



УДК 544

Определение фурфурола в этиловом спирте и водках методом газовой хромато-масс-спектрометрии

© 2021 Рудаков О.Б.¹, Шелехова Н.В.², Полянский К.К.³, Селеменев В.Ф.⁴¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж²Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи, Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии, Москва³Воронежский филиал Российского экономического университета имени Г.В. Плеханова, Воронеж⁴Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 15.11.2021 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3826

В статье представлен экспрессный способ определения фурфурола в ректифицированном этиловом спирте, дистиллятах и водках с применением газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Разработка направлена на решение задачи совершенствования аналитического контроля качества алкогольной продукции. Метод ГХ-МС становится одним из главных инструментальных методов, задействованных в аккредитованных аналитических лабораториях в идентификации и количественном определении содержания вредных примесей в пищевой продукции. Разработка комплекса аттестованных методик выполнения измерений на хромато-масс-спектрометрическом оборудовании является актуальной проблемой. Фурфурол – токсичное соединение, его минорные количества характерны для коньячных спиртов, однако наличие в питьевом этиловом спирте не допускается. Было изучено влияние температуры испарителя и термостата, скорости потока газа-носителя и объема вводимой пробы на ход хроматографического процесса. В результате планирования эксперимента подобраны оптимальные режимы для определения фурфурола в модельных растворах за короткое время – 5 мин. Разработанный способ не требует специальной пробоподготовки. Он был опробован на реальной продукции – спирте ректифицированном из пищевого сырья (ГОСТ 5962-2013) и образцах водки, приобретенных в торговых сетях. Для проведения эксперимента по количественному определению фурфурола газовый хроматограф градуировали методом абсолютной градуировки, используя 3 уровня приготовленных модельных растворов, соответствующих началу, середине и концу диапазона измерений. Разработанный способ определения фурфурола с применением ГХ-МС может быть рекомендован для метрологической аттестации и внедрения в аналитическую практику профильных лабораторий.

Ключевые слова: фурфурол, этанол, алкогольная продукция, газовая хромато-масс-спектрометрия.

Введение

Хромато-масс-спектрометрия – гибридный метод, объединяющий преимущества газовой хроматографии и масс-спектрометрии, получивший широчайшее применение в современной аналитической химии. Этот метод применяется во многих областях, в том числе и в пищевой промышленности [1, 2]. В настоящее время хроматограф, оснащенный масс-спектрометрическим детектором,

становится едва ли не обязательным прибором аккредитованной аналитической лаборатории. Разработка аналитических методик является одной из важнейших задач аналитической химии, решение которых способствует совершенствованию аналитического контроля качества пищевой продукции, в том числе и алкогольной. Главной же задачей аналитического контроля этанола, получаемого из пищевого сырья, дистиллятов и водно-спиртовых растворов, предназначенных для из-

готовления алкогольных напитков, является установление их безопасности, т.е. идентификация и определение количественного содержания вредных примесей [1-12]. В решении этой задачи, безусловно, эффективным методом может быть хромато-масс-спектрометрия.

Одной из токсичных минорных примесей в пищевом этиловом спирте, дистиллятах, водках и коньяке является фурфурол. Фурфурол (2-фуранкарбальдегид, фурфураль) – альдегид, производное фурана, он легко растворяется в полярных органических растворителях, спирте, незначительно растворим в воде. Фурфурол по токсичности относится к веществам 3 класса опасности (ГОСТ 12.1.005-88). Предельно допустимая концентрация (ПДК) фурфурола в воздухе рабочей зоны 10 мг/м^3 . Гемиллюлоза и целлюлоза под влиянием кислой среды подвергаются частичному гидролизу, в результате которого образуются продукты дегидратации углеводов – альдегиды фуранового ряда: фурфурол, 5-метилфурфурол и 5-гидроксиметилфурфурол, содержание которых увеличивается при выдержке дистиллятов в дубовых бочках. Фурфурол образуется в результате реакций дегидратации из пентоз – арабинозы и ксилозы, которые являются главными составляющими гемиллюлозы. В процессе созревания коньячных спиртов увеличивается содержание фурфурола, который дает нехарактерные для коньяка «ромовые» тона, при более длительной выдержке (после 4 лет) его количество снижается [1]. Так, во французских коньяках содержание фурфурола находится в пределах $1.59\text{-}2.69 \text{ мг/100 см}^3$ АА (абсолютного алкоголя). В армянских коньяках отмечено более низкое содержание фурфурола – $0.07\text{-}2.11 \text{ мг/100 см}^3$ АА.

Известны фотокolorиметрический метод определения фурфурола (ГОСТ 14352-73. Коньячные спирты. Метод определения фурфурола), газохроматографический с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД) (ГОСТ 32070-

2013. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения содержания летучих кислот и фурфурола), который распространяется на определение фурфурола в спиртах и водках, на остальные же напитки он не распространяется, по нему нельзя контролировать фурфурол в виски и коньяке, а в методе определения летучих примесей в коньяках, бренди и др. (ГОСТ 33408-2015. Определение содержания альдегидов, эфиров и спиртов методом газовой хроматографии) контроль фурфурола не предусмотрен.

Известен способ определения гидроксиметилфурфурола в мёде обращенно-фазовой ВЭЖХ с УФ-детектированием (ГОСТ 31768-2012. Мёд натуральный. Методы определения гидроксиметилфурфураля), который в принципе пригоден для адаптации этого способа к фурфуролу как аналита. В статье [8] описана методика определения фурановых компонентов методом ВЭЖХ, в том числе фурфурола для диапазона $0.1\text{-}5.0 \text{ мг/дм}^3$ при 280 нм .

В публикациях Савчука, Муратшина и др. [3-7] по исследованию этанола (пищевого и синтетического) методом ГХ-МС, коньяка и виски, рассмотрен состав летучих примесей коньяка, однако в них не рассмотрена какая-либо методика определения фурфурола, приведены режимы, при которых проводили идентификацию примесей. При этом анализ не отличался экспрессностью – время анализа составляло около 50 мин.

Целью настоящей работы является разработка способа обнаружения фурфурола в этиловом спирте, дистиллятах и водках с применением метода газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Определять фурфурол важно, и важно делать это точно, особенно при производстве спирта и водки, потому что фурфурол, согласно нормативам (ГОСТ 5962-2013. Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья. Технические условия) в этиловом спирте не допускается. В

связи с этим актуальной является разработка экспрессной методики определения фурфурола в спирте, дистиллятах и водках с применением ГХ-МС, что позволит быстро выявлять его в спиртовой продукции. Эта методика может быть использована в качестве референтной для ГОСТ 32070-2013, и соответствовать ГОСТ 5962-2013.

Экспериментальная часть

Использовали образцы водки и спирта этилового, ректифицированного из зернового сырья, модельные растворы. Исследования методом ГХ-МС проводили на газовом хроматографе Agilent 8890, оснащенный капиллярной колонкой кат. № 19091F-115, HP-FFAP, 50 м × 0.32 мм × 0.50 мкм (США) и масс-селективным детектором Agilent 5977В (США). Идентификацию проводили сопоставлением полученных масс-спектров с соответствующими данными библиотеки NIST 20, содержащей базу масс-спектров органических соединений [www.nist.gov/programs-projects/nist20-updates-nist-tandem-and-electron-ionization-spectral-libraries, дата обращения 23.07.2021].

Реактивы и материалы: микродозатор с переменным объемом 0.5-10 мм³, относительной погрешностью в диапазоне дозируемого объема не более ±2.5%. Мерные колбы с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см³. Фурфурол ч.д.а (ГОСТ 10930-74). Спирт этиловый ректифицированный (ГОСТ 5962). Вода дистиллированная (ГОСТ 6709).

Обсуждение результатов

Для проведения исследований по подбору оптимальных режимных параметров хроматографирования готовили модельные растворы фурфурола 1.16, 5.8 и 11.6 мг/дм³, основанные на предполагаемом диапазоне определяемых концентраций в образцах от 0.5 до 12 мг/дм³. В качестве растворителя использовали 40% водно-спиртовой раствор этилового

спирта и 96% спирт. Было изучено влияние температуры испарителя и термостата, скорости потока газа-носителя и объема вводимой пробы на ход хроматографического процесса. На основании проведенного планирования экспериментов подобраны оптимальные режимы для определения фурфурола в модельных водно-спиртовых растворах и выполнен анализ реальных образцов – спирт ректифицированный из пищевого сырья (ГОСТ 5962-2013) и образцы водки, приобретенные в торговых сетях.

Условия хроматографического разделения: температура инжектора 130°C, объем вводимой пробы 0.5-1.0 мкл, режим ввода пробы с делением потока 1/20, начальная температура термостата 180 °С, плато 7 мин, газ носитель – гелий в режиме постоянного потока 2.0 см³/мин. Задержка на время выхода растворителя 2.7 мин. Для регистрации аналитического сигнала использовали следующие параметры масс-спектрометра: температура источника ионов 250°C, энергия электронов 70эВ, диапазон регистрируемых масс от 19 до 500.

Хроматограмма модельного раствора фурфурола 11.6 мг/дм³ представлена на рис. 1. Время анализа 5 мин. Показано, что пик симметричен, по форме близок к гауссовой кривой. Время удерживания фурфурола составляет 4.62 мин. Масс-спектр фурфурола представлен на рис. 2. Идентификацию проводили сравнением с библиотекой спектров.

Полученный спектр фурфурола совпадает на 89% со спектром из библиотеки спектров, что считается хорошим совпадением.

В подобранных условиях проведен анализ образцов водки и ректифицированного спирта, пример хроматограммы приведен на рис. 3. Таким образом, матрица пробы не оказывает влияния на идентификацию фурфурола, не требуется пробоподготовка. Для проведения эксперимента по количественному определению фурфурола прибор градуировали методом абсолютной градуировки,

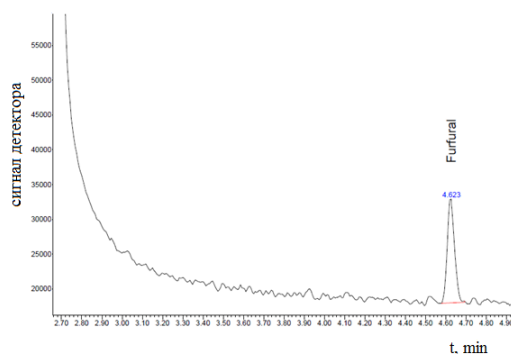


Рис. 1. Хроматограмма модельного раствора с фурфуролом 11.6 мг/дм³
 Fig. 1. Chromatogram of the model solution with furfural 11.6 mg/dm³

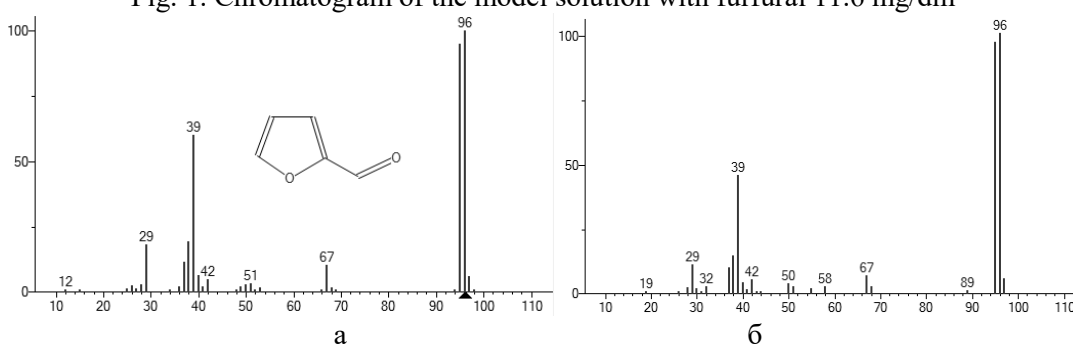


Рис. 2. Масс-спектр фурфурола: а – из библиотеки спектров NIST 2020
 б – полученный в данной работе
 Fig. 2. Mass spectrum of furfural: a – from the NIST 2020 spectra library
 b – obtained in this study

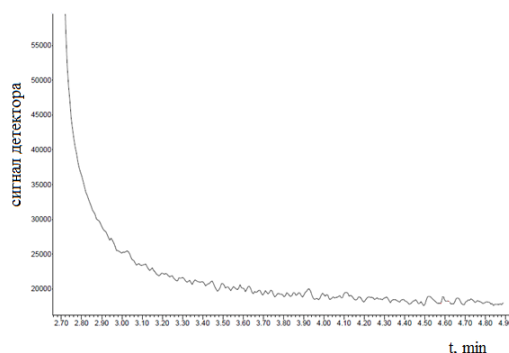


Рис. 3. Хроматограмма образца водки
 Fig. 3. Chromatogram of the vodka sample

используя 3 уровня приготовленных модельных растворов, соответствующих началу, середине и концу диапазона измерений. Подтверждена линейность в диапазоне концентраций фурфурола от 0.5 до 12 мг/дм³ (рис. 4). Образцы анализировали в 2 повторностях, за результат принимали среднее арифметическое 2 параллельных определений.

Таким образом, подобранные условия ГХ-МС пригодны для разработки экспрессной методики качественного и количественного определения фурфурола

в ректифицированном спирте, дистиллятах и водках.

Заключение

Предложен новый способ определения фурфурола в этиловом спирте, дистиллятах и водках, отличающийся от известных экспрессностью, отсутствием пробоподготовки и высокой степенью надежности идентификации с применением газовой хромато-масс-спектрометрии. Экспериментально подтверждено,

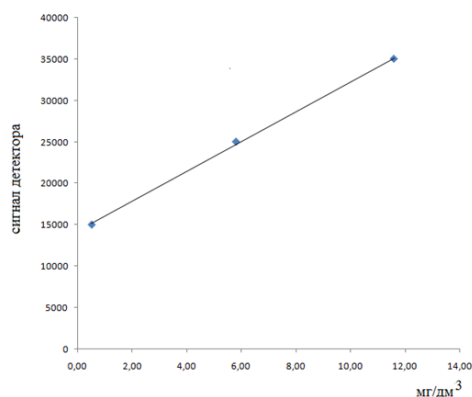


Рис. 4. Градуировочный график для определения методом ГХ-МС фурфурола,
 $y=1800x+14260$, $R^2=0.999$

Fig. 4. Calibration graph for determination of furfural by GC-MS method,
 $y=1800x+14260$, $R^2=0.999$

что предложенный способ может быть использован для определения фурфурола в водке и этиловом спирте в качестве референтного для подтверждения

наличия или отсутствия фурфурола в спирте.

Исследования, изложенные в данной работе, проводили с использованием оборудования ЦКП им. проф. Ю.М. Борисова ВГТУ, при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-15-2021-662

Список литературы

1. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М. Бином. 2003. 493 с.
2. Темердашев А.З., Азарян А.А., Лабутин А.В. и др. // *Журнал аналитической химии*. 2017. Т. 72. № 11. С. 1032-1043.
3. Муратшин А.М., Белобрагин В.Я., Карповская С.А., Шамаков В.С. // *Стандарты и качество*. 1998. № 7. С. 80.
4. Муратшин А.М., Белобрагин В.Я., Карповская С.А. // *Башкирский химический журнал*. 1998. Т. 5. № 2. С. 56-58.
5. Муратшин А.М., Белобрагин В.Я., Карповская С.А. и др. // *Башкирский химический журнал*. 1998. Т. 5. № 4. С. 51-53.
6. Мураштин А.М., Шамаков В.С., Тырсин Ю.А. // *Пиво и напитки*. 2005. № 6. С.41-44.
7. Савчук С.А., Нужный В.П., Рожанец В.В. Химия и токсикология этилового спирта и напитков, изготовленных на его основе. Хроматографический анализ спиртных напитков. М. Ленанд. 2017. 184 с.
8. Полянский К.К. Физико-химические основы разделения системы этиловый спирт-вода-фурфурол в гидролизном производстве: Автореферат дис. ... канд. техн. наук. ВТИ. Воронеж. 1971. 28 с.
9. Курченко В.П., Урсул О.Н., Власова Т.М. и др. // *Вестник БГУ. Серия 2: Химия. Биология. География*. 2009. № 3. С. 46-52.
10. Рудаков О.Б., Никитина С.Ю. // *Аналитика и контроль*. 2017. Т. 21. № 3. С. 180-196.
11. Никитина С.Ю., Шахов С.В., Пыльный Д.В., Рудаков О.Б. // *Пищевая промышленность*. 2018. № 6. С. 56-60.
12. Никитина С.Ю., Рудаков О.Б., Григорьев А.М. // *Производство спирта и ликероводочных изделий*. 2013. № 4. С. 38-41.

Determination of furfural in ethyl alcohol and vodka by gas chromatography-mass spectrometry

© 2021 Rudakov O.B.¹, Shelekhova N.V.², Polyansky K.K.³, Selemenev V.F.⁴

¹Voronezh State Technical University, Voronezh

²Federal Research Centre of Nutrition, Biotechnology and Food Safety, All-Russian Scientific Research Institute of Food Biotechnology, Moscow

³Voronezh branch of Plekhanov Russian University of Economics, Voronezh

⁴Voronezh State University, Voronezh

The article presents an express method for the determination of furfural in rectified ethyl alcohol, distillates, and vodkas using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The study is aimed at solving the problem of improving the analytical quality control of alcoholic beverages. The GC-MS method is becoming one of the main instrumental methods used in accredited analytical laboratories for the identification and quantitative determination of the content of harmful impurities in food products. The development of a set of certified methods for performing measurements on gas chromatography-mass spectrometric equipment is an urgent task. Furfural is a toxic compound, its minor amounts are typical for cognac spirits, however, its presence in drinking ethyl alcohol is not permitted. The effect of the temperature of the evaporator and thermostat, the flow rate of the carrier gas and the volume of the injected sample on the course of the chromatographic process was studied. As a result of planning the experiment, the optimal modes were selected for the determination of furfural in model solutions in a short time – 5 min. The developed method does not require any special preparation of samples. The method was tested on real products – rectified alcohol from food raw materials (GOST 5962-2013) and samples of vodka purchased from retail chains. For the experiment on the quantitative determination of furfural, the gas chromatograph was calibrated by the absolute calibration method using 3 levels of the prepared model solutions corresponding to the beginning, middle, and end of the measurement range. The developed method for the determination of furfural using GC-MS can be recommended for metrological certification and implementation in the analytical practice of specialized laboratories.

Keywords: furfural, ethanol, alcoholic beverages, gas chromatography-mass spectrometry.

References

1. Lebedev A.T., Mass-spektrometriya v organicheskoy khimii, M., Binom., 2003, 493 p.
2. Temerdashev A.Z., Azaryan A.A., Labutin A.V. et al., *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 2017, Vol. 72, No 11, pp. 1032-1043.
3. Muratshin A.M., Belobragin V.Ya., Karpovskaya S.A., Shmakov B.C., *Standarty` i kachestvo*, 1998, No 7, pp. 80.
4. Muratshin A.M., Belobragin V.Ya., Karpovskaya S.A., *Bashkirskij khimicheskij zhurnal*, 1998, Vol. 5, No 2, pp. 56-58.
5. Muratshin A.M., Belobragin V.Ya., Karpovskaya S.A. et al., *Bashkirskij khimicheskij zhurnal*, 1998, Vol. 5, No 4, pp. 51-53.
6. Murashtin A.M., Shmakov V.S., Tyrsin Yu.A., *Pivo i napitki*, 2005, No 6, pp.41-44.
7. Savchuk S.A., Nuzhny`j V.P., Rozhanecz V.V., *Khimiya i toksikologiya e`tilovogo spirta i napitkov, izgotovlenny`kh na ego osnove, Khromatograficheskij analiz spirtny`kh napitkov*, M., Lenand., 2017, 184 p.
8. Polyanskij K.K., *Fiziko-khimicheskie osnovy` razdeleniya sistem` e`tilovy`j spirt-vodafurfurolo v gidroliznom proizvodstve, Avtoreferat dis. ... kand. tekhn. Nauk, VTI, Voronezh*, 1971, 28 p.
9. Kurchenko V.P., Ursul O.N., Vlasova T.M. et al., *Vestnik BGU. Seriya 2: Khimiya. Biologiya. Geografiya*, 2009, No 3, pp. 46-52.
10. Rudakov O.B., Nikitina S.Yu., *Analitika i kontrol`*, 2017, Vol. 21, No 3, pp. 180-196.
11. Nikitina S.Yu., Shakhov S.V., Py`l`ny`j D.V., Rudakov O.B., *Pishhevaya promy`shlennost`*, 2018, No 6, pp. 56-60.
12. Nikitina S.Yu., Rudakov O.B., Grigor`ev A.M., *Proizvodstvo spirta i like-rovodochny`kh izdelij*, 2013, No 4, pp. 38-41.

Рудаков Олег Борисович – д.х.н., зав. кафедрой химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета, Воронеж

Rudakov Oleg B. – Dr. Sci (Chemistry), head of Department of chemistry and chemical technology of materials of Voronezh state technical University, Voronezh, e-mail: robi57@mail.ru

Шелехова Наталия Викторовна – д.т.н., заведующая лабораторией хроматографии ВНИИ-ПБТ, филиала ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии», Москва

Полянский Константин Константинович – д.т.н., профессор кафедры «Коммерции и товароведения», Воронежский филиал Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова, Воронеж

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Shelekhova Natalya V. – 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, e-mail: 4953610101@mail.ru

Polyansky Konstantin K. – Dr. of technical sciences, professor of the Department of Commerce and Commodity Science, Doctor of Technical Sciences, Voronezh Branch of the Russian Economic University named after G.V. Plekhanov, Voronezh

Selemenev Vladimir F. – Dr. Sci (Chemistry), professor of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh