

Анна Владиславовна Яновская

Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения, аспирант кафедры органической и аналитической химии, Россия, Красноярск

E-mail: entalpiya@list.ru

Ольга Петровна Калякина

Сибирский федеральный университет, Институт нефти и газа, доцент базовой кафедры химии и технологии природных энергоносителей и углеродных материалов, кандидат химических наук, доцент, Россия, Красноярск

E-mail: kalyakina@mail.ru

Андрей Петрович Кузьмин

Сибирский федеральный университет, заведующий лабораторией спектроскопических методов анализа Центра коллективного пользования, Россия, Красноярск

E-mail: apkuzmin@mail.ru

Полина Владимировна Захарченко

Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения, магистрант кафедры органической и аналитической химии, Россия, Красноярск

E-mail: zaharchenko.polia@gmail.com

ПРИМЕНЕНИЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА В ОБНАРУЖЕНИИ ФАЛЬСИФИКАЦИИ СПИРТНЫХ НАПИТКОВ

Анализ алкогольных напитков является одним из актуальных и востребованных видов химической экспертизы в связи с частыми фактами фальсификации данной продукции. Совершенствование подходов к анализу спиртных напитков направлено на решение двух задач: установление безопасности, т.е. идентификация и определение содержания вредных примесей, и распознавание сорта, контрафакта, бракованной и фальсифицированной продукции. Наиболее полную информацию о качестве и происхождении спиртных напитков можно получить комбинацией современных инструментальных методов анализа. В работе проведен анализ образцов водок, приобретенных в торговой сети г. Красноярска, образцов незарегистрированной крепкой алкогольной продукции кустарного производства (самогон) и образцов фальсифицированной продукции методами ионной хроматографии, флуоресценции, УФ-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. В результате анализа определен анионный состав образцов, установлено суммарное содержание основных анионов в исследуемых образцах, изучены их молекулярные спектры. Для определения анионов использован портативный одноколоночный ионный хроматограф PIA-1000. Экспериментально установлено, что одноколоночный вариант ионной хроматографии без подавления фонового сигнала позволяет определить хлорид-, сульфат- и нитрат-ионы в спиртных напитках на требуемом нормативными документами уровне чувствительности. Установлено, что спектры кустарной и фальсифицированной алкогольной продукции имеют принципиальные отличия от спектров легально произведенных спиртных напитков. Для определения фальсификата на этапе скрининга образцов спиртных напитков предложено использовать следующие параметры: повышенное содержание нитрат-ионов; максимум поглощения в УФ-спектре в диапазоне 270–290 нм; интенсивный максимум на длине волны 420–450 нм в спектре люминесценции; наличие пиков в области 1200–1300 см⁻¹ в спектрах комбинационного рассеивания.

Ключевые слова: спиртные напитки, фальсифицированная продукция, ионная хроматография, флуоресценция, УФ-спектроскопия, КР-спектроскопия.

Anna V. Yanovskaya

Siberian Federal University, Institute of Non-Ferrous Metals and Materials Science, post-graduate student of the chair of organic and analytical chemistry, Russia, Krasnoyarsk

E-mail: entalpiya@list.ru

© Яновская А.В., Калякина О.П., Кузьмин А.П., Захарченко П.В., 2021

Вестник КрасГАУ. 2021. № 2. С. 161–166.

Olga P. Kalyakina

Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas, associate professor of basic chair of chemistry and technology of natural energy carriers and carbon materials, candidate of chemical sciences, associate professor, Russia, Krasnoyarsk

E-mail:kalyakina@mail.ru

Andrey P. Kuzmin

Siberian Federal University, head of the laboratory of spectroscopic methods of the analysis of the Center of collective use, Russia, Krasnoyarsk

E-mail:apkuzmin@mail.ru

Polina V. Zakharchenko

Siberian Federal University, Institute of Non-Ferrous Metals and Materials Science, undergraduate of department of organic and analytical chemistry, Russia, Krasnoyarsk

E-mail:zaharchenko .polia@gmail.com

APPLICATION OF INSTRUMENTAL ANALYSIS METHODS IN DETECTING ALCOHOLIC BEVERAGES FALSIFICATION

The analysis of alcoholic beverages is one of the most relevant and demanded types of chemical expertise in connection with frequent facts of these products' falsification. The improvement of the approaches to the analysis of alcoholic beverages is aimed at solving two problems: the first is to establish safety, i.e. the identification and determination of the content of harmful impurities, the second – recognition of the variety, counterfeit, defective and falsified products. The most complete information about the quality and origin of alcoholic beverages one can obtain by the combination of modern instrumental analysis methods. The study analyzes the samples of vodkas purchased in the Krasnoyarsk retail network, the samples of unregistered alcoholic products of handicraft production (moonshine) and the samples of counterfeit products using ion chromatography, fluorescence, UV spectroscopy and Raman spectroscopy. As a result of the analysis, the anionic composition of the samples has been determined, the total content of the main anions in the samples under study was determined, and their molecular spectra have been studied. A portable single-column ion chromatograph PIA-1000 is used to determine the anions. It has been experimentally established that a one-column version of ion chromatography without suppressing the background signal allows the determination of chloride, sulfate and nitrate ions in alcoholic beverages at the sensitivity level required by regulatory documents. It has been established that the spectra of handicraft and falsified alcoholic beverages are fundamentally different from the spectra of legally produced alcoholic beverages. To determine the counterfeit at the stage of screening samples of alcoholic beverages, it is proposed to use the following parameters: increased content of nitrate ions; maximum absorption in the UV spectrum in the range of 270–290 nm; intense maximum at a wavelength of 420–450 nm in the luminescence spectrum; the presence of peaks in the range 1200–1300 cm⁻¹ in the Raman spectra.

Keywords: alcoholic beverages, counterfeit products, ion chromatography, fluorescence, UV spectroscopy, Raman spectroscopy.

Введение. Актуальность внедрения в практику анализа спиртных напитков современных инструментальных методов обусловлена многочисленными фактами их фальсификации, тенденцией к снижению качества ликероводочных изделий, увеличением объемов нелегального производства алкогольной продукции, неконтролируемым государством самогонварением.

В комплексном аналитическом контроле алкогольной продукции выделяют две основных тенденции: первая – установление безопасности, т.е. идентификация и определение содержания вредных примесей, вторая – распознавание сорта, контрафакта, бракованной и фальсифицированной

продукции. При этом совершенствуются как методы определения компонентного состава, к которым относятся различные варианты хроматографии, так и методы определения интегральных показателей с применением оптических методов [1].

Цель исследования. С помощью инструментальных методов анализа разработать маркеры для выявления фальсифицированной алкогольной продукции.

Задачи исследования: провести определение ионного состава и общего содержания ионов в алкогольной продукции методом одноколоночной ионной хроматографии; изучить спектральные свойства образцов алкогольной продукции

методами флуоресценции, УФ- и КР-спектроскопии; установить зависимость спектральных характеристик от происхождения продукции.

Объекты исследования и приборное обеспечение. В качестве объектов анализа были выбраны пять образцов водок, приобретенные в торговой сети «Командор» г. Красноярска, три образца незарегистрированной крепкой алкогольной продукции кустарного производства (самогон) и два образца фальсифицированной продукции, предоставленные экспертно-криминалистическим центром (дислокация г. Красноярск) Управления на транспорте МВД России по Сибирскому федеральному округу. Самогон выбран в качестве заведомо суррогатной спиртосодержащей продукции. Во всех случаях самогон получен сбраживанием сахарозы и отогнан на промышленно выпускаемых самогонных аппаратах, предназначенных для домашнего использования.

Ионный состав образцов определяли методом ионной хроматографии на переносном портативном одноколоночном ионном хроматографе PIA-1000 (Shimadzu Corporation), снабженном кондуктометрическим детектором и разделяющей колонкой Shim-pack IC-AIS (4,6•100 мм). В качестве элюента применяли раствор 2,5 ммоль/дм³ C₆H₄(COOH)₂ (pH=4,0). Скорость потока элюента составляла 1,5 см³/мин.

Для изучения спектральных характеристик спиртных напитков использовали спектрофотометр Lambda 950 (Perkin Elmer), спектрометр комбинационного рассеяния Nicolet Almega XR (Thermo Fisher Scientific), люминесцентный спектрометр LS 55 (Perkin Elmer). Работа выполнена в Центре коллективного пользования СФУ.

Результаты исследования и их обсуждение. Методом ионной хроматографии в первую

очередь контролируется качество воды, входящей в состав дистиллятов и водок. Ионный состав ликероводочной продукции жестко привязан к конкретному производству и может служить маркером при ее идентификации [1, 2]. Стандартная методика для определения содержания катионов и анионов в водке и ликероводочной продукции предусматривает применение двухколоночного ионного хроматографа с кондуктометрическим детектированием и подавлением фоновой электропроводности. Нами для анализа алкогольной продукции использован портативный одноколоночный ионный хроматограф PIA-1000 (Shimadzu Corporation). В работе определяли содержание главных анионов (Cl⁻ и SO₄²⁻) и нитрат-ионов, повышенное содержание которых может свидетельствовать о низком качестве воды и сырья, используемых в производстве спиртных напитков. Экспериментально определено, что чувствительность одноколоночного варианта ионной хроматографии без подавления фонового сигнала достаточна для определения основных неорганических анионов в спиртных напитках.

Установлено, что суммарное содержание неорганических анионов в образцах водок колеблется в диапазоне от 6 до 33 мг/дм³, в то время как в спиртных напитках кустарного производства оно составляет от 46 до 98 мг/дм³. Наибольшее различие наблюдается в содержании нитрат-ионов (не более 30 мг/дм³ – в промышленно выпускаемых образцах и от 40 до 90 мг/дм³ – в кустарных) (табл.). Несмотря на то что определение ионов в ректифицированном пищевом спирте не регламентируется нормативными документами, ионный состав, зависящий от происхождения сырья, может служить дополнительным признаком для идентификации алкогольной продукции [3].

Результаты ионохроматографического анализа спиртных напитков

Марка (производитель)	Содержание анионов С±DC, мг/дм ³			Суммарное содержание анионов, мг/дм ³
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
1	2	3	4	5
Водка				
Урожай на расторопше (ООО «Парламент продакшн»)	2,6±0,2	27,2±0,7	3,4±0,1	33
Пять озер (ООО «Омсквинпром»)	4,3±0,4	8,8±0,5	0,70±0,09	14
Мариинские просторы люкс (ООО «Сибирская водочная компания»)	2,1±0,1	9,2±0,4	0,48±0,01	12
Первак домашний пшеничный (ООО «Русский север»)	2,1±0,1	3,2±0,2	0,77±0,04	6
Бирюса Люкс (ООО «Красноярский водочный завод»)	2,8±0,2	22,5±0,4	3,3±0,1	29

Окончание табл.

1	2	3	4	5
Спиртные напитки кустарного производства				
Самогон (г. Уяр)	2,08±0,09	43,0±1,5	1,0±0,2	46
Самогон (пгт. Саянский)	1,33±0,08	91,4±5,5	5,5±0,3	98
Самогон (пгт. Саянский)	2,59±0,47	83,4±2,6	5,9±0,1	92

К числу перспективных для анализа спиртных напитков относятся спектроскопические методы (неразрушающие), которые в ряде случаев не требуют дополнительной пробоподготовки и позволяют идентифицировать компоненты состава по функциональным группам.

Спектры поглощения в УФ-области для всех исследованных водок представляют собой монотонные ниспадающие линии без ярко выраженных экстремумов (рис. 1).

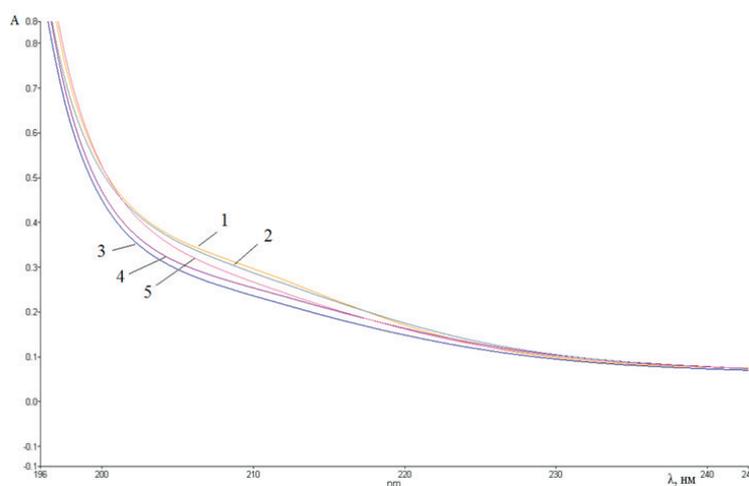


Рис. 1. УФ-спектры образцов водок: 1 – Урожай на Расторопше; 2 – Пять озер; 3 – Мариинские просторы люкс; 4 – Первак домашний пшеничный; 5 – Бирюса Люкс

На рисунке 2 показаны УФ-спектры кустарно произведенной и фальсифицированной продукции. УФ-спектры большинства образцов кустарных спиртных напитков имеют максимумы поглощения в диапазоне 270–290 нм, по литературным данным, соответствующие алифати-

ческим альдегидам, которые являются составляющими сивушного масла [4, 5]. Помимо этого, максимум поглощения при 279–280 нм может соответствовать танинам, которые попадают в напитки с добавлением фруктов и ягод [6].

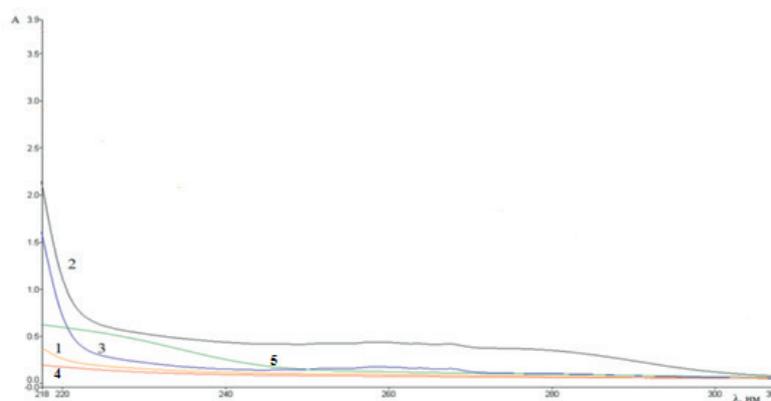


Рис. 2. УФ-спектры образцов кустарных спиртных напитков (1–3) и фальсифицированной продукции (4–5)

В спектрах люминесценции образцов самогонов наблюдаются максимумы в диапазоне длин волн 340–390 нм, характерные для спирта из пищевого сырья, что может быть обусловлено люминесценцией аминокислотных фрагментов белков. В спектрах люминесценции образцов

спиртосодержащей фальсифицированной продукции наблюдается интенсивный пик на длине волны 420–450 нм, что соответствует люминесценции гуминовых кислот, которые могут попадать в продукцию с некачественной водой, в частности при разбавлении [7].

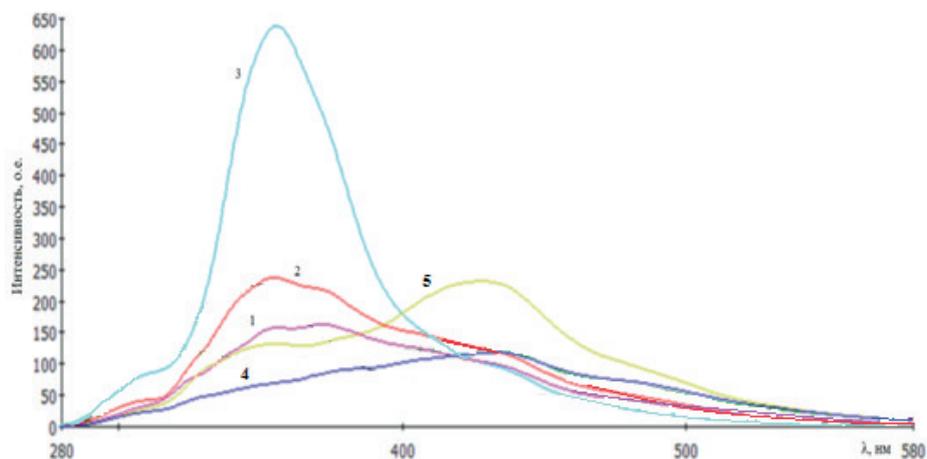


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов кустарных спиртных напитков (1–3) и фальсифицированной продукции (4–5) (длина волны возбуждения 230 нм)

Представляло определенный интерес исследовать образцы методом колебательной спектроскопии. Спектры комбинационного рассеяния образцов спиртных напитков показаны на рисунке 4. По литературным данным, идентифицировать подлинность ректифицированного пищевого спирта и продукции на его основе методами колебательной спектроскопии невозможно, однако они позволяют выявить наличие функциональных групп, содержащихся в анализируемых образцах.

В КР-спектрах всех образцов кустарных алкогольных напитков, помимо пиков спиртов ($800\text{--}900\text{ см}^{-1}$) и валентных колебаний СН- и ОН-групп ($2600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$), наблюдаются пики в области $1200\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, соответствующие изопропильным группам, которые содержатся в сивушном масле. Пики в области $1500\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ характерны для аминсоединений, в том числе аминокислот.

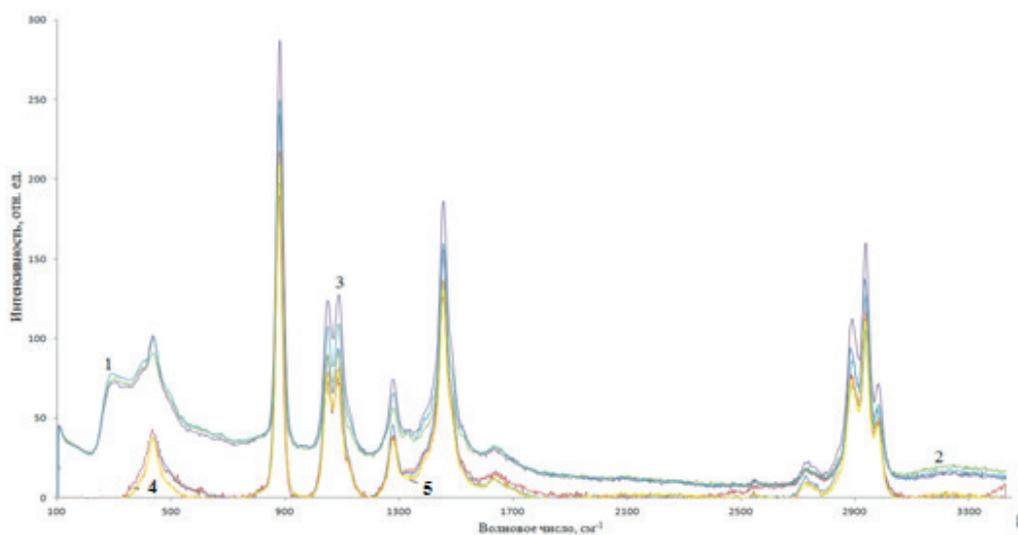


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния образцов кустарных (1–3) и фальсифицированных (4–5) спиртных напитков

Выводы. Таким образом, в качестве индикаторов фальсификации, которые могут быть применены на этапе скрининга образцов спиртных напитков, предлагаются следующие:

- повышенное содержание нитрат-ионов;
- максимум поглощения в УФ-спектре в диапазоне 270–290 нм;
- интенсивный максимум на длине волны 420–450 нм в спектре люминесценции;
- наличие пиков в области 1200–1300 см⁻¹ в спектрах комбинационного рассеивания.

Наиболее полную информацию о происхождении алкогольных напитков можно получить комбинацией современных инструментальных методов.

Литература

1. Рудаков О.Б., Никитина С.Ю. Тренды в аналитическом контроле качества питьевого этанола // Аналитика и контроль. 2017. № 3. С. 180–196.
2. Поляков В.А., Абрамова И.М., Медриш М.Э. [и др.]. Ионная хроматография как инструмент в контроле качества алкогольной продукции // Пища. Экология. Качество: мат-лы XIII междунар. науч.-практ. конф. Красноярск, 2016. С. 60–66.
3. Абрамова И.М. Роль ионной хроматографии в контроле качества спиртных напитков // Пищевая промышленность. 2016. № 3. С. 54–57.
4. Uričková V., Sádecká J. Determination of geographical origin of alcoholic beverages using ultraviolet, visible and infrared spectroscopy // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015. № 148. P. 131–137.
5. Рубайло А.И., Нейман К.М., Шор Е.А. Физические методы исследования. Красноярск: Изд-во СФУ, 2011. 86 с.
6. Казанцева И.Л. К вопросу определения дубильных веществ в спиртосодержащих жидкостях // Теория и практика судебной экспертизы. 2018. № 1. С. 65–70.
7. Поляков В.А., Абрамова И.М. Решение проблемы идентификации этилового спирта различного происхождения в целях совершенствования контроля безопасности и качества ликероводочной продукции // Техника и технология пищевых производств. 2012. № 3. С. 1–9.

Literatura

1. Rudakov O.B., Nikitina S.Yu. Trendy v analiticheskom kontrole kachestva pit'evogo `etanol` // Analitika i kontrol'. 2017. № 3. S. 180–196.
2. Polyakov V.A., Abramova I.M., Medrish M.E. [i dr.]. Ionnyaya hromatografiya kak instrument v kontrole kachestva alkogol'noj produkcii // Pische. `Ekologiya. Kachestvo: mat-ly XIII mezhdunar. nauch.-prakt. konf. Krasnoyarsk, 2016. S. 60–66.
3. Abramova I.M. Rol' ionnoj hromatografii v kontrole kachestva spirtnyh napitkov // Pischevaya promyshlennost'. 2016. № 3. S. 54–57.
4. Uričková V., Sádecká J. Determination of geographical origin of alcoholic beverages using ultraviolet, visible and infrared spectroscopy // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015. № 148. P. 131–137.
5. Rubajlo A.I., Nejman K.M., Shor E.A. Fizicheskie metody issledovaniya. Krasnoyarsk: Izd-vo SFU, 2011. 86 s.
6. Kazanceva I.L. K voprosu opredeleniya dubil'nyh veschestv v spirtosoderzhaschih zhidkostyah // Teoriya i praktika sudebnoj `ekspertizy. 2018. № 1. S. 65–70.
7. Polyakov V.A., Abramova I.M. Reshenie problemy identifikacii `etilovogo spirta razlichnogo proishozhdeniya v celyah sovershenstvovaniya kontrolya bezopasnosti i kachestva likerovodochnoj produkcii // Tehnika i tehnologiya pischevyh proizvodstv. 2012. № 3. S. 1–9.

