



УДК 543.544+543.51

Исследование этанольного экстракта древесины дуба методами капиллярного электрофореза, газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии

© 2021 Шелехова Н.В., Шелехова Т.М.

ВНИИПБТ – филиал ФГБУН «Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи», Москва

Поступила в редакцию 10.06.2021 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3833

В работе реализован подход, основанный на сочетании современных инструментальных методов анализа, обеспечивающий повышение информативности при исследовании химического состава 65% водно-спиртового экстракта дубовой клепки сильной, средней и слабой степени термической обработки, полученной в результате дробления специально подготовленной древесины дуба по специальной технологии. Методом капиллярного электрофореза установлено, что основными катионами в изученных образцах экстрактов, являются ионы Na^+ и K^+ , на долю которых приходится до 90% от суммы идентифицированных катионов, остальное приходится на ионы NH_4^+ , Ca^{2+} Mg^{2+} . Суммарные массовые концентрации катионов варьировались в диапазоне 1.91-12.05 мг/дм³. Выявлена корреляция между интенсивностью термической обработки дубовой клепки и содержанием катионов. Показано, что в зависимости от продолжительности контакта водно-спиртового раствора с древесиной дуба процентное соотношение исследуемых компонентов к сумме идентифицированных катионов существенно меняется.

Методом газовой хроматографии определен качественный и количественный состав летучих органических примесей. Установлено, что образец, приготовленный с использованием дубовой клепки сильной степени обжига, значительно отличается по составу анализируемых компонентов. Кроме метанола, содержание которого колебалось в диапазоне 0.000382-0.000512% об., уксусной кислоты – 7.09-9.95 мг/дм³ и 2-пропанола 0.42-0.65 мг/дм³, на 7 сутки обнаружено образование фурфурола 0.30 мг/дм³, на 21 сутки – этилформиата 1.29 мг/дм³, на 28 сутки – ацетальдегида 0.89 мг/дм³ и 2-фенилэтанола 0.21 мг/дм³. Экспериментально подтверждено, что значение pH оказывает влияние на ход химических реакций, в результате которых образуются вещества, формирующие вкус и аромат спиртных напитков, находящихся в контакте с древесиной дуба. Методом хромато-масс-спектрометрии в анализируемом растворе идентифицированы: ванилин, пиранон, пропиловый эфир азотной кислоты, уксусная кислота, фурфуроловый спирт, фурфурол, этиловый эфир карбаминовой кислоты, 5-гидроксиметилфурфурол, 5-метилфурфурол. Проведенное исследование позволит усовершенствовать технологии производства спиртных напитков и будет способствовать генерированию и накоплению новых знаний в предметной области.

Ключевые слова: виски, дистилляты, газовая хроматография, капиллярный электрофорез, хромато-масс-спектрометрия, идентификация, древесина дуба, этанольный экстракт, катионы, летучие органические примеси.

Введение

Инструментальные методы анализа находят все более широкое применение в различных областях знания и отраслях промышленности. Среди методов, используемых для исследования химиче-

ского состава спиртных напитков, необходимо выделить газовую хроматографию [1-7], хромато-масс-спектрометрию [8-11] и капиллярный электрофорез [12-18], отличающиеся экспрессностью, высокой точностью и возможностью диф-

ференцированно качественно и количественно определять компоненты различных классов химических веществ.

Виски – спиртной напиток, приготовленный из выдержанного в дубовой бочке зернового или солодового дистиллята или их смеси и специально подготовленной воды. Выдержка дистиллятов в контакте с древесиной дуба – важное звено в технологии производства таких спиртных напитков как виски, коньяки и бренди. Исследованиям в данном векторе посвящено множество научных публикаций [19-31].

В процессе выдержки происходят многочисленные химические реакции: гидролиз, этанолиз, декарбоксилирование, изомеризация, этерификация и другие, формирующие яркий аромат и гармоничный вкус спиртного напитка [19, 20]. Процесс выдержки в дубовых бочках является ресурсозатратным, поэтому использование ускоренных технологий с применением специально обработанной щепы, чипсов, клепки или дубовых экстрактов, является бюджетной альтернативой выдержки дистиллятов в дубовых бочках. Различная степень термической обработки оказывает значительное влияние на органолептические характеристики напитка, формируя ароматический профиль и увеличивая интенсивность послевкусия. Дубовые чипсы, щепу, клепку, порошок получают по специальной технологии путем дробления или размалывания специально подготовленной древесины дуба. Следует отметить, что процесс выдержки дистиллятов с древесиной дуба в виде клепки максимально приближен к выдержке в дубовых бочках [21-24].

Важным аспектом при создании новых технологических приемов производства спиртных напитков является глубокое понимание сущности биохимических и физико-химических процессов, происходящих при контакте напитка с древесиной дуба. Значительный вклад в развитие теории и практики производства внесли И.М. Скурихин, Л.М. Джанполадян, В.И. Личев, В.М. Малтбар, Г.И. Фертман, А.В.

Карякин, Л.А. Оганесянц, А.Д. Лашхи, Г.Г. Агабальянц и другие исследователи. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что химический состав дубовой древесины подвержен значительным колебаниям в зависимости от вида, условий произрастания, географического происхождения и множества других факторов [25, 26]. Установлено, что при термической обработке происходят значительные изменения структуры древесины, отражающиеся на химическом составе спиртного напитка [27]. В водно-спиртовых средах, таких как зерновые дистилляты, коньячные спирты, при контакте со специально подготовленной древесиной дуба протекают различные химические процессы, которые изучены далеко не полностью [28-31].

Перспективным направлением исследований в технологии виски является разработка в определенной степени контролируемого процесса обогащения напитка компонентами древесины дуба. Более глубокие знания о химическом составе этанольных экстрактов древесины дуба позволят моделировать предполагаемые химические реакции и получать напиток с заданными свойствами. Изучение химического состава этанольных экстрактов древесины дуба с применением современных аналитических методов, представляет научный и практический интерес не только в целях создания новых решений, позволяющих оптимизировать современные технологии, но и для поиска характерных маркеров в целях идентификации спиртных напитков, находившихся в контакте с древесиной дуба.

Цель работы: с применением комплекса современных инструментальных методов анализа исследовать состав летучих органических примесей и катионов в этанольных экстрактах в зависимости от интенсивности термической обработки дубовой клепки и продолжительности контакта. Выбор подхода, основанного на применении совокупности методов капиллярного электрофореза, газовой хро-

матографии и хромато-масс-спектрометрии обусловлен необходимостью повышения информативности исследования.

Экспериментальная часть

Образцы и их подготовка к анализу. Объектами исследования служили модельные растворы – этанольные экстракты дубовой клепки сильной (WSR-S), средней (WSR-M), легкой (WSR-L) степени термической обработки. В качестве образца сравнения использовали исходный 65% водно-спиртовой раствор (WSR-K). Для приготовления модельных растворов использовали клепку американского дуба (Экочипс, Россия), соответствующую ТР ТС 029 /2012, спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья по ГОСТ 5962-2013, воду дистиллированную по ГОСТ Р 58144-2018. Клепку помещали в 65% водно-спиртовой раствор этилового спирта из расчета 7 г на 1 дм³ и выдерживали при температуре 20-25°C в течении 28 суток в защищённом от света месте, периодически перемешивая. На 7, 14, 21 и 28 сутки выдержки определяли массовую концентрацию летучих органических примесей и катионов.

Хроматографическое определение летучих органических примесей (уксусного альдегида, этилформиата, этилацетата, изоамилацетата, этиллактата, этилкаприлата, этилкаприната, этиллаурата, 2-пропанола, 2-бутанола, 1-пропанола, изобутанола, 1-бутанола, изоамилола, 1-пентанола, 2-фенилэтанола, ацетона, фурфурола, уксусной кислоты, метанола), проводили по разработанной нами методике на газовом хроматографе Agilent 7890 (США) с пламенно-ионизационным детектором с пределом детектирования не более 5·10⁻¹² гС/с и капиллярной колонкой HP-FFAP с нанесенной жидкой фазой – полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой, длиной 50 м, внутренним диаметром 0.32 мм, толщиной химической иммобилизации жидкой фазы 0.52 мкм. Для регистрации и обработки аналитических сигналов

применяли специализированное программное обеспечение ChemStation rev. B.04.02 (США). Условия хроматографирования: температура детектора 220°C, температура испарителя 120°C, коэффициент деления потока 20:1, объем пробы 0.5 мм³. Начальная температура термостата колонок 80°C выдержка 0.1 мин, программирование со скоростью 10°C до 55°C (7-8 мин), программирование со скоростью 10 до 220°C (5 мин). Скорость потока газа-носителя (азот) 0.048-0.072 дм³/ч, скорость потока воздуха 18 дм³/ч, скорость потока водорода 1.8 дм³/ч. Время анализа 28 мин. Границы относительной погрешности измерений не более 15%.

Электрофоретическое определение катионов аммония, калия, кальция, натрия, магния, проводили на системе капиллярного электрофореза PrinCE 560 (Нидерланды) с кондуктометрическим детектором с пределом детектирования 10⁻⁷-10⁻⁹ моль/л и полым кварцевым капилляром с внутренним диаметром 50 мкм, общей длиной 60 см, эффективной длиной 15 см по разработанной нами методике. Для сбора и обработки электрофоретических сигналов использовали программное обеспечение UniChromTM 5.0.2.859 (Беларусь). Рабочий электролит: 30 мМоль/дм³ гистидин, 30 мМоль/дм³ морфолиноэтансульфоновая кислота, 2 мМоль/дм³ 18-краун-6 эфир. Условия анализа: напряжение плюс 30 кВ, температура капилляра плюс 20°C, ввод пробы гидродинамический 40 мБар в течении 25 с, время анализа 6 мин. Границы относительной погрешности измерений не более 15%.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование проводили на газовом хроматографе Маэстро 7820 с МСД (Россия, США) и капиллярной колонкой HP-FFAP. Условия хроматографирования: температура испарителя 130°C, коэффициент деления потока 20:1, объем пробы 0.5 мм³, начальная температура термостата 80°C, программирование до 180°C, время анализа 50 мин, расход газа-носи-

теля гелия $1.0 \text{ см}^3/\text{мин}$. Масс-спектрометрический анализ: энергия ионизирующих электронов 70 эВ , температура интерфейса 220°C , температура ионного источника 200°C , режим регистрации – сканирование по полному ионному току в диапазоне массовых чисел m/z 19-500, задержка на выход растворителя 10 мин. Идентификацию проводили сопоставлением полученных масс-спектров с соответствующими данными библиотеки, с использованием программного обеспечения AMDIS 2.7 (NIST).

Измерение водородного показателя проводили на рН-метре HI2002-03 (Германия), модель электрода HI 11310. Точность рН при $25^\circ\text{C} \pm 0.01 \text{ рН}$.

Обсуждение результатов

Исследование катионного состава спиртных напитков является важным элементом аналитического контроля технологического процесса производства. Катионный состав оказывает значительное

влияние на стабильность спиртных напитков при хранении. Так, например, повышенное содержание ионов натрия является одной из причин химической коррозии внутренней поверхности стеклянных бутылок, высокие содержания магния и кальция приводят к образованию «кольца жесткости» на горлышке бутылок и появлению осадков. Все вышеизложенное в полной мере относится и к напиткам, созревающим в контакте с древесиной дуба, которую следует рассматривать как многокомпонентный объект, в состав которого, кроме прочих, входят ионы калия, кальция, натрия, магния [26].

Методом капиллярного электрофореза с применением разработанной нами методики исследован катионный состав этанольных экстрактов дубовой клепки (рис. 1)

Показано, что компонентный состав модельных растворов представлен катионами аммония, калия, кальция, натрия,

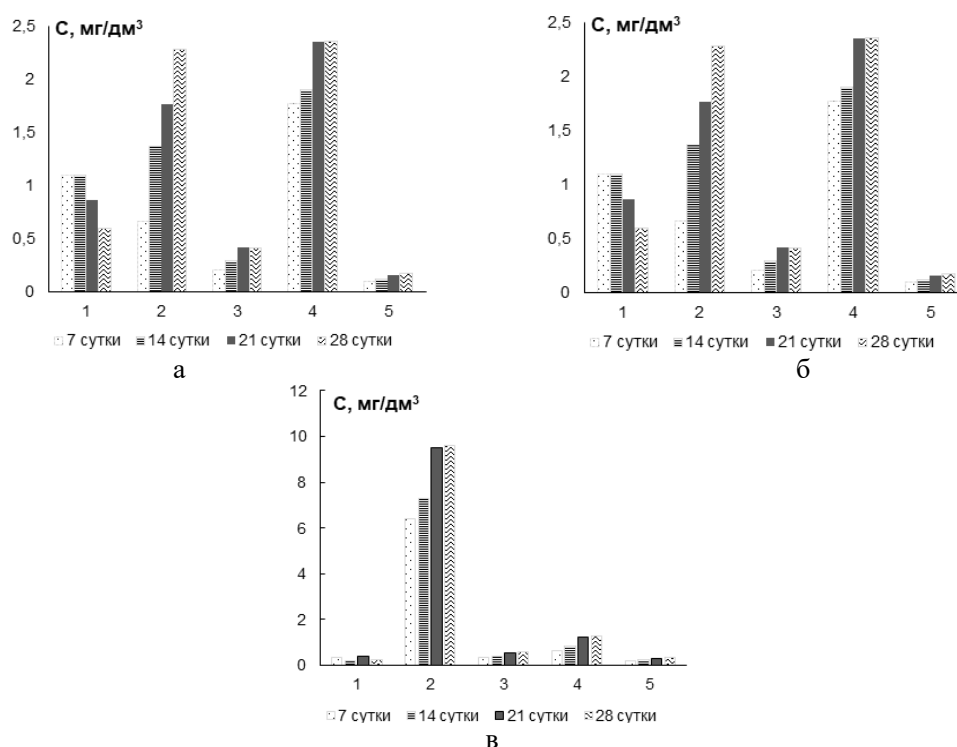


Рис. 1. Массовая концентрация катионов 1) NH_4^+ , 2) K^+ , 3) Ca^{2+} 4) Na^+ 5) Mg^{2+} в этанольных экстрактах дубовой клепки а) слабой WSR-L, б) средней WSR-M, в) сильной WSR-S степени термической обработки

Fig. 1. Mass fractions of cations 1) NH_4^+ , 2) K^+ , 3) Ca^{2+} 4) Na^+ 5) Mg^{2+} in ethanol extracts of oak stave of a) low WSR-L, b) medium WSR-M, c) strong WSR-S degree of heat treatment

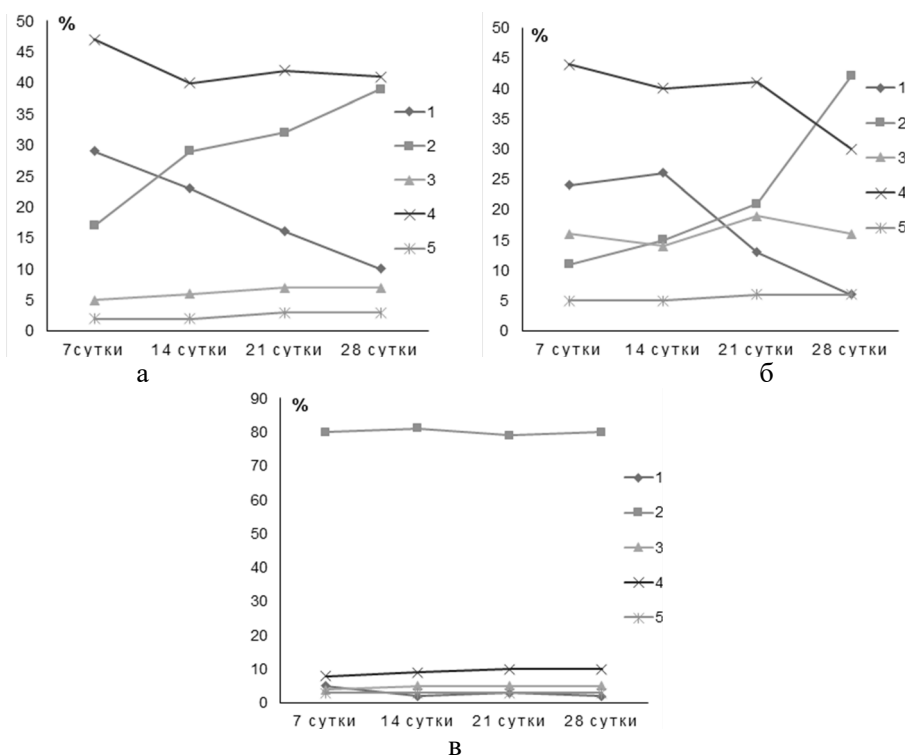


Рис. 2. Доля 1) NH_4^+ , 2) K^+ , 3) Ca^{2+} 4) Na^+ 5) Mg^{2+} (%) к общей сумме идентифицированных катионов в этанольных экстрактах дубовой клепки а) слабой (WSR-L), б) средней (WSR-M), в) сильной (WSR-S) степени термической обработки

Fig. 2. Fraction of cations 1) NH_4^+ , 2) K^+ , 3) Ca^{2+} 4) Na^+ 5) Mg^{2+} (%) to the total amount of identified cations in ethanol extracts of oak stave of a) low (WSR-L), b) medium (WSR-M), c) strong (WSR-S) degree of heat treatment

магния. Минимальные концентрации катионов, ожидаемо, зарегистрированы на 7 сутки. Для образца WSR-L суммарная массовая концентрация катионов составила 3.81 мг/дм^3 , для WSR-M- 1.91 мг/дм^3 , для WSR-S – 7.98 мг/дм^3 .

В ходе исследований найдена зависимость между степенью термической обработки дубовой клепки и содержанием катионов в ее этанольных экстрактах. Экспериментально установлено, что наиболее интенсивно модельные растворы обогащаются катионами при контакте с клепкой сильной степени обжига. По-видимому, это объясняется тем, что степень термической обработки вызывает изменение состава и структуры древесины, и как следствие, ее свойств.

Динамика изменения массовой концентрации катионов калия, кальция, магния и натрия во всех исследованных образцах демонстрировала тенденцию к нарастанию. Аммоний зарегистрирован в

максимальных концентрациях на 7 и 14 сутки, затем, его концентрация снижалась, достигая минимума на 28 сутки.

Сравнительный анализ экспериментальных данных в процентном соотношении к сумме идентифицированных катионов показал, что доли веществ в растворе варьируют, что объясняется их участием в различных химических реакциях, протекающих в процессе контакта этанольного раствора с древесиной дуба (рис. 2).

В исследованных модельных растворах, приготовленных с использованием клепки американского дуба слабой WSR-L и средней степени WSR-M термической обработки обнаружена общая тенденция (рис. 2 а, б). В зависимости от продолжительности контакта модельного раствора с древесиной дуба процентное соотношение исследуемых компонентов к сумме идентифицированных катионов существенно изменяется: доля натрия и

аммония уменьшается, достигая минимальных значений на 28 сутки выдержки, а доля калия увеличивается, при этом, наибольший подъем зарегистрирован в период с 21 по 28 сутки.

Иная тенденция наблюдалась в модельном растворе WSR-S, приготовленном с применением дубовой клепки сильной степени термической обработки. На протяжении всего периода выдержки модельного раствора доли катионов аммония, калия, кальция, натрия, магния практически не претерпевали существенных изменений: доля аммония колебалась в диапазоне от 2-5%, калия 79-81%, кальция 4-5%, натрия 8-10%, магний стабильно занимал 3% от суммы идентифицированных катионов (рис. 2в).

В ходе исследований экспериментально установлено, что в наибольших концентрациях в модельных растворах обнаружены калий и натрий, которые относятся к числу самых распространенных элементов, являются щелочными металлами, схожими по химическим свойствам. Следует отметить, что в катионном составе образцов WSR-L и WSR-M, превалирует натрий, а в образце WSR-S – калий. Кроме того, на 28 сутки в образцах WSR-L и WSR-M соотношение натрия и калия составляет практически 1:1, а в образце WSR-S, приготовленном с использованием клепки сильной степени термической обработки наблюдали явное преобладание калия 8:1.

Известно, что под воздействием тепла компоненты древесины разрушаются дифференцированно – некоторые при более высокой, другие при более низких температурах. Можно предположить, что сильная степень термической обработки вызывает более интенсивную деструкцию клеток древесины дуба, способствуя большей экстракции веществ, динамика которых в процессе контакта с древесиной дуба, кроме прочих факторов, зависит от химического состава растворов, где катионы играют роль катализаторов химических реакций. Следует отметить, что введение в систему катализатора не

смещает равновесие, по причине того, что катализатор в равной степени увеличивает скорость как прямой, так и обратной реакции и ускоряет момент наступления химического равновесия.

С применением разработанной нами методики определения массовой концентрации уксусного альдегида, этилформиата, этилацетата, изоамилацетата, этиллактата, этилкаприлата, этилкаприната, этиллаурата, 2-пропанола, 2-бутанола, 1-пропанола, изобутанола, 1-бутанола, изоамилола, 1-пентанола, 2-фенилэтанола, ацетона, фурфурола, уксусной кислоты и метанола в спиртных напитках методом газовой хроматографии, исследован состав модельных растворов (табл.1).

Анализ экспериментальных данных показал, что во всех модельных растворах идентифицированы: метанол, 2-пропанол и уксусная кислота в различных концентрациях. Наиболее близкие концентрации веществ найдены в модельных растворах WSR-L и WSR-M, приготовленных с применением дубовой клепки слабой и средней степени обжига. Так, содержание метанола варьировало в диапазоне 0.000151-0.000247 %об., уксусной кислоты 0.33-0.48 мг/дм³, 2-пропанола 0.45-0.60 мг/дм³.

Установлено, что образец WSR-S значительно отличался не только количественным, но качественным составом идентифицированных примесей. Также, на хроматограммах были обнаружены неидентифицированные пики. Кроме метанола, содержание которого колебалось в диапазоне 0.000382-0.000512% об., уксусной кислоты – 7.09-9.95 мг/дм³ и 2-пропанола 0.42-0.65 мг/дм³, на 7 сутки обнаружено образование фурфурола, на 21 сутки - этилформиата, на 28 сутки - ацетальдегида и 2-фенилэтанола.

Согласно литературным данным, уксусная кислота, образующаяся в процессе термической обработки древесины дуба, может участвовать в синтезе фурфурола, ацетальдегид, образуется в результате

Таблица 1. Состав летучих органических примесей этанольных экстрактов дубовой клепки слабой (WSR-L), средней (WSR-M), сильной (WSR-S) степени термической обработки
Table 1. The composition of volatile organic impurities of ethanol extracts of oak stave of low (WSR-L), medium (WSR-M), high (WSR-S) degree of heat treatment

Компонент	WSR-L			
	Продолжительность контакта, сутки			
	7	14	21	28
метанол, % об.	0.000151± 0.000023	0.000219± 0.000032	0.000202± 0.000030	0.000168± 0.000025
2-пропанол, мг/дм ³	0.54±0.08	0.59±0.09	0.67±0.10	0.58±0.09
уксусная к-та, мг/дм ³	0.39±0.06	0.36±0.05	0.33±0.05	0.39±0.06
Компонент	WSR-M			
	Продолжительность контакта, сутки			
	7	14	21	28
метанол, % об.	0.000152± 0.000057	0.000210± 0.000031	0.000247± 0.000037	0.000224± 0.000034
2-пропанол, мг/дм ³	0.45±0.07	0.53±0.08	0.60±0.09	0.47±0.07
уксусная к-та, мг/дм ³	0.39±0.06	0.48±0.07	0.44±0.07	0.48±0.07
Компонент	WSR-S			
	Продолжительность контакта, сутки			
	7	14	21	28
ацетальдегид, мг/дм ³	не обнаружен	не обнаружен	не обнаружен	0.89±0.13
этилформиат, мг/дм ³	не обнаружен	не обнаружен	1.29±0.19	1.63±0.24
метанол, % об.	0.000382± 0.000057	0.000432± 0.000065	0.000493± 0.000074	0.000512± 0.000077
2-пропанол, мг/дм ³	0.42±0.06	0.53±0.08	0.57±0.09	0.65±0.01
уксусная к-та, мг/дм ³	8.82±1,32	9.22±1.38	7.09±1.06	9.95±1.49
фурфурол, мг/дм ³	0.30±0.05	0.40±0.06	0.72±0.11	0.89±0.13
2-фенилэтанол, мг/дм ³	не обнаружен	не обнаружен	не обнаружен	0.21±0.03

окисления этанола под действием растворимого в водно-спиртовом растворе кислорода, этилформиат – в результате реакции этерификации. Следует отметить, что в технологии спиртных напитков, созревающих в контакте с древесиной дуба, особенно важными являются химические реакции, в результате которых образуются вещества, формирующие благородный вкус и аромат напитка. Образование ацетальдегида, обладающего ароматом каленого орешка, этилформиата, придающего фруктовые тона, 2-фенилэтанола – аромат розы с оттенком меда, фурфурола – аромат хлебной корочки и отрубей, ванилина и некоторых других химических соединений, способствует улучшению органолептических характеристик напитка, тогда как образование уксусной

кислоты нежелательно, по причине того, что она придает напитку неприятный аромат и жгучий вкус [19-22].

Максимальная массовая концентрация уксусной кислоты обнаружена в образце WSR-S (табл. 1). По-видимому, этим объясняется и более интенсивное образование летучих органических примесей в модельном растворе WSR-S. Необходимо подчеркнуть, что величина pH имеет важное значение для химических процессов, которые в зависимости от кислотности среды могут протекать в различных направлениях. Содержание уксусной кислоты приводит к снижению pH раствора и, соответственно, протеканию реакций в кислой среде.

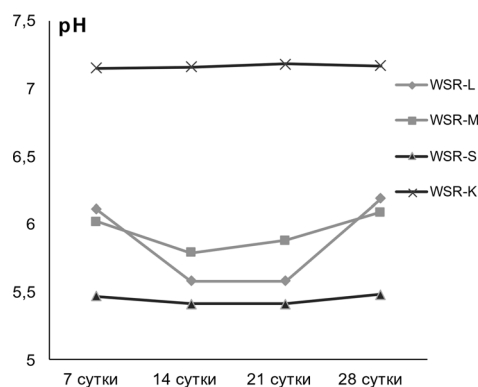


Рис. 3. Динамика водородного показателя модельных растворов
Fig. 3. Dynamics of changes in the hydrogen index of model solutions

На следующем этапе эксперимента исследована динамика водородного показателя этанольных экстрактов. В качестве образца сравнения использовали исходный 65% водно-спиртовой раствор WSR-K (рис.3).

Анализ полученных результатов показал, что pH исходного 65% водно-спиртового раствора WSR-K оставался стабильным на протяжении всего периода наблюдения и составлял 7.15-7.18 pH. Водородный показатель модельных растворов WSR-M и WSR-L, демонстрировал схожую динамику. В период 7-21 сутки отмечали закономерное снижение, затем, на 28 сутки pH растворов увеличился, достигая значений 6.09 и 6.19 соответственно. В течении всего периода наблюдения водородный показатель модельного раствора WSR-S оставался стабильным и составлял 5.41-5.47 pH, что можно объяснить более интенсивными изменениями древесины дуба, происходящими в процессе термомодифицирования, и соответственно, более интенсивной экстракцией компонентов и более быстрой стабилизацией раствора.

Методом хромато-масс-спектрометрии исследованы этанольные экстракты WSR-L, WSR-M и WSR-S на 28 сутки. Во всех образцах идентифицированы пики уксусной кислоты и 5-гидроксиметилфурфуrolа различной степени интенсивности. Наибольший интерес представлял образец WSR-S, в котором обнаружено 11 и идентифицировано 9 соединений (табл. 2).

Более интенсивное образование примесей в образце WSR-S может быть обусловлено кислотностью среды, которая имеет важное значение для протекания большинства химических процессов. Согласно литературным данным, из продуктов гидролиза гемицеллюлозы и целлюлозы под влиянием кислой среды могут образовываться альдегиды фуранового ряда: фурфурол и 5-гидроксиметилфурфурол, из продуктов превращения лигнина древесины дуба – ароматические альдегиды- ванилин и др. Образование 5-оксиметилфурфуrolа связывают с дегидратацией рамнозы, этиловый эфир карбаминной кислоты может образовываться в результате реакции этилового спирта с азотосодержащими соединениями [19-22].

Важно подчеркнуть, что несмотря на многочисленные многолетние исследования отечественных и зарубежных ученых, проблема выявления закономерностей биохимических и физико-химических процессов, происходящих в ходе технологических процессов производства спиртных напитков, находящихся в контакте с древесиной дуба, по-прежнему остается острой [19-21, 25, 26, 28]. Кроме того, в технологии производства спиртных дистиллированных напитков, находившихся в контакте со специально подготовленной древесиной, необходимо учитывать возможное влияние совокупности факторов, таких как: условия произрастания дуба, сезон заготовки, анатомическая структура древесины, которые,

Таблица 2. Результаты исследования этанольного экстракта дубовой клепки WSR-S, находившейся в контакте с 65% водно-спиртовым раствором 28 суток

Table 2. Results of the study of the ethanol extract of the oak stave WSR-S, which was in contact with a 65% aqueous-alcoholic solution for 28 days

Компонент	Формула	Время удерживания, мин	Совпадение масс-спектров, %
пропиловый эфир азотистой кислоты	$C_3H_7NO_2$	12.233	79.9
фурфурол	$C_5H_4O_2$	16.353	94.2
уксусная кислота	$C_2H_4O_2$	16.820	91.3
5-оксиметилфурфурол	$C_6H_6O_2$	19.243	82.0
фурфуриловый спирт	$C_5H_6O_2$	19.462	88.1
этиловый эфир карбаминовой кислоты	$C_3H_7NO_2$	23.017	87.6
пиранон	$C_6H_8O_4$	29.458	77.3
5-гидроксиметилфурфурол	$C_6H_6O_3$	36.503	92.7
ванилин	$C_8H_8O_3$	40.192	80.4

к сожалению, еще недостаточно изучены [19-21, 26].

Следует отметить, что решение этой важной и актуальной задачи будет способствовать разработке новых интенсивных технологий и инновационных аппаратов с целью производства продукции с заданными качественными характеристиками. Вполне вероятно, что решение этой задачи может быть найдено за счет применения цифровых технологий. Технологические приемы производства могут быть формализованы и представлены в виде базы знаний предметной области для дальнейшей обработки с применением методов искусственного интеллекта, а результаты инструментальных исследований спиртных напитков, представленные значительным объемом неструктурированных данных в цифровом формате, могут быть обработаны за счет применения метода кластерного анализа. На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что одним из перспективных направлений исследований является развитие научно-практических основ методического аппарата, наработка экспериментальных данных и разработка искусственных нейросетей и алгоритмов кластеризации для моделирования и прогнозирования химического состава

спиртных напитков в целях инновационной организации производства.

Заключение

С применением методов газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии и капиллярного электрофореза исследована динамика летучих органических примесей и катионов в модельных растворах в зависимости от времени контакта и степени обжига дубовой клепки. Экспериментально подтверждено, что интенсивность термической обработки древесины дуба оказывает значительное влияние на содержание катионов и летучих органических примесей в ее этанольных экстрактах. Показана целесообразность предварительного исследования каждой поступающей в производство партии дубовой клепки в целях моделирования химического состава спиртного напитка. Дальнейшие исследования будут направлены на наработку экспериментальных данных и разработку нейросетевых систем и алгоритмов кластеризации для получения спиртных напитков с заданными качественными характеристиками.

Список литературы/References

1. Handbook of Alcoholic Beverages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects; ed. A.J. Buglass. John Wiley & Sons, Ltd, 2011, 1204 p.
2. 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.
3. Byokker Yu., Khromatografiya. Instrumental`naya analitika: metody` khromatografii i kapillyarnogo e`lektroforeza, M., Tekhnosfera, 2009, 458 p.
4. Yakuba Yu.F., Temerdashev Z.A., *Analitika i control*, 2015, Vol. 19, No 4, pp. 288-301.
5. Shelekhova N.V., Shelekhova T.M., Skvorczova L.I. et al., *Pishhevaya promy`shlennost*, 2019, No 4, pp. 117-118. DOI: 10.24411/0235-2486-2019-10059.
6. Rudakov O.B., Nikitina S.Yu., *Analitika i control*, 2017, Vol. 21, No 3, pp. 180-196.
7. Yashin Ya.I., Yashin A.Ya., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 2, pp. 203-213.
8. Muratshin A.M., Galkin E.G., Nigmatullin A.T. et al., Opredelenie proiskhozhdeniya e`tilovogo spirta metodom khromato-mass-spektrometrii / Rezhim dostupa: http://from-serge.narod.ru/metod_khromato-mass-spektrometrii.pdf (data obrashheniya 26.05.2021).
9. Becker J.S., *Inorganic mass spectrometry. Principles and Applications*, WileyInterscience, 2008, 518 p.
10. Zaikin V.G., Borisov R.S., *Mass-spektrometriya*, 2021, Vol. 18, No 1, pp. 4-31.
11. Nikitina S.Yu., Rudakov O.B., Grigor`ev A.M., *Proizvodstvo spirta i likyrovodochny`kh izdelij*, 2013, No 4, pp. 38-41.
12. Shelekhova N.V., Shelekhova T.M., Skvorczova L.I. et al., *Pishhevaya promy`shlennost*, 2019, No 11, pp. 68-71. DOI: 10.24411 / 0235 2486 2019 10181
13. Rizzi A., *Electrophoresis*, 2001, Vol. 22, pp. 3079-3106.
14. Shelekhova N.V., Shelekhova T.M., Skvorczova L.I. et al., *Pishhevaya promy`shlennost*, 2020, No 1, pp. 27-30. DOI: 10.24411/0235-2486-2020-10001.
15. Handbook of Capillary Electrophoresis, 2-nd Ed. J.P. Landers, Boca Raton, FL: CRC Press, 1997, 912 p.
16. Capillary Electrophoresis: Theory and Practice, Eds. Grossman P.D. and Colburn J.C. SanDiego, CA, USA, Academic Press, 1992, 352 p.
17. Nikitina S.Yu., Shakhov S.V., Py`l`ny`j D.V. et al., *Pishhevaya promy`shlennost*, 2018, No 6, pp. 56-60.
18. Shelekhova N.V., Shelekhova T.M., Skvorczova L.I. et al., *Pishhevaya promy`shlennost*, 2020, No 6, pp. 52-56. DOI: 10.24411/0235-2486-2020-10066.
19. Skurikhin I.M., *Vinodelie i vinogradarstvo SSSR*, 1960, No 1, pp. 8-15.
20. Dzhanpoladyan L.M., *Sbornik trudov Armyanskogo NII vinogradarstva, vinodeliya i plodovodstva*, Erevan, 1957, pp. 5-19.
21. Lichev V.I., *Razrabotka tekhnologii polucheniya e`kstrakta iz drevesiny duba*, M., CzNIITE`I Pishheprom, 1977, 40 p.
22. Novikova I.V. Teoreticheskie i prakticheskie aspekty` intensivnoj tekhnologii spirtny`kh napitkov iz zernovogo sy`r`ya s primeneniem e`kstraktov drevesiny, Voronezh, IPCz Nauchnaya kniga, 2014, 172 p.
23. Oganesyancz L.A., Peschanskaya V.A., Osipova V.P. et al., *Vinodelie i vinogradarstvo*, 2008, No 4, pp. 6-7.
24. Borodulin D.M., Salishheva O.V., Fajner A.A., *Pishhevy`e innovacii i biotekhnologii. Materialy` V Mezhdunarodnoj nauchnoj konferenczii. FGBOU VO Kemerovskij tekhnologicheskij institut pishhevoj promy`shlennosti*, 2017, pp. 200-202.
25. Maltabar V.M., Fertman G.I., *Tekhnologiya kon`yaka*, M., Pishhevaya promy`shlennost, 1971, 344 p.
26. Karyakin A.V., Petrosyan Cz.L., Dzhanpoladyan L.M., *Vinodelie i vinogradarstvo SSSR*, 1972, No 4, pp. 23-24.
27. Belyakova E.A., Body`levskaya T.A., Body`levskij K.A. et al., *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, No 24, pp. 74-77.
28. Dzhanpoladyan L.M., Mndzhoyan E.L., Saakyan R.G. et al., *Vinodelie i vinogradarstvo SSSR*, 1969, No 7, pp. 13-16.
29. Vostrikov S.V., Novikova I.V., *Izvestiya vy`sshikh uchebny`kh zavedenij. Pishhevaya tekhnologiya*, 2002, No 4(269), pp. 26-28.

30. Agafonov G.V., *Sbornik materialov VI otchetnoj nauchnoj konferenczii VGUIT*, 2018, pp. 59.
31. Aksenov P.A., Korovin V.V., *Vestnik MGUL – Lesnoj vestnik*, 2009, No 1, pp. 5-16.

Study of an ethanol extract of oak wood by capillary electrophoresis, gas chromatography, and chromatography-mass spectrometry

© 2021 Shelekhova N.V., Shelekhova T.M.

All-Russian Research Institute of Food Biotechnology – a branch of the Federal Research Center of Nutrition, Biotechnology and Food Safety, Moscow

The study implemented an approach based on a combination of modern instrumental analysis methods, providing an increase in information content in the study of the chemical composition of 65% aqueous-alcoholic extract of oak stave of strong, medium, and low degree of heat treatment, obtained as a result of crushing specially prepared oak wood using a special technology. It was found by the method of capillary electrophoresis that the main cations in the studied samples of extracts are Na^+ and K^+ ions, which account for up to 90% of the total identified cations, the rest are NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ions. The total mass fractions of cations varied in the range 1.91-12.05 mg/dm³. The correlation between the intensity of heat treatment of oak stave and the content of cations was found. It was shown that, depending on the duration of the contact of the aqueous-alcoholic solution with oak wood, the percentage of the studied components to the sum of the identified cations changed significantly.

The qualitative and quantitative composition of volatile organic impurities was determined by gas chromatography. It was found that the sample prepared with the use of strong annealing of oak stave significantly differed in the composition of the analysed components. In addition to methanol, the content of which fluctuated in the range 0.000382-0.000512% vol., acetic acid – 7.09-9.95 mg/dm³, and 2-propanol 0.42-0.65 mg/dm³, the formation of following compounds was revealed: on the 7th day – furfural – 0.30 mg/dm³, on the 21st day – ethyl formate – 1.29 mg/dm³, on the 28th day - acetaldehyde 0.89 mg/dm³ and 2-phenylethanol – 0.21 mg/dm³. It was experimentally confirmed that the pH value influenced the course of chemical reactions, as a result of which substances, forming the taste and aroma of alcoholic beverages in contact with oak wood were produced. The following compounds were identified by chromatography-mass spectrometry in the analysed solution were: vanillin, pyranone, nitric acid propyl ester, acetic acid, furfuryl alcohol, furfural, carbamic acid ethyl ester, 5-hydroxymethylfurfural, 5-methylfurfural. The performed research will improve the technologies for the production of alcoholic beverages and contribute to the generation and accumulation of new knowledge in the subject area.

Keywords: whiskey, distillates, gas chromatography, capillary electrophoresis, chromatography-mass spectrometry, identification, oak wood, ethanol extract, cations, volatile organic impurities.

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

Шелехова Тамара Михайловна – к.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории хроматографии ВНИИПБТ- филиала ФГБУН "ФИЦ питания и биотехнологии», Москва

Shelekhova Natalya V. – doctor 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

Shelekhova Tamara M. – candidate of technical sciences, Leading Researcher at 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: satella@mail.ru