



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544:663.51

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10649

### **Экспрессное определение кротонового альдегида в спиртных напитках методом газовой хромато-масс-спектрометрии**

**Олег Борисович Рудаков<sup>1</sup>✉, Наталия Викторовна Шелехова<sup>2</sup>,  
Ярослав Олегович Рудаков<sup>3</sup>, Владимир Федорович Селеменев<sup>3</sup>,  
Константин Константинович Полянский<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия, ✉robi57@mail.ru

<sup>2</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии, ВНИИПБТ – филиал  
Федерального исследовательского центра питания, биотехнологии и безопасности пищи, Москва,  
Россия

<sup>3</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

<sup>4</sup>Воронежский филиал Российского экономического университета имени Г.В. Плеханова, Россия

**Аннотация.** В статье представлен экспрессный способ определения кротонового альдегида в спиртных напитках с применением газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Разработка направлена на решение задачи совершенствования аналитического контроля качества и безопасности алкогольной продукции. Сопоставление результатов определений объемной доли кротонового альдегида в модельных растворах, полученных методом ГХ-МС и методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием (ГХ-ПИД) показали тождественность определений в пределах допустимых погрешностей, что позволяет сделать вывод о целесообразности применения комбинации этих двух аналитических инструментов для надежной идентификации спиртосодержащей продукции. В настоящее время ГХ-МС становится приоритетным инструментальным методом, применяемым в аккредитованных аналитических лабораториях в идентификации примесей контаминантов в алкогольной продукции. Кротоновый альдегид содержится в количествах выше ПДК в суррогатах спиртных напитков, в денатурированном этаноле. Разработка экспрессных методик идентификации и количественного определения кротонового альдегида на хромато-масс-спектрометрическом оборудовании является актуальной проблемой. Анализ выполняли на газовом хроматографе Agilent 8890, оснащенный масс-селективным детектором модели 5977В, капиллярной колонкой высокой полярности HP-FFAP длиной 50 м. В результате проведенных экспериментов были подобраны оптимальные режимы для определения кротонового альдегида. Разработанный способ определения кротонового альдегида в алкогольных напитках с применением ГХ-МС может быть рекомендован для применения в контроле качества и безопасности алкогольной продукции, а также в судебно-медицинской экспертизе в качестве референтной методики для подтверждения достоверности идентификации кротонового альдегида. Наиболее эффективным в такой идентификации являются параллельные определения с применением ГХ-МС и аттестованной методикой с применением ГХ-ПИД (ГОСТ 31811-2012).

**Ключевые слова:** кротоновый альдегид, газовая хромато-масс-спектрометрия, газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектированием, алкогольная продукция, денатуранты этанола

**Благодарности:** исследования проводились с использованием оборудования ЦКП имени профессора Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университета, дооснащение которого проведено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, Соглашение № 075-15-2021-662

**Для цитирования:** Рудаков О.Б., Шелехова Н.В., Рудаков Я.О., Селеменев В.Ф., Полянский К.К. Экспрессное определение кротонового альдегида в спиртных напитках методом газовой хромато-масс-спектрометрии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 5. С. 580-590. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10649>



Original article

## Express determination of crotonaldehyde in alcoholic beverages by gas chromatography-mass spectrometry

Oleg B. Rudakov<sup>1✉</sup>, Natalia V. Shelekhova<sup>2</sup>, Yaroslav O. Rudakov<sup>3</sup>, Vladimir F. Selemenev<sup>3</sup>, Konstantin K. Polyansky<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation, ✉robi57@mail.ru

<sup>2</sup>All-Russian Scientific Research Institute of Food Biotechnology, All-Russian Research Institute of Food Biotechnology – a branch of the Federal Research Centre of Nutrition, Biotechnology and Food Safety, Moscow, Russian Federation

<sup>3</sup>Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

<sup>4</sup>Voronezh branch of Plekhanov Russian University of Economics, Voronezh, Russian Federation

**Abstract.** The article presents an express method for the determination of crotonaldehyde in alcoholic beverages using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The development is aimed at solving the problem of improving the analytical quality control and safety of alcoholic beverages. The comparison of the results of determinations of the volume fraction of crotonaldehyde in model solutions obtained by GC-MS and gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID) showed the identity of the determinations within the limits of permissible errors, which allows us to substantiate the expediency of using a combination of these two analytical tools for reliable identification of alcohol-containing products. Currently, GC-MS is becoming a priority instrumental method used in accredited analytical laboratories for the identification of contaminant impurities in alcoholic beverages. Crotonaldehyde is found in quantities above the MPC in alcohol substitutes, in denatured ethanol. The development of express methods for the identification and quantitative determination of crotonaldehyde using chromatography-mass-spectrometric equipment is an urgent problem. The analysis was performed using Agilent 8890 gas chromatograph equipped with a model 5977B mass selective detector and HP-FFAP capillary column (50 m). As a result of the experiments, the optimal modes for the determination of crotonaldehyde were selected. The developed method for the determination of crotonaldehyde in alcoholic beverages using GC-MS can be recommended for use in quality control and safety of alcoholic products, as well as in forensic examination as a reference method to confirm the reliability of the identification of crotonaldehyde. Parallel determinations using GC-MS and a certified method using GC-FID (GOST 31811-2012) are the most effective for such identification.

**Keywords:** crotonaldehyde, gas chromatography-mass spectrometry, gas chromatography with flame ionization detection, alcoholic products, ethanol denatured.

**Acknowledgments:** The experimental studies were carried out using the facilities of the Professor Borisov Centre for Collective Use, Voronezh State Technical University, more equipment for which was obtained with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, Agreement No. 075-15-2021-662.

**For citation:** Rudakov O.B., Shelekhova N.V., Rudakov Ya.O., Selemenev V.F., Polyansky K.K. Express determination of crotonaldehyde in alcoholic beverages by gas chromatography-mass spectrometry. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022. 22(5): 580-590. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10649>

### Введение

Концепция перехода Российской Федерации к устойчивому развитию включает в себя наряду с другими аспектами развитие науки и высоких технологий, экологическую политику и противодействие угрозам природного и техногенного характера, стратегию природопользования и экологизацию хозяйственной деятельности, демографическую поли-

тику, политику в области здорового питания человека. В целях реализации концепции разработан ряд государственных программ: «Доктрина продовольственной безопасности РФ», «Экологическая доктрина РФ», «Основы государственной политики в области экологического развития РФ на период до 2030 г.». Эти программы взаимосвязаны, так как здоровье населения и экологическое благополучие невозможно рассматривать отдельно



друг от друга. На основании вышеизложенного становится очевидной необходимость создания новых способов мониторинга химических соединений, негативно влияющих на экологию и здоровье человека. В рамках указанных программ Министерство науки и высшего образования РФ оснастило ЦКП имени профессора Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университета современным инструментальным оборудованием, на котором выполняется, в частности, цикл исследований по разработке новых экспрессных методик определения экотоксикантов и контаминантов в различной продукции [1,2].

Цель настоящего исследования – разработка методики определения кротонowego альдегида в алкогольных напитках на основе метода газовой хроматографии с масс-селективным детектированием (ГХ-МС).

Кротоновый альдегид (2-бутеналь,  $C_4H_6O$ ) – бесцветная прозрачная легко воспламеняющаяся жидкость с резким удушающим запахом, вызывает слезотечение (лакриматор) и раздражение верхних дыхательных путей, хорошо растворим в спирте, относится к II классу опасности. Его ПДК в рабочей зоне –  $0.5 \text{ мг/м}^3$ . Кротоновый альдегид (КА) является важным прекурсором для синтеза многих химических веществ. Из кротонowego альдегида, например, синтезируют сорбиновую кислоту – пищевой консервант. КА является не только экотоксикантом, но и контаминантом (загрязнителем, попадающим в организм перорально), он входит в состав лакокрасочных покрытий и материалов, присутствует в сточных водах химических производств и пищевых продуктов, используется для одорации топливного газа и денатурации этанола.

Известно, что одним из способов фальсификации спиртных напитков, является частичная или полная замена пищевого этилового спирта на суррогаты из гидролизного или синтетического этанола.

Следует отметить, что отравление суррогатами алкоголя оказывает негативное влияние на состояние здоровья, вызывает тяжелую интоксикацию, и даже при своевременной оказанной медицинской помощи, может приводить к гибели человека. Поэтому, в состав непищевого спирта вводят различные добавки, имеющие неприятный запах или вкус и препятствующие его потреблению. В соответствии с Федеральным законом от 22.11.1995 N 171-ФЗ (ред. от 26.03.2022) «О государственном регулировании производства и оборота этилового спирта, алкогольной и спиртосодержащей продукции и об ограничении потребления (распития) алкогольной продукции» этиловый спирт (за исключением биоэтанола) и спиртосодержащая непищевая продукция являются денатурированными при условии содержания в них денатурирующих веществ или их смесей по выбору организации-производителя. Одним из таких денатурирующих компонентов является КА в концентрации не менее 0.2%об. в этиловом спирте.

Нельзя не отметить, что летучие примеси, присущие пищевому этанолу отличаются значительным разнообразием. Известно, что примеси спирта могут образовываться не только в ходе процесса брожения, но и при перегонке и ректификации спирта [3-5]. Необходимо подчеркнуть, что влияние различных факторов на образование многочисленных примесей спирта еще недостаточно изучено. Среди примесей, образующихся в результате биотехнологических и технологических процессов бродильных производств, следует отдельно выделить особо токсичные для человека. Так, В. П. Грязнов с применением методов хроматографии и спектрофотометрии еще в 1968 г. установил, что при переработке дефектного крахмалистого сырья в этанол, в зерновой бражке, кроме прочих летучих органических примесей, может образовываться и КА [6]. КА, образующийся в результате нарушения технологических режимов



производства пищевого этанола, содержится в продуктах и полупродуктах в незначительных количествах, вместе с тем он может находиться в заметных количествах в денатурате, в сточных водах каучуковых производств. Наиболее вероятный механизм его образования это альдольно-кетоновая конденсация уксусного альдегида, промежуточного продукта окисления этанола.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись градуировочные растворы КА объемной долей 0.10, 0.20 и 0.40 % об., реальные образцы напитков, приобретенные методом случайной выборки в розничной торговой сети и приготовленные в лабораторных условиях модельные растворы, имитирующие фальсификаты. Для приготовления градуировочных и модельных растворов использовали кротоновый альдегид с массовой долей основного вещества не менее 98% (Acros Organics, кат. номер: 158225000, CAS: 123-73-9). В качестве растворителя использовали этанол по ГОСТ 32036-2013, воду дистиллированную по ГОСТ Р 58144-2018. Анализ по ГОСТ 31811-2012 проводили на газовом хроматографе Agilent 8890 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и капиллярной колонкой размерами 50 м × 0.32 мм × 0.50 мкм (кат. номер 19091F-115 (Agilent Technologies, USA)). В соответствии с требованиями ГОСТ ИСО 5725-1, образцы анализировали два раза в условиях повторяемости. Обработку измерений выполняли с использованием программного обеспечения, входящего в состав хроматографического комплекса. Для разработки методики целевого определения кротонового альдегида в алкогольной продукции использовали газовый хроматограф Agilent 8890 (Agilent Technologies, USA) с масс-селективным квадрупольным детектором 5977В, оснащенный системой автоматического ввода пробы G4713А и капиллярной хромато-

графической колонкой высокой полярности HP-FFAP. В качестве подвижной фазы применяли высокочистый гелий. Идентификацию проводили с использованием программного обеспечения Mass Hunter Workstation Qualitative Analysis (Version 10.0 Build 10.0.10305.0) и стандартной библиотеки спектров NIST20.

### Обсуждение результатов

Анализ литературных и патентных источников показал наличие многочисленных работ, направленных на разработку методик определения кротонового альдегида в различных средах. Известна методика определения массовой концентрации кротонового альдегида в винодельческой продукции методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием [6], качественный метод определения кротонового альдегида в столовых винах методом спектрофотометрии [7]. Разработаны методические указания по газохроматографическому измерению концентраций ацетальдегида, масляного альдегида и кротонового альдегида в воздухе рабочей зоны [8], известны научные труды и прикладные разработки, посвященные определению содержания КА в многокомпонентных объектах и средах различными методами анализа, в том числе ВЭЖХ-МС и ГХ-МС [9-26]. На территории Армении, Казахстана, Киргизии, Молдовы, России, Таджикистана и Узбекистана получил широкое распространение ГОСТ 31811-2012 [27], разработанный ВНИИПБТ (Россия). Стандарт распространяется на этиловый спирт, денатурированный кротоновым альдегидом, спиртосодержащую пищевую продукцию и спиртные напитки. Вместе с тем, актуальной задачей является разработка надежной, достоверной и чувствительной референтной методики определения КА в алкогольных напитках и водных средах с использованием современного аналитического оборудования, а именно ГХ-МС. По мнению многих экспертов метод ГХ-

МС является одним из наиболее надежных методов, используемых при разработке подтверждающих методик. Для хроматографического разделения веществ выбрана новая модель в линейке газовых хроматографов, а именно, Agilent 8890. Этот прибор отвечает всем современным требованиям рутинного анализа примесей в этаноле при применении хроматографической капиллярной колонки высокой полярности HP-FFAP (50 м×0.32 мм×0.50 мкм) с неподвижной фазой полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой и рабочим диапазоном температур от 60 до 250 °С.

Для масс-селективного детектирования выбран трехосевой масс-селективный детектор, обеспечивающий высокую чувствительность, точность и воспроизводимость. Были приготовлены 3 градуировочных раствора кротонного альдегида, соответствующих началу (№ 1 – 0.10%об.), середине (№ 2 – 0.20% об.) и концу (№ 3 – 0.40%об.) диапазона измеряемых концентраций. При проведении исследований использовали свежеприготовленные растворы.

Метрологические характеристики градуировочных растворов представлены в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что значение относительной погрешности приготовления градуировочных растворов при доверительной вероятности  $P=0.95$  не превышает 3%.

Исследования в этой работе были направлены на подбор режимных параметров для идентификации и количественного определения кротонного альдегида с применением метода ГХ-МСД.

В качестве базовых параметров использовали следующие режимы: объем вводимой пробы 0.5 мкл, деление потока 1:20, температура испарителя 120°C, температура термостата 75°C, скорость потока газа-носителя гелия 1.2 см<sup>3</sup>/мин.

В ходе эксперимента реализованы различные условия хроматографического разделения и масс-селективного детектирования. В целях оптимизации разделения варьировали температуру и скорость ввода пробы, температуру термостата. На рис. 1 представлена хроматограмма градуировочного раствора №1, полученная при следующих режимах: ввод пробы объемом 0.2 мкл в режиме деления потока 1:40, задержка на выход растворителя 4.6 мин, газ-носитель гелий со скоростью потока 1.0 см<sup>3</sup>/мин, температура испарителя 160°C, температура термостата - изотерма 100°C, выдержка 7 мин, температура источника ионов 230°C, диапазон сканируемых значений  $m/z$  20-500 Дальтон.

Экспериментально установлено время удерживания 5.40 мин. и зарегистрирован масс-спектр (рис. 2) кротонного альдегида.

Известно, что сложный состав матрицы пробы затрудняет получение спектров, обладающих высокой степенью сходства с библиотечными, даже после внесения поправки на фоновый шум. Для оценки матричного эффекта, с применением подобранных нами режимных параметров работы ГХ-МС, исследовали образцы водок, водок особых, спиртованных соков, виски, коньяка, настоек, приобретенных методом случайной выборки в сетях розничной торговли.

Таблица 1. Характеристики градуировочных растворов кротонного альдегида  
 Table 1. Characteristics of crotonaldehyde calibration solutions

Раствор №1		Раствор №2		Раствор №3	
Объемная доля, %	Границы относительной погрешности $\pm\delta$ , %, при $P=0.95$	Объемная доля, %	Границы относительной погрешности $\pm\delta$ , %, при $P=0.95$	Объемная доля, %	Границы относительной погрешности $\pm\delta$ , %, при $P=0.95$
0.40	2.3	0.20	2.6	0.10	2.8

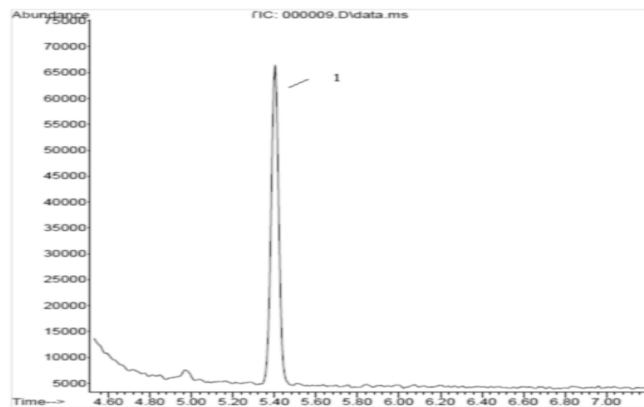


Рис. 1. Хроматограмма градуировочного раствора кротонового альдегида 0.4% об. полученная методом ГХ-МС

Fig. 1. Chromatogram of a calibration solution of crotonaldehyde 0.4% vol. obtained using GC-MS

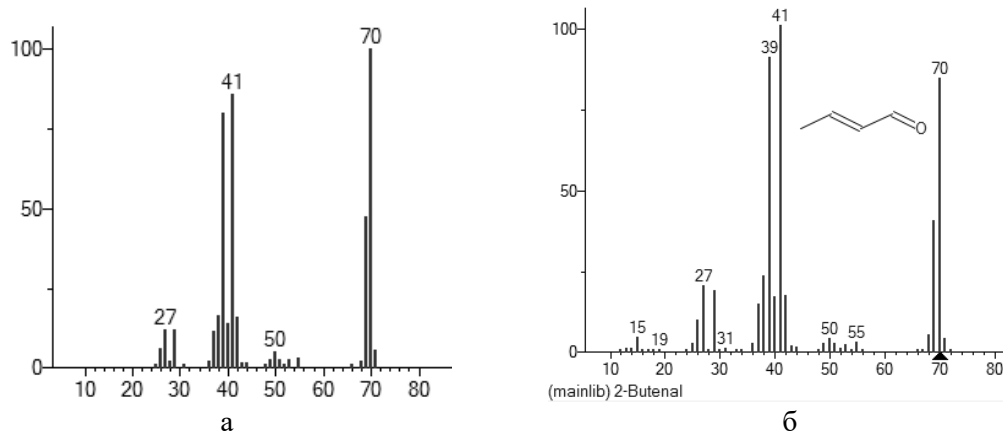


Рис. 2. Масс-спектр кротонового альдегида: а – экспериментальный, б – библиотечный  
Fig. 2. Mass spectrum of crotonaldehyde: a – experimental spectrum, b – library spectrum

В ходе работ реализована также методика ГХ-ПИД определения кротонового альдегида в спирте и спиртосодержащей продукции по ГОСТ 31811-2012[27] с применением трех уровней градуировочных растворов, построена градуировочная зависимость, получена хроматограмма градуировочных растворов. Проведена серия экспериментов методом ГХ-ПИД и методом ГХ-МС, состоящая из 10 образцов алкогольных напитков. Во всех исследованных образцах кротоновый альдегид не обнаружен.

В лабораторных условиях с применением реальных образцов спиртных напитков в качестве исходных готовили модельные растворы, имитирующие фальсификаты спиртных напитков, по

следующей схеме: в мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 см<sup>3</sup> наливали 40-50 см<sup>3</sup> исходного напитка и дозатором вместимостью 100-1000 мкл вносили 100 мкл чистого КА для приготовления раствора, содержащего 0.40% об. КА, содержимое колбы перемешивали, выдерживали 2 часа при температуре 20 °С и доводили до метки исходным раствором. Аналогичным образом приготовлено 10 вариантов растворов, содержащих от 0.10 до 0.40% об. кротонового альдегида.

Приготовленные модельные растворы анализировали методом ГХ-ПИД и ГХ-МСД. При обработке результатов измерений по ГОСТ 31811-2012 (ГХ-ПИД) идентификацию по времени

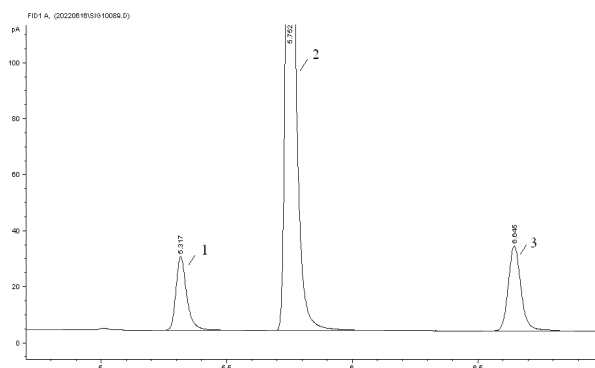


Рис. 3. Фрагмент хроматограммы модельного раствора, имитирующего фальсифицированный коньяк, полученной на ГХ-ПИД: 1 – неидентифицированный пик, 2 – кротоновый альдегид, 3 – неидентифицированный пик

Fig. 3. Fragment of a chromatogram of a model solution simulating a counterfeited cognac obtained using GC-FID: 1 – unidentified peak, 2 – crotonaldehyde, 3 – unidentified peak

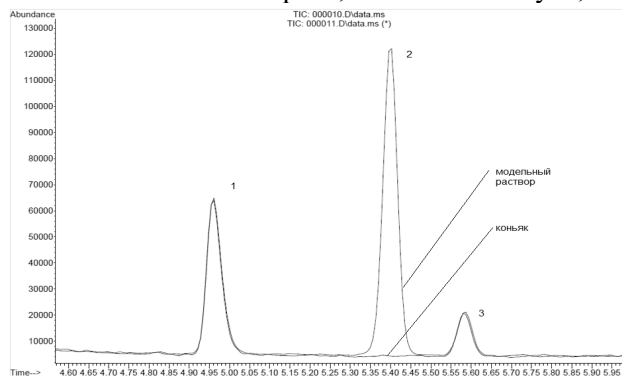


Рис. 4. Фрагмент совмещенных хроматограмм качественного коньяка и модельного раствора, имитирующего фальсифицированный коньяк: 1 – 1-пропанол, 2 – кротоновый альдегид, 3 – изобутанол

Fig. 4. A fragment of combined chromatograms of high-quality cognac and a model solution simulating counterfeited cognac: 1 – 1-propanol, 2 – crotonaldehyde, 3 – isobutanol

удерживания. При обработке аналитических сигналов, полученных методом ГХ-МС идентификацию, проводили сравнением полученных спектров со справочными масс-спектрами библиотеки NIST 20.

В качестве иллюстрации, на рис. 3 представлен фрагмент хроматограммы модельного раствора, имитирующего фальсифицированный коньяк, полученный по ГОСТ 31811-2012 на ГХ-ПИД.

При идентификации использовали метод «вычитания фона», для этого, из спектра, зарегистрированного на максимуме хроматографического пика вычитали усредненный спектр близлежащего фонового шума хроматограммы. Экспериментально подтверждено (рис. 4), что

матрица пробы не оказывает значимого влияния на идентификацию целевого аналита – кротонового альдегида. Кроме того, применение метода ГХ-МС позволило идентифицировать пики 1 и 3, неидентифицированные методом ГХ-ПИД (рис. 4), это 1-пропанол и изобутанол, характерные для дистиллированных спиртных напитков.

Важно подчеркнуть, что ГХ-МС не только позволяет идентифицировать соединения, но и по площади хроматографических пиков количественно определять содержания компонентов в исследуемых образцах. В целях количественного анализа применили метод абсолютной градуировки, построены градуировочные графики для кротонового альдегида и

Таблица 2. Результаты исследований модельных растворов с введенным КА в двух повторностях

T Table 2. The results of studies of model solutions with the introduction of CA in duplicates

Модельный раствор	введено, % об.	Идентификация и количественное определение методом ГХ с МСД		Относительное расхождение между 2 параллельными определениями, %
		Результат 1-го определения, % об.	Результат 2-го определения, % об.	
№ 1	0.10	0.122	0.106	14.04
№ 2	0.15	0.124	0.141	12.83
№ 3	0.20	0.209	0.187	11.11
№ 4	0.30	0.347	0.320	8.10
№ 5	0.40	0.411	0.429	4.29

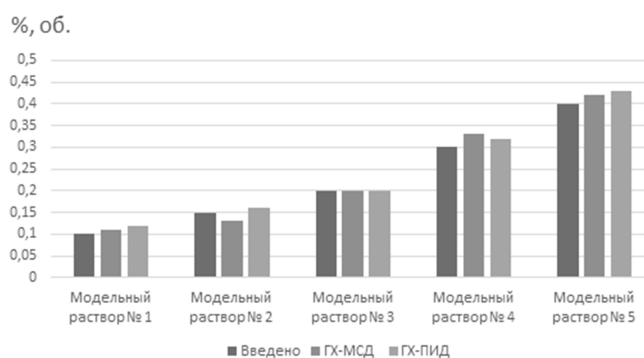


Рис. 5. Среднее арифметическое двух параллельных определений кротонового альдегида в модельных растворах методами ГХ-ПИД и ГХ-МС

Fig. 5. Arithmetic mean of two parallel determinations of crotonaldehyde in model solutions using GC-FID and GC-MS

найлены линейные корреляции между концентрацией и площадью пика в диапазоне 0.10-0.40% об.

Модельные растворы с КА анализировали в двух повторностях. В качестве иллюстрации представлены результаты измерений для следующих образцов: модельный раствор №1, имитирующий коньяк; модельный раствор №2, имитирующий виски; модельный раствор №3, имитирующий клюквенную настойку; модельный раствор №4, имитирующий водку; модельный раствор №4 – ректификованный спирт с внесенной добавкой КА, №5 – градуировочный раствор КА, 0.4% об. (табл. 2).

Установлено, что максимальное относительное расхождение между результатами определений методом ГХ-ПИД и

ГХ-МС составляет не более 20%. Относительное расхождение между введенным количеством аналита (КА) и содержанием, найденным методом ГХ-ПИД варьирует в диапазоне от 6 до 18%, для ГХ-МС этот показатель составляет от 4 до 14%. Анализ массива полученных экспериментальных данных позволил сделать вывод о перспективности разработки методики идентификации кротонового альдегида в спиртных напитках и спиртосодержащей продукции.

Таким образом, предложенный хромато-масс-спектрометрический подход обеспечивает надёжное и точное подтверждение целевого аналита и может быть использован, как количественный метод при экспертизе напитков. Предложенный подход также может быть приме-



нен при разработке методики идентификации кротонного альдегида в сточных водах.

### Заключение

Найдены предпочтительные условия для хроматографического разделения и масс-селективного детектирования кротонного альдегида, выделен его индивидуальный масс-спектр.

Предложен новый подход к определению кротонного альдегида, основанный на сочетании ГХ-МС и ГХ-ПИД, позволяющий значительно увеличить достоверность анализа. Новый подход применим для выполнения серийных анализов, с целью подтверждения положительных результатов исследования по ГОСТ 31811-2012.

### Список литературы/ References

1. Rudakov O.B., Shelekhova N.V., Polyanskij K.K., Selemenev V.F. Opredelenie furfurola v etilovom spirte i vodkah metodom gazovoj hromato-mass-spektrometrii. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2021; 21(6): 812-818. <https://doi.org/10.17308/soipchrom.2021.21/3826> (In Russ.)
2. Rudakov O.B., Shelekhova N.V., Rudakov YA.O. et al. Ekspressnoe opredelenie metanola v spirtnyh napitkah metodom gazovoj hromato-mass-spektrometrii. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022; 22(2): 116-125. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9214> (In Russ.)
3. Nikitina S.Yu., Rudakov O.B., Grigor'ev A.M. Primenenie hromato-mass-spektrometrii dlya identifikacii mikroprimesej v pobochnyh frakciyah rektifikovannogo spirta iz melassy. *Proizvodstvo spirta i likyoro-vodochnyh izdelij*. 2013; 4: 38-41. (In Russ.)
4. Nikitina S.Yu. Sovremennoe sostoyanie i osnovnye napravleniya razvitiya tekhnologii rektifikacionnoj ochistki pishchevogo etanola v Rossii. *Pr-vo spirta i*

Экспериментально подтверждена возможность экспрессной качественной идентификации и количественного определения кротонного альдегида в спиртных напитках методом ГХ-МС. Новая экспрессная методика определения кротонного альдегида, основанная на применении ГХ-МС, может быть использована в качестве референтной.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

*likyoro-vodochnyh izdelij*. 2011; 3: 4-7. (In Russ.)

5. Nikitina S.Yu. Skhemotekhnika i metodiki raschyotov bragorektifikacionnyh ustanovok. Voronezhskij GASU. Voronezh; 2013. 208 p.

6. Gryaznov V.P. Prakticheskoe rukovodstvo po rektifikacii spirta. M.: Pishhevaya promyshlennost'; 1968. 195 p.

7. Wyganowski, C. Spectrophotometric determination of crotonaldehyde. *Mikrochim Acta*. 1978; 69: 229-232. <https://doi.org/10.1007/BF01201728>

8. Metodicheskie ukazaniya po izmereniyu koncentracij vrednyh veshchestv v vozduhe rabochej zony. No 27. CHast' 2 M.: Rarog; 1992: 415-419. (In Russ.)

9. Pohanish R.P. Crotonaldehyde. In: *Sittig's hand-book of toxic and hazardous chemicals and carcinogens*. 6th ed. Oxford, UK: Elsevier; 2012: 2044-2297. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-64361-0>

10. Bagchi P., Geldner N., de Castro B.R., De Jesús V.R., Park S.K., Blount B.C. Crotonaldehyde exposure in US tobacco smokers and nonsmokers NHANES 2005-2006 and 2011-2012. *Environ Res*. 2018; 163: 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.01.033>



11. Blumenstein J., Schulz R.P., Kohlpaintner C. Crotonaldehyde and crotonic acid. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 7th ed. New York City (NY), USA: John Wiley; 2000. p. 1-9. [https://doi.org/10.1002/14356007.a08\\_083](https://doi.org/10.1002/14356007.a08_083)
12. Shelekhova N.V. Ekspress-metod opredeleniya letuchih organicheskikh primesej v spirtnyh distillirovannyh napitkah na osnove sochetaniya GH/PID i GH/MSD. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022; 22(1): 58-68. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2022.22/9021> (In Russ.)
13. Shelekhova N.V., Polyakov V.A. Sovershenstvovanie sistemy kontrolya tekhnologicheskikh processov proizvodstva spirtnyh napitkov. *Pivo i napitki*. 2017; 1: 34-36. (In Russ.)
14. Shelekhova N.V., Shelekhova T.M., Skvorcova L.I., Poltavskaya N.V. Sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya kontrolya kachestva alkohol'noj produkcii. *Pishchevaya promyshlennost'*. 2019; 4: 117-119. (In Russ.)
15. Shelekhova N.V., Rimareva L.V. Upravlenie tekhnologicheskimi processami proizvodstva alkohol'noj produkcii s primeneniem informacionnyh tekhnologij. *Khranenie i pererabotka sel'hozsyr'ya*. 2017; 3: 28-31. (In Russ.)
16. Shelekhova N.V., Shelekhova T.M., Veselovskaya O.V., Skvorcova L.I. Opredelenie sodержaniya denaturiruyushchej dobavki (krotonovogo al'degida) v etilovom spirte i spirtosoderzhashchej produkcii metodom gazovoj hromatografii. *Nauka i obrazovanie v zhizni sovremennogo obshchestva: sb. nauchnyh trudov po materialam Mezhdunar. nauchno-prakticheskoy konferencii: v 14 tomah, Tambov, 30 aprelya 2015 g. Tambov; 2015: 161-162. (In Russ.)*
17. Rudakov O.B., Nikitina S.YU. Trendy v analiticheskom kontrole kachestva pit'evogo etanola. *Analitika i kontrol'*. 2017; 21(3): 180-196. (In Russ.)
18. Markovskij M.G., Guguchkina T.I., Ageeva N.M. Krotonovyy al'degid: prichiny obrazovaniya i metodika opredeleniya. Biologizaciya i ekologizaciya tekhnologii proizvodstv – prioritetye napravleniya razvitiya vinodeliya: Nauchnye trudy GNU SKZNIISiV. Materialy nauchno-prakticheskogo foruma «Rol' ekologizacii i biologizacii v povyshenii effektivnosti proizvodstva plodovyh kul'tur, vinograda i produktov ih pererabotki», Krasnodar. 2013; 4: 185-187. (In Russ.)
19. Samohin A.S., Revel'skij A.I., Chepelyanskij D.A., Revel'skij I.A. Vozmozhnost' dostovernoy identifikacii neizvestnyh soedinenij pri ispol'zovanii programmy MS Search i kommercheskoj bazy dannyh mass-spektrov elektronnoj ionizacii. *Mass-spektrometriya*. 2011; 8(1): 65-67. (In Russ.)
20. Samohin A.S., Revel'skij I.A. Nadezhnoe sopostavlenie mass-spektrov, zaregistririrovannyh v identichnyh usloviyah, s pomoshch'yu metoda glavnyh component. *Analitika i kontrol'*. 2012; 16(3): 269-274. (In Russ.)
21. Kushnereva E.V. Metody opredeleniya krotonovogo al'degida v pishchevyh produktah. *Politematicheskij setevoy elektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2013; 94: 312-324. (In Russ.)
22. Korotkova T.G. Raschet ravnovesiya krotonovogo al'degida v skheme bragorektifikacii. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Pishchevaya tekhnologiya*. 2016; 4 (352): 100-102. (In Russ.)
23. Kushnereva E.V., Ageeva N.M., Guguchkina T.I. K voprosu biosinteza krotonovogo al'degida vinnymi drozhzhami i molochnokisllymi bakteriyami v processe vinifikacii. *Politematicheskij setevoy elektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2014; 95; 347-372. (In Russ.)
24. Markovskij M.G., Guguchkina T.I., Ageeva N.M. Razrabotka universal'noj metodiki opredeleniya krotonovogo al'degida v vinoprodukcii. *Nauchnye trudy Gosudarstvennogo nauchnogo*



*uchrezhdeniya Severo-Kavkazskogo zonal'nogo nauchno-issledovatel'skogo instituta sadovodstva i vinogradarstva Rossijskoj akademii sel'skohozyajstvennyh nauk. 2013; 4: 185-187. (In Russ.)*

25. Nigmatullin A.T. Identifikaciya metodom hromato-mass-spektrometrii mikroprimesej v sinteticheskom etilovom spirte i poluchennom iz prirodnogo syr'ya: dis... kand. him. nauk. Ufa. 2006. 213 p.

26. Chumbalova ZH.A., Vetshtejn V.O. Analiticheskie vozmozhnosti spektrofotometrii pri opredelenii krotonovogo

al'degida. V sb. «Integraciya nauki i obrazovaniya». Sb. statej po materialam mezhdunar. nauchno-prakticheskoj konferencii. 2017: 86-88.

27. GOST 31811-2012 «Spirt etilovyj i spirtosoderzhashchaya produkcija. Gazohromatograficheskij metod opredeleniya soderzhaniya krotonovogo al'degida (denaturiruyushchej dobavki)».

### **Информация об авторах / Information about the authors**

**О.Б. Рудаков** – д.х.н., зав. кафедрой химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета, Воронеж, Россия

**Н.В. Шелехова** – д.т.н., заведующая лабораторией хроматографии ВНИИПБТ, филиала ФГБУН "ФИЦ питания и биотехнологии", Москва, Россия

**Я.О. Рудаков** – аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

**В.Ф. Селемев** – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

**К.К. Полянский** – д.т.н., профессор кафедры коммерции и товароведения, Воронежский филиал «Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова», Воронеж, Россия

**O.B. Rudakov** – Dr. Sci (Chemistry), head of Department of chemistry and chemical technology of materials of Voronezh state technical University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [robi57@mail.ru](mailto:robi57@mail.ru)

**N.V. Shelekhova** – Dr. of technical sciences, head of the Laboratory of chromatography, Russian Research Institute of Food Biotechnology is a Branch of Federal Research Center of Food, Biotechnology and Food Safety, Moscow, Russian Federation, e-mail: [4953610101@mail.ru](mailto:4953610101@mail.ru)

**Ya.O. Rudakov** – Postgraduate Student of the Department of Analytical Chemistry of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

**V.F. Selemenev** – Dr. Sci (Chemistry), professor of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

**K.K. Polyansky** – Dr. of technical sciences, Professor of the Department of Commerce and Commodity Science, Voronezh branch of the Russian University of Economics named G.V. Plekhanov", Voronezh, Russian Federation

*Статья поступила в редакцию 12.08.2022; одобрена после рецензирования 10.10.2022; принята к публикации 24.10.2022.*

*The article was submitted 12.08.2022; approved after reviewing 10.10.2022; accepted for publication 24.10.2022.*