не только превращают сахара в этанол и диоксид углерода, но и участвуют в образовании соединений серы. Кроме того, некоторые исследователи считают, что перегонка в медном кубе влияет на концентрацию серы и коррелирует со временем контакта дистиллята с медью [20]. Однако имеются сведения о том, что дистилляция может вызывать как образование, так и снижение уровня летучих веществ серы [21, 22]. Изучение метаболизма штаммов дрожжей, применяемых в технологии виски, температуры брожения и инокуляции дрожжей, технологических процессов перегонки с использованием предлагаемой методики определения состава неорганических анионов приведет к лучшему пониманию механизмов образования различных химических соединений, которые присутствуют в спиртных дистиллированных напитках.

Таким образом, исследованные образцы виски отечественного производства по анионному составу не обладают значительными отличиями от зарубежных аналогов. Поэтому они могут рассматриваться в качестве альтернативного продукта для

удовлетворения потребительского спроса на виски. Наиболее полное использование технологических возможностей по раскрытию производственного потенциала отечественных предприятий, производящих спиртные напитки, актуально в условиях санкциий.

Выводы

В ходе работы мы предложили новое техническое решение для определения анионов неорганических кислот в спиртных дистиллированных напитках на основе метода капиллярного электрофореза с кондуктометрическим детектированием. Границы относительной погрешности определения составляют не более 20 %. Экспериментально подтвердили применимость предложенного подхода для определения хлорид-, нитрат-, сульфат-, фторид- и фосфат-ионов в виски, роме, чаче, самогоне, текиле, зерновых и ромовых дистиллятах. Получили новые научные данные об анионном составе спиртных дистиллированных напитков, которые позволяют расширить перечень идентификационных показателей в контроле качества и безопасности алкогольной продукции.

Образцы виски российского производства могут рассматриваться в качестве альтернативного продукта для удовлетворения потребительского спроса на виски.

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 article represents result of a collective research. The final version of the manuscript was proofread and approved by all the authors.

Conflict of interest

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

References/Список литературы

1. Walker GM, Stewart GG. *Saccharomyces cerevisiae* in the production of fermented beverages. Beverages. 2016;2(4). https://doi.org/10.3390/beverages2040030

2. Pauley M, Maskell D. Mini-review: The role of *Saccharomyces cerevisiae* in the production of gin and vodka. Beverages. 2017;3(1). https://doi.org/10.3390/beverages3010013

3. Cabrera-Toledo D, Mendoza-Galindo E, Larranaga N, Herrera-Estrella A, Vásquez-Cruz M, Hernández-Hernández T. Genomic and morphological differentiation of spirit producing *Agave angustifolia* traditional landraces cultivated in Jalisco, Mexico. Plants. 2022;11(17). https://doi.org/10.3390/plants11172274

4. Terán-Bustamante A, Martínez-Velasco A, Castillo-Girón VM, Ayala-Ramírez S. Innovation and technological management model in the tequila sector in Mexico. Sustainability. 2022;14(12). https://doi.org/10.3390/su14127450

5. Nikitina SYu, Shahov SV, Pyl'nyj DV, Rudakov OB. Analytical control of the quality of the rectated ethanol, water and alcohol distillates. Food Industry. 2018;(6):56–60. (In Russ.). [Аналитический контроль качества ректификованного этанола, водок и спиртовых дистиллятов / С. Ю. Никитина [и др.] // Пищевая промышленность. 2018. № 6. С. 56–60.]. https://elibrary.ru/XUMWOL

6. 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

7. 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.). https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2020.03.004

8. Ageyeva NM, Shirshova AA, Tikhonova AN. Influence of alcoholic and malolactic fermentation on the level of biogenic amines in wine. Food Processing: Techniques and Technology. 2021;51(3):449–457. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2021-3-449-457

9. Krikunova LN, Dubinina EV, Peschanskaya VA, Ulyanova EV. New nitrogen-containing raw materials in distillate technology. Food Processing: Techniques and Technology. 2022;52(1):123–132. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-1-123-132

10. Shelekhova NV. Express method to determine volatile organic impurities in alcoholic distilled beverages based on a combination of GC/FID and GC/MSD. Sorption and Chromatography Processes. 2022;22(1):58–68. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9021

11. Shelekhova NV, Shelekhova TM, Skvortsova LI, Poltavskaya NV. Methods gas chromatography, capillary electrophoresis, chromatography-mass spectrometry in analytical control of alcoholic beverages. Food Industry. 2021;(9):63–64. (In Russ.). https://doi.org/10.52653/PPI.2021.9.9.028

12. 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

13. Burachevskiy II, Vorob′va EV, Zenina GP, Morozova SS. Distillery production technology. Moscow: Pishchepromizdat; 2011. 357 p. (In Russ.). [Технология ликероводочного производства / И. И. Бурачевский [и др.]. М.: Пищепромиздат, 2010. 357 с.].

14. Makeeva DV, Antipova KS, Kartsova LA. Electrophoretic determination of carboxylic acids in blood serum with intracapillary concentration. Analytics and Control. 2022;26(1):13–20. (In Russ.). https://doi.org/10.15826/analitika.2022.26.1.001

15. Navarro-Abril A, Saurina J, Sentellas S. Simultaneous determination of amino acids and biogenic amines by liquid chromatography coupled to mass spectrometry for assessing wine quality. Beverages. 2022;8(4). https://doi.org/10.3390/beverages8040069

16. Farsang R, Kovacs Z, Jarvas G, Guttman A. Ultrahigh-sensitivity capillary electrophoresis analysis of trace amounts of nitrate and nitrite in environmental water samples. Separations. 2022;9(11). https://doi.org/10.3390/separations9110333

17. Rochte JD, Berglund KA. Preliminary studies on the use of reactive distillation in the production of beverage spirits. Beverages. 2019;5(2). https://doi.org/10.3390/beverages5020029

18. Karyakin AV, Petrosyan TsL, Dzhanpoladyan LM. Mineral composition of cognac barrel wood. Winemaking and Viticulture of the USSR. 1972;(4):23–24. (In Russ.). [Карякин А. В., Петросян Ц. Л., Джанполадян Л. М. Минеральный Состав древесины коньячных бочек // Виноделие и виноградарство СССР. 1972. № 4. С. 23–24.].

19. Skurikhin IM. Chemical processes during cognac aging in oak barrels. Winemaking and Viticulture of the USSR. 1960;(1):8–15. (In Russ.). [Скурихин И. М. О химических процессах, происходящих при выдержке коньячных спиртов в дубовых бочках // Виноделие и виноградарство СССР. 1960. № 1. С. 8–15.].

20. Harrison B, Fagnen O, Jack F, Brosnan J. The impact of copper in different parts of malt whisky pot stills on new make spirit composition and aroma. Journal of the Institute of Brewing. 2011;117(1):106–112. https://doi.org/10.1002/j.2050-0416.2011.tb00450.x

21. Wanikawa A, Sugimoto T. A narrative review of sulfur compounds in whisk(e)y. Molecules. 2022;27(5). https://doi.org/10.3390/molecules27051672

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