

# ХИЗВО и НАПИТКИ

ISSN 2072-9650

4•2019

ИНГРЕДИЕНТЫ  
МАТЕРИАЛЫ  
ОБОРУДОВАНИЕ  
ТЕХНОЛОГИИ

безалкогольные и алкогольные, соки, вино, спирт

BEER and BEVERAGES • NON-ALCOHOLIC and ALCOHOLIC, JUICES, WINE, ALCOHOL



Влияние термически обработанной и необработанной спирулины на рост дрожжей на агаризованном пивном сусле



Использование спектрофотометрии для определения сорбиновой кислоты в винодельческой продукции



Анализ технологических факторов, влияющих на качественный состав пищевой клетчатки при переработке зерна на спирт



Сырье и материалы для производства напитков



## ОТРАСЛЕВОЙ МАРКЕТИНГ

Итоги работы предприятий РФ по производству пива, безалкогольных и алкогольных напитков, соков, винодельческой продукции и спирта за январь–сентябрь 2019 г. .... 4

## Тема номера: СЫРЬЕ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НАПИТКОВ

*Кочубей П.В., Кочубей А.А.*

Влияние термически обработанной и необработанной спирулины на рост дрожжей на агаризованном пивном сусле ..... 6

*Трофимченко В.А., Севостьянова Е.М., Осипова В.П., Преснякова О.П.*

Критерии оценки подготовленной воды при производстве плодовых водок ..... 10

*Абрамова И.М., Калинина А.Г., Головачева Н.Е., Морозова С.С., Галлямова Л.П., Каплун А.П.*

К вопросу о применении растительного сырья, содержащего биологически активные вещества, в производстве алкогольных напитков ..... 15

## ТЕХНОЛОГИЯ

*Волкова Т.Н., Борисенко О.А., Селина И.В., Созинова М.С.*

Применение низина в пивоваренной промышленности ..... 20

*Точилина Р.П., Склепович Т.С., Познанская Е.В., Сарян А.Ш., Пашкова И.Н.*

Использование спектрофотометрии для определения сорбиновой кислоты в винодельческой продукции ..... 26

*Жиров М.В., Жирова В.В., Магомедов Н.М., Макаров С.Ю.*

Математическая модель регулирования температуры игристых вин при вторичном брожении. .... 31

*Фаталиев Х.К., Имамкулиева М.М., Джафарова К.Т.*

Исследование производства вин типа кагор по «методу Кюрдамир» в Азербайджане ... 36

*Черепица С.В., Сытова С.Н., Егоров В.В., Лещев С.М., Корбан А.Л., Соболенко Л.Н., Милочкин Д.А., Устюгов В.С., Коробов В.А., Исмагилов Д.Р.*

Валидация метода прямого определения количественного содержания летучих компонентов в спиртосодержащей продукции ..... 41

*Карпенко Д.В., Крюкова Е.В., Щербакова Е.В.*

Метод интенсификации экстракции растительного сырья в производстве напитков ... 46

*Розина Л.И., Пелих Л.А., Летфуллина Д.Р., Ганин М.Ю.*

Производство пищевого уксуса с использованием иммобилизованных уксуснокислых бактерий. .... 51

## КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА

*Алтаева А.М., Ремнева Г.А., Хорошева Е.В., Севостьянова Е.М.*

Пластик или стекло? Влияние материала упаковки на дегазацию минеральных вод ... 56

*Оганесянц Л.А., Панасюк А.Л., Кузьмина Е.И., Свиридов Д.А.*

Использование современных инструментальных методов анализа с целью установления географического места происхождения винодельческой продукции .... 59

*Туршатов М.В., Кривченко В.А., Соловьев А.О.*

Анализ технологических факторов, влияющих на качественный состав пищевой клетчатки при переработке зерна на спирт ..... 65

*Севостьянова Е.М., Ковалева И.Л., Соболева О.А., Захаров М.А.*

Выбор и обоснование критериев оценки качества безалкогольных напитков в процессе «ускоренного старения» ..... 69

## ИНФОРМАЦИЯ

XXIII Международный профессиональный конкурс вин и спиртных напитков. .... 74

Россия ожидает новое поколение дегустаторов. .... 76

Конкурс им. Льва Голицына на «Саммите виноделов 2019»: итоги и оценки. .... 78

Список статей, опубликованных в журнале «Пиво и напитки» в 2019 г. .... 80

### АДРЕС ИЗДАТЕЛЬСТВА:

Россия, 107140, Москва,  
3-й Красносельский пер., д. 21, стр. 1.

### Выпускающий редактор

Научный редактор  
Корректор

**А.В. Замараев**

**О.С. Егорова**  
**А.А. Чистова**

www.foodprom.ru

### Телефоны:

+7 (499) 750-01-11, доб. 6898;  
+7 (916) 969-61-36;  
+7 (916) 496-84-60.

Подписано в печать 20.12.2019.

Формат 60×88 1/8. Печать офсетная.

Отпечатано в ООО «Печатный салон ШАНС».

За содержание рекламы  
ответственность несет рекламодатель.

Мнение редакции не всегда совпадает  
с мнением авторов статей.

## INDUSTRIAL MARKETING

The Outcome of the Russian Manufacture of Beer, Soft and Alcoholic Drinks, Juices, Wines and Alcohol for January–September, 2019. .... 4

## Topic of the Issue: The RAW and OTHER MATERIALS for the PRODUCTION of BEVERAGES

*Kochubey P.V., Kochubey A.A.*

Influence of Spirulina with and without Heat Treatment on Yeast Growth on Agarized Beer Wort ..... 6

*Trofimchenko V.A., Sevostianova E.M., Osipova V.P., Presnyakova O.P.*

The Criteria for Evaluation of Prepared Water in the Production of Fruit Brandies ..... 10

*Abramova I.M., Kalinina A.G., Golovachova N.Ye., Morozova S.S., Gallyamova L.P., Kaplun A.P.*

On the Issue of the Use of Plant Materials Containing Biologically Active Substances in the Production of Alcoholic Beverages ..... 15

## TECHNOLOGY

*Volkova T.N., Borisenko O.A., Selina I.V., Sozinova M.S.*

Nisin Usage in Brewing Industry ..... 20

*Tochilina R.P., Sklepovich T.S., Poznanskaya E.V., Saryan A.Sh., Pachkova I.N.*

Use of Spectrophotometry for Determination of Acid Sorbic in Wine Production ..... 26

*Zhirov M.V., Zhirova V.V., Magomedov N.M., Makarov S.Y.*

Mathematical Model for Regulating the Temperature of Sparkling Wines During Secondary Fermentation ..... 31

*Fataliyev H.K., Imamgulyeva M.M., Cafarova K.T.*

The Research of Cahors Wine Production by the «Kurdami Method» in Azerbaijan ..... 36

*Cherepitsa S.V., Sytova S.N., Egorov V.V., Leshchev S.M., Korban A.L., Sobolenko L.N., Milochkin D.A., Ustyugov V.S., Korobov V.A., Ismagilov D.R.*

Validation of the Method of Direct Determination of the Quantitative Content of Volatile Components in Alcohol Containing Products ..... 41

*Karpenko D.V., Kryukova E.V., Shcherbakova E.V.*

Method for Intensification of the Extraction of Plant Raw Materials in the Beverage Industry. ... 46

*Rozina L.I., Pelikh L.A., Letfullina D.R., Ganin M.Yu.*

Food Vinegar Production Using Immobilized Acetic-acid Bacterium ..... 51

## QUALITY CONTROL

*Altaeva A.M., Remneva G.A., Khorosheva E.V., Sevostyanova E.M.*

Plastic or Glass? The Effect of Packaging Material on the Degassing of Mineral Waters ... 56

*Oganesyants L.A., Panasyuk A.L., Kuz'mina E. I., Sviridov D.A.*

Use of Modern Instrumental Analysis Methods for Establishing Geographical Place of Wine Products Origin ..... 59

*Turshatov M.V., Krivchenko V.A., Soloviev A.O.*

Analysis of Technological Factors Affecting on the Qualitative Composition of Dietary Fiber in Grain Processing for Alcohol ..... 65

*Sevostyanova E.M., Kovaleva I.L., Soboleva O.A., Zaharov M.A.*

Selection and Justification of Criteria for Assessing the Quality of Soft Drinks in the Process of «Accelerated Aging» ..... 69

## INFORMATION

XXIII International Professional Wine and Spirit Competition ..... 74

Russia Expects a New Generation of Tasters ..... 76

Lev Golitsyn Competition at the Summit of Winemakers 2019: Results and Estimates ..... 78

List of Articles Published in the Magazine «Beer and Beverages» in 2019 ..... 80

## ADDRESS:

21-1, 3<sup>rd</sup> Krasnoselskiy per.,  
Moscow, 107140, Russia.

www.foodprom.ru

## Phone:

+7 (499) 750-01-11, ext. 6898;  
+7 (916) 969-61-36;  
+7 (916) 496-84-60.

E-mail: foodprom@ropnet.ru

## Copy editor

Science editor  
Corrector

A.V. Zamaraev

O.S. Egorova

A.A. Chistova

Signed in print December 20, 2019.

Size of page 60×88 1/8. Offset printing.

Printed in «Printed salon «CHANCE».

The editorial staff is not responsible for the contents of advertisements and announcements.

The editorial staff opinion does not always coincide with the opinion of the authors.

## BEER and BEVERAGES

Non-alcoholic and alcoholic, juices, wine, alcohol  
(Pivo i Napitki)

ISSN 2072-9650

Scientific  
and Industrial Journal

Founder  
and  
publisher



Member of the Industry Association Unions of the Russian Agrarian and Industrial Complex (ASSAGROS)

The journal is registered by the State Committee  
of the Russian Federation on Press in 1996.

The journal is included in the International Abstract Database  
AGRIS, RINTS system, in the list of HAC.

It is published once a quarter.

Editor-in-Chief **Olga P. PRESNIAKOVA**,  
Candidate of Technical Science, General Director  
of the Food Industry Publishing House,  
olgapress8@mail.ru

## EDITORIAL BOARD:

**I.M. Abramova**, Doctor of Technical Science  
Russia, All-Russian Research Institute  
of Food Biotechnology, Moscow, i-abramova@mail.ru

**G.V. Agafonov**, Doctor of Technical Science  
Russia, Voronezh State University  
of Engineering Technologies, Voronezh, post@vsuet.ru

**S.T. Antipov**, Doctor of Technical Science,  
Honoured Inventor of Russian Federation  
Russia, Voronezh State University  
of Engineering Technologies, Voronezh, ast@vsuet.ru

**B.S. Gaina**, Academician of the Moldavian Academy  
of Science, Doctor Habilitate of Technical Science  
Moldova, Public Institution «Practical Scientific Insti-  
tute of Horticulture and Food Technology»,  
bgaina@asm.md

**M.V. Gernet**, Doctor of Technical Science  
Russia, All-Russian Scientific Research Institute  
of Brewing, Beverage and Wine Industry – Branch  
of Gorbатов Research Center for Food Systems of RAS,  
Moscow, vniipbivp@fncps.ru

**A.B. Danilovtseva**, Candidate of Technical Science  
Russia, OJSC «Rosspirtprom», Moscow,  
Danilovtseva.alla@rosspirtprom.ru

**G.A. Ermolaeva**, Doctor of Technical Science  
Russia, Moscow State University of Food Production,  
Moscow, Galina.ermolaeva@mail.ru

**K.V. Kobelev**, Doctor of Technical Science  
Russia, All-Russian Scientific Research Institute  
of Brewing, Beverage and Wine Industry – Branch  
of Gorbатов Research Center for Food Systems of RAS,  
Moscow, kobelev@vniinapitkov.ru

**V.G. Lobanov**, Doctor of Technical Science  
Russia, Kuban University of Technology, Krasnodar,  
adm@kgtu.kuban.ru

**V.I. Mamontov**, Executive Director  
Russia, Union of Russian Brewers, Moscow,  
info@beer-union.ru

**L.A. Oganesyants**, Academician of RAS,  
Doctor of Technical Science  
Russia, All-Russian Scientific Research Institute  
of Brewing, Beverage and Wine Industry – Branch  
of Gorbатов Research Center for Food Systems of RAS,  
Moscow, vniipbivp@fncps.ru

**A.L. Panasyuk**, Doctor of Technical Science  
Russia, All-Russian Scientific Research Institute  
of Brewing, Beverage and Wine Industry – Branch  
of Gorbатов Research Center for Food Systems of RAS,  
Moscow, alpanasyuk@mail.ru

**E.M. Serba**, Doctor of Biological Science  
Russia, All-Russian Research Institute  
of Food Biotechnology, Moscow, serbae@mail.ru

**B.N. Fedorenko**, Doctor of Technical Science  
Russia, Moscow State University of Food Production,  
Moscow, fedorenko.boris@ru.krones.com

# Валидация метода прямого определения количественного содержания летучих компонентов в спиртосодержащей продукции

**С.В. Черепица**, канд. физ.-мат. наук; **С.Н. Сытова**, канд. физ.-мат. наук  
Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, г. Минск

**В.В. Егоров**, д-р хим. наук, профессор; **С.М. Лещев**, д-р хим. наук, профессор; **А.Л. Корбан**; **Л.Н. Соболенко**  
Белорусский государственный университет (химический факультет), г. Минск

**Д.А. Милочкин**; **В.С. Устюгов**; **В.А. Коробов**; **Д.Р. Исмагилов**, канд. хим. наук  
ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола

Дата поступления в редакцию 02.10.19

Дата принятия в печать 20.12.2019

\* svcharapitsa@tut.by

© Черепица С.В., Сытова С.Н., Егоров В.В., Лещев С.М., Корбан А.Л., Соболенко Л.Н., Милочкин Д.А., Устюгов В.С., Коробов В.А., Исмагилов Д.Р., 2019

## Реферат

Цель данной работы – развитие метода прямого определения количественного содержания летучих компонентов в спиртосодержащей продукции. Данный метод основан на использовании этанола в качестве внутреннего стандарта и, как было показано ранее, может применяться для анализа широкого спектра спиртосодержащей и алкогольной продукции, включая алкогольные напитки, фармацевтические продукты, парфюмерию, отходы спиртосодержащей продукции, биоэтанол, этанол-содержащее автомобильное топливо, то есть любой продукции, содержащей в себе этанол. Метод обеспечивает прямое определение количественного содержания летучих компонентов непосредственно в размерности мг/л АА в полном соответствии с нормативными правовыми актами на испытываемую продукцию. Алгоритм обработки экспериментальных данных с использованием предложенного метода совпадает с алгоритмом расчетов для традиционного метода внутреннего стандарта. В работе продемонстрирована возможность валидации предложенного метода на основании анализа экспериментальных данных при испытании стандартных растворов летучих компонентов в соответствии с действующими стандартами, без каких-либо дополнительных измерений, материальных и финансовых затрат. В проведенных исследованиях стандартные растворы для газохроматографических измерений были приготовлены гравиметрическим методом. Для оценки метрологических характеристик метода полученные экспериментальные результаты обработаны в соответствии с серией стандартов ИСО 5725, руководством ЕвроХим. Выполнены оценки прецизионности, правильности, линейности и пределов количественного определения предложенного метода. Величины пределов повторяемости варьировали между 1,0 и 7,0%, величины пределов промежуточной прецизионности варьировали между 1,2 и 8,6% для всех исследуемых компонентов, что свидетельствует об удовлетворительной повторяемости метода. Величины относительного смещения варьировали между 0,1 и 6,1% для всех исследуемых компонентов, что демонстрирует высокую точность метода. Проведенный анализ подтвердил, что метод «Этанол в качестве внутреннего стандарта» достоверен, надежен, менее трудозатратен по сравнению с традиционным методом внутреннего стандарта и может быть использован в качестве референтного на международном уровне.

## Ключевые слова

валидация, количественное определение, летучие компоненты, референтный метод, спиртосодержащая продукция.

## Цитирование

Черепица С.В., Сытова С.Н., Егоров В.В., Лещев С.М., Корбан А.Л., Соболенко Л.Н., Милочкин Д.А., Устюгов В.С., Коробов В.А., Исмагилов Д.Р. (2019) Валидация метода прямого определения количественного содержания летучих компонентов в спиртосодержащей продукции // Пиво и напитки. 2019. № 4. С. 41–45.

# Validation of the Method of Direct Determination of the Quantitative Content of Volatile Components in Alcohol Containing Products

**S.V. Cherepitsa**, Candidate of Physico-Matematical Science; **S.N. Sytova**, Candidate of Physico-Matematical Science  
Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, Minsk

**V.V. Egorov**, Doctor of Chemistry Science, Professor; **S.M. Leshchev**, Doctor of Chemistry Science, Professor; **A.L. Korban**; **L.N. Sobolenko**  
Belarusian State University, Minsk

**D.A. Milochkin**; **V.S. Ustyugov**; **V.A. Korobov**; **D.R. Ismagilov**, Candidate of Chemical Science  
JSC CHROMATEC, Yoshkar-Ola

Received: October 02, 2019

Accepted: December 20, 2019

\* svcharapitsa@tut.by

© Cherepitsa S.V., Sytova S.N., Egorov V.V., Leshchev S.M., Korban A.L., Sobolenko L.N., Milochkin D.A., Ustyugov V.S., Korobov V.A., Ismagilov D.R., 2019

## Abstract

The aim of this work is the further development of the method of direct determination of the quantitative content of volatile compounds in alcohol-containing products. This method is based on the use of ethanol as an internal standard and, as was shown earlier, can be used to analyze a wide range of

alcohol-containing products, including spirit beverages, pharmaceutical products, perfumes, bioethanol, ethanol-containing automobile fuel, i. e. any product containing ethanol. The method provides a direct determination of the quantitative content of volatile compounds directly in the dimension mg per litre AA in full compliance with regulatory legal acts for the tested products. The experimental data processing algorithm using the proposed method coincides with the algorithm for such calculation in traditional method of internal standard. The work demonstrates the possibility of validating the proposed method based on the analysis of experimental data when testing standard solutions of volatile compounds in accordance with current standards, without any additional measurements, material and financial costs. In the studies performed, standard solutions for gas chromatographic measurements were prepared by the gravimetric method. To evaluate the metrological characteristics of the method, the obtained experimental results were processed in accordance with a series of standards ISO 5725 and the guidance of EuroChem. In undertaken experiment it was evaluated in terms of accuracy, precision, linearity and quantification limits by gas chromatographic measurements of gravimetrically prepared standard solutions of volatile congeners in water-ethanol matrix. The values of the repeatability limits varied between 1.0 and 7.0%, the values of the intermediate precision limits varied between 1.2 and 8.6% for all the studied compounds. This fact indicates satisfactory repeatability of the method. The relative bias values varied between 0.1 and 6.1% for all the studied compounds, that demonstrates the high accuracy of the method. So, the analysis confirmed that the method «Ethanol as Internal Standard» saves labour, time and resources than the traditional method of internal standard, can be easily employed in each and every testing laboratory and can be used as a reference at the international level.

**Key words**

validation; quantitative determination; volatile compounds; reference method; alcohol-containing products.

**Citation**

Cherepitsa S.V., Sytova S.N., Egorov V.V., Leshchev S.M., Korban A.L., Sobolenko L.N., Milochkin D.A., Ustyugov V.S., Korobov V.A., Ismagilov D.R. (2019) Validation of the Method of Direct Determination of the Quantitative Content of Volatile Components in Alcohol Containing Products // Beer and Beverages = Pivo i Napitki. 2019. No. 4. P. 41–45.

**Введение.** В соответствии с требованиями Технического регламента Евразийского экономического союза 047/2018 «О безопасности алкогольной продукции» [1] в целях защиты жизни и здоровья человека для алкогольной продукции установлены допустимые уровни содержания летучих компонентов. На сегодняшний день действует целый ряд межгосударственных [2–4] и государственных стандартов [5–7] по определению количественного содержания летучих компонентов в алкогольной продукции. Во всех указанных стандартах определение величин концентраций летучих компонентов выполняют с применением газовых хроматографов по методу внешнего стандарта (абсолютной градуировки). Непосредственно на основании хроматографических измерений определяют величины концентраций исследуемых компонентов, выраженные в размерности мг/л или объемных % (для метанола). Согласно требованиям [2–7] величины концентраций летучих компонентов должны быть представлены в размерности мг/л безводного этанола (Absolute Alcohol — AA), а в случае метанола — в объемных % в пересчете на безводный этанол. Для этого необходимо денситометрическим методом определять объемное содержание этанола (крепость) в исследуемом образце [8].

В работе [9] был предложен инновационный метод количественного определения летучих компонентов в спиртосодержащей продукции методом газовой хроматографии. Новизна предложенного метода заключается в использовании этанола, который заведомо присутствует во

всех спиртосодержащих продуктах, в качестве внутреннего стандарта. Метод обеспечивает прямое определение количественного содержания летучих компонентов непосредственно в размерности мг/л AA в полном соответствии с нормативными правовыми актами на испытуемую продукцию [2–7]. Алгоритм обработки экспериментальных данных с использованием предложенного метода совпадает с алгоритмом расчетов для традиционного метода внутреннего стандарта, установленного в межгосударственных стандартах [10, 11]. Важно отметить, что валидация предложенного метода может быть реализована в ходе выполнения испытаний в соответствии с действующими стандартами [2–7] и регламента Еврокомиссии ЕС 2870/2000 [10] без каких-либо дополнительных измерений, материальных и финансовых затрат.

**Цель работы** — демонстрация возможности валидации предложенного метода «Этанол в качестве внутреннего стандарта» на основании анализа экспериментальных данных, получаемых при испытании стандартных растворов летучих компонентов в соответствии с действующими межгосударственными и государственными стандартами.

**Методы исследования.** Калибровка измерительного прибора заключается в определении относительных коэффициентов чувствительности (Relative Response Factor — RRF) детектора на каждый анализируемый летучий компонент относительно этанола:

$$RRF_{il}^{Eth} = RF_{il} / RF_{Eth,l} = (C_i^{st} / A_{il}^{st}) / (\rho_{Eth} / A_{Eth,l}^{st}), \quad (1)$$

где  $RF_i$  и  $RF_{Eth}$  — факторы отклика  $i$ -го летучего компонента и этанола, соответственно;  $C_i^{st}$  — концентрация  $i$ -го летучего компонента в стандартном растворе, выбранном для выполнения калибровки при  $l$ -ом объеме вводимой пробы, мг/л в пересчете на безводный этанол;  $A_i^{st}$  и  $A_{Eth}^{st}$  — величины откликов детектора, например, площади под пиком, на  $i$ -й анализируемый компонент и этанол в калибровочном растворе, соответственно, при  $l$ -ом объеме вводимой пробы, произвольные единицы;  $\rho_{Eth} = 789300$  — плотность этилового спирта, мг/л.

Площадь под пиком этанола на хроматограмме устанавливают аналогично другим летучим компонентам согласно устоявшимся аналитическим практикам.

Концентрации летучих примесей в испытуемом образце алкогольной продукции рассчитывают по следующей формуле:

$$C_{il}^{sample} = RRF_{il}^{Eth} \frac{A_{il}^{sample}}{A_{Eth,i}^{sample}} \rho_{Eth}, \quad (2)$$

где  $A_i^{sample}$  и  $A_{Eth}^{sample}$  — величины откликов детектора на  $i$ -ый анализируемый компонент и этанол в испытуемом образце при  $l$ -ом объеме вводимой пробы.

Важно отметить, что получаемые величины концентраций имеют требуемую размерность мг/л в пересчете на безводный этанол.

Для определения калибровочных характеристик газового хроматографа можно воспользоваться готовыми аттестованными градуировочными смесями.

**Приготовление и измерение стандартных растворов.** Приготов-

ление водно-этанольных растворов выполняли гравиметрическим методом в соответствии с требованиями стандарта ASTM 4307 [12]. В качестве растворителя использовали водно-этанольную смесь (ВЭС) с содержанием этанола 40%об. Приготовление ВЭС выполняли путем смешивания спирта этилового ректифицированного (96%об.) с деионизованной водой. Ректифицированный этиловый спирт высшей очистки был предоставлен ЗАО «Ликеро-водочный завод «Алгонь», деионизованная вода (ОАО «Интеграл»), все летучие компоненты (компания Merck) имели чистоту не ниже 99%. Приготовление смесей выполняли путем внесения в ВЭС следующих веществ: ацетальдегид, метилацетат, этилацетат, метанол, 2-пропанол, 1-пропанол, 2-метил-1-пропанол (изобутанол), 1-бутанол, 3-метил-1-бутанол (изоамилол). Всего было приготовлено шесть стандартных растворов летучих компонентов с уровнями концентраций: 2, 10, 50, 200, 250 и 400 мг/л АА. Поскольку исходный спирт этиловый ректифицированный (96%об.), содержал примесные летучие компоненты (ацетальдегид, метанол, 2-пропанол и 1-пропанол), их содержание было учтено расчетно-экспериментальным методом при расчете паспортных значений концентраций летучих компонентов в приготовленных стандартных растворах.

Измерения стандартных растворов были выполнены на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000 с пламенно-ионизационным детектором и дозатором автоматическим жидкостным ДАЖ-2М (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия). Использовали капиллярную колонку с полярной фазой CR-FFAP длиной 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,5 мкм (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия). Давление газа-носителя (азот) на входе в колонку составляло 77 кПа. Температурная программа: начальная изотерма при 77 °С в течение 6 мин, нагрев со скоростью 10 °С/мин до температуры 140 °С и поддержание изотермы в течение 3 мин. Объем вводимой пробы составлял 1,0 мкл. Коэффициент сброса пробы на входе в колонку составлял 1:15 для обеспечения удовлетворительного разделения пиков 2-пропанола и этанола. Хроматограммы приготовленных стандартных растворов приведены на рисунке.

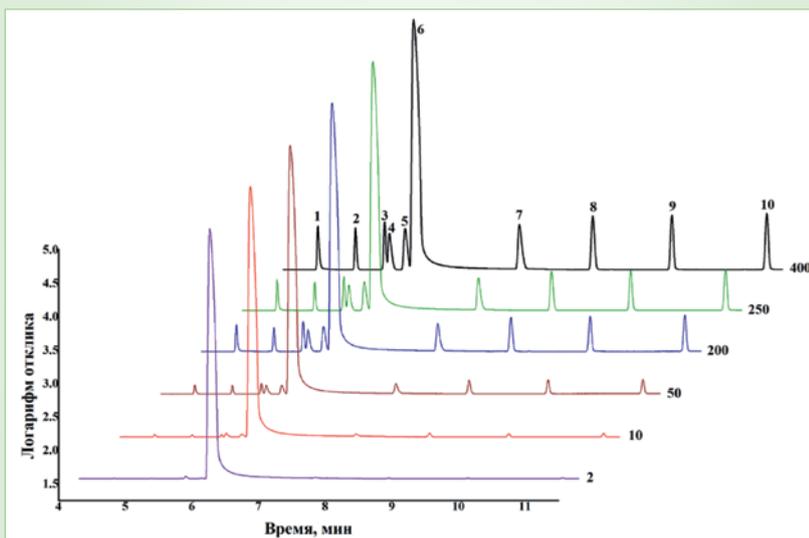
Все приготовленные стандартные растворы были измерены 8 раз, как в условиях повторяемости, так и при нескольких промежуточных условиях прецизионности с двумя изменяющимися факторами: время  $T$  (12 сут) и объем  $V$  вводимой пробы (0,6–0,8–1 мкл).

**Результаты и их обсуждение.** Определение относительных коэффициентов отклика проводили

по формуле (1) по результатам измерений раствора с уровнем концентраций летучих компонентов в 250 мг/л АА. Оценку метрологических характеристик метода выполняли согласно требованиям [13]. Экспериментально полученные данные были предварительно проверены на наличие статистических выбросов. Для этого использовали числовые методы — критерии Кохрена и Граббса.

Метрологические характеристики метода приведены в таблице. Анализ полученных результатов показал, что метод обладает высокой прецизионностью и точностью, характеризуется невысокими величинами расширенной неопределенности. Пределы количественного определения метода были определены по результатам измерения раствора с самым низким уровнем концентраций в 2 мг/л АА и составили от 0,2 до 0,4 мг/л АА. Данный факт свидетельствует о том, что метод позволяет определять минимальное содержание примесей в таких видах алкогольной продукции, как водка и спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья. Линейность метода была определена путем построения общепринятой для метода внутреннего стандарта линейной зависимости отношений откликов  $i$ -го анализируемого летучего компонента к этанолу к соответствующему отношению концентраций. Полученные коэффициенты аппроксимации  $R^2$  были не ниже 0,9996.

**Выводы.** Анализ результатов валидации инновационного метода «Этанол» в качестве внутреннего стандарта» демонстрирует его высокие метрологические характеристики, такие как прецизионность, линейность, точность и предел количественного определения. В то же время, предложенный метод позволяет получать концентрации летучих примесей напрямую из газохроматографических измерений в законодательно требуемой размерности мг/л АА. Отсутствие необходимости определения объемного содержания этанола в испытуемом образце приводит к снижению трудовых и временных затрат. Важно отметить, что предложенный метод может быть валидирован на основании данных, регулярно получаемых испытательными лабораториями без использования каких-либо дополнительных реактивов, оборудования и без проведения дополнительных измерений. Высокая эффективность



Хроматограммы приготовленных стандартных растворов. Справа от хроматограммы указан порядок величин концентраций летучих примесей, мг/л АА: 1 – ацетальдегид; 2 – метилацетат; 3 – этилацетат; 4 – метанол; 5 – 2-пропанол; 6 – этанол; 7 – 1-пропанол; 8 – изобутанол; 9 – 1-бутанол; 10 – изоамилол

| Метрологические характеристики метода |                             |                     |         |                |              |               |
|---------------------------------------|-----------------------------|---------------------|---------|----------------|--------------|---------------|
| Компонент                             | $\mu \pm u_{ref}$ , мг/л АА | $\bar{C}$ , мг/л АА | $r$ , % | $R_{(IV)}$ , % | $\Delta$ , % | $U_{max}$ , % |
| Ацетальдегид                          | 414±6                       | 404                 | 1,1     | 1,8            | -2,4         | 9,5           |
|                                       | 183±4                       | 184                 | 1,2     | 1,6            | 0,8          |               |
|                                       | 47,8±1,0                    | 45,9                | 2,3     | 2,6            | -4,0         |               |
|                                       | 10,7±0,2                    | 10,3                | 3,9     | 4,1            | -3,6         |               |
| Метилацетат                           | 427±6                       | 426                 | 1,8     | 1,8            | -0,1         | 13,4          |
|                                       | 182±4                       | 180                 | 1,5     | 2,5            | -1,2         |               |
|                                       | 45,4±0,9                    | 48,2                | 1,9     | 3,2            | 6,1          |               |
|                                       | 8,7±0,2                     | 8,9                 | 6,8     | 6,9            | 3,3          |               |
| Этилацетат                            | 423±6                       | 417                 | 1,8     | 2,0            | -1,3         | 6,9           |
|                                       | 189±4                       | 191                 | 2,0     | 2,3            | 1,3          |               |
|                                       | 47,8±1,0                    | 47,2                | 2,2     | 3,2            | -1,3         |               |
|                                       | 9,4±0,2                     | 9,5                 | 5,9     | 6,0            | 0,4          |               |
| Метанол                               | 424±6                       | 420                 | 1,1     | 1,2            | -0,8         | 9,2           |
|                                       | 198±4                       | 199                 | 1,4     | 1,5            | 0,7          |               |
|                                       | 59,8±1,2                    | 60,1                | 2,0     | 2,5            | 0,4          |               |
|                                       | 22,6±0,5                    | 23,3                | 2,6     | 5,6            | 3,2          |               |
| 2-Пропанол                            | 405±6                       | 403                 | 1,0     | 1,0            | -0,7         | 8,0           |
|                                       | 180±4                       | 182                 | 1,1     | 3,0            | 1,2          |               |
|                                       | 46,3±0,9                    | 47,7                | 2,0     | 2,4            | 3,0          |               |
| 1-Пропанол                            | 418±6                       | 414                 | 3,8     | 4,2            | -1,0         | 9,9           |
|                                       | 186±4                       | 185                 | 2,8     | 2,8            | -0,7         |               |
|                                       | 47,8±1,0                    | 47,6                | 4,2     | 4,2            | -1,5         |               |
|                                       | 9,7±0,2                     | 10,1                | 5,9     | 6,5            | 3,3          |               |
| Изобутанол                            | 431±6                       | 428                 | 4,0     | 4,2            | -0,9         | 8,2           |
|                                       | 190±4                       | 192                 | 3,2     | 3,6            | 0,8          |               |
|                                       | 48,8±1,0                    | 49,3                | 4,1     | 4,5            | 1,0          |               |
|                                       | 10,7±0,2                    | 10,6                | 7,2     | 8,6            | -0,1         |               |
| 1-Бутанол                             | 417±6                       | 416                 | 5,4     | 5,9            | -0,1         | 9,9           |
|                                       | 185±4                       | 186                 | 4,0     | 5,0            | 0,9          |               |
|                                       | 47,2±0,9                    | 47,9                | 7,0     | 8,2            | 1,5          |               |
|                                       | 9,2±0,2                     | 9,6                 | 6,4     | 6,5            | 3,5          |               |
| Изоамилол                             | 414±6                       | 412                 | 3,8     | 6,3            | -0,5         | 8,9           |
|                                       | 183±4                       | 184                 | 5,2     | 5,9            | 0,5          |               |
|                                       | 46,9±1,0                    | 47,7                | 6,4     | 8,4            | 1,7          |               |
|                                       | 9,3±0,2                     | 9,5                 | 4,3     | 6,8            | 1,8          |               |

Примечание:  $\mu \pm u_{ref}$  – паспортная (приготовленная) величина концентрации в стандартном растворе;  $\bar{C}$  – среднее арифметическое значение концентрации, полученное по результатам газохроматографических измерений;  $r$  – предел повторяемости;  $R_{(IV)}$  – предел промежуточной прецизионности;  $\Delta$  – смещение;  $U_{max}$  – наибольшее значение расширенной неопределенности.

метода служит основанием для иницирования международных межлабораторных испытаний с целью последующего признания предложенного метода регулирующими органами в качестве референтного.

ЛИТЕРАТУРА

1. ТР ЕАЭС 047/2018. Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности алкогольной продукции», 2018. — 129 с. — Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/551893590>.
2. ГОСТ 30536–2013. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. — Введ. 01.07.2014. — М.: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2013. — 21 с.
3. ГОСТ 33408–2015. Коньяки, дистилляты коньячные, бренди. Определение содержания альдегидов, эфиров и спиртов методом газовой хроматографии. — Введ. 01.08.2016. — Минск: Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2015. — 18 с.
4. ГОСТ 33834–2016. Продукция винодельческая и сырье для ее производства. Газохроматографический метод определения массовой концентрации летучих компонентов. — Введ. 01.04.2018. — Минск: Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2016. — 15 с.
5. СТБ ГОСТ Р 51698–2001. Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. — Введ. 30.05.2001. — Минск: Госстандарт Республики Беларусь, 2001. — 37 с.
6. ГОСТ Р 57893–2017. Продукты брожения и сырье для их производства. Газохроматографический метод определения концентрации летучих компонентов. — Введ. 02.10.2017. — М.: Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии, 2017. — 15 с.
7. ДСТУ 4222:2003. Водки, спирт этиловый и водно-спиртовые растворы. Газохроматографический метод определения содержания микрокомпонентов. — Введ. 14.10.2003. — Киев: Держспоживстандарт Украины, 2003. — 13 с.
8. ГОСТ 3639–79. Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта. — Введ. 01.01.1982. — М.: Изд-во стандартов, 2004. — 11 с.
9. Charapitsa, S.V. Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks by Gas Chromatography / S.V. Charapitsa, [et al.] //

- Journal of Agricultural and Food Chemistry. — 2013. — Vol. 61, № 12. — P. 2950–2956. DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/jf3044956>.
10. EC 2870/2000. Community reference methods for the analysis of spirits drinks. — 04.12.2002. The commission of the European communities, 2002. — 47 p.
  11. OIV-MA-BS-14:R2009. Compendium of international methods of analysis of spirituous beverages of viti-vinicultural origin. Determination of the principal volatile substances of spirit drinks of viti-vinicultural origin // International Organization of Vine and Wine (OIV). — 12 p. — URL: <http://www.oiv.int/public/medias/2674/oiv-ma-bs-14.pdf>.
  12. ASTM D 4307–99. Практика подготовки жидких смесей для использования в качестве аналитических стандартов. Американское общество по испытаниям и материалам, Филадельфия, Пенсильвания, США.
  13. СТБ ИСО 5725. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений: Части 1–6. — Введ. — 01.07.2003. — Минск: Госстандарт: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2002.
- REFERENCES
1. TREAES 047/2018. Tehnicheskiy reglament Evraziyskogo ekonomicheskogo soyuza «O bezopasnosti alkogolnoy produktsii» [Customs regulation of EAEU 047/2018. On the safety of alcohol], 2018. 129 p. URL: <http://docs.cntd.ru/document/551893590>.
  2. GOST 30536–2013. Vodka i spirt etilovyy iz pishhevogo syruya. Gazoxromatograficheskij ekspress-metod opredeleniya sodержaniya toksichnykh mikroprimesej [Vodka and ethyl alcohol from food raw materials. Gas chromatographic express method for determining the content of toxic microimpurities]. Moscow: Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification, 2013. 21 p.
  3. GOST 33408–2015. Konyaki, distillyaty konyachnyie, brendi. Opredelenie sodержaniya aldegidov, efirov i spirtov metodom gazovoy hromatografii [Cognac, cognac distillates, brandy. Determination of aldehydes, esters and alcohols by gas chromatography]. Minsk: Eurasian Council for Standardization, Metrology and Certification, 2015. 18 p.
  4. GOST 33834–2016. Produktiya vinodelcheskaya i syre dlya ee proizvodstva. Gazoxromatograficheskij metod opredeleniya massovoy koncentracii letuchix komponentov [Wine production and raw materials for its production. Gas chromatographic method for determining the mass concentration of volatile components]. Minsk: Eurasian Council for Standardization, Metrology and Certification, 2016. 15 p.
  5. STB GOST R 51698–2001. Vodka i spirt etilovyy. Gazoxromatograficheskij ekspress-metod opredeleniya sodержaniya toksichnykh mikroprimesej [Vodka and ethyl alcohol. Gas chromatographic express method for determining the content of toxic microimpurities]. Minsk: State Standard of the Republic of Belarus, 2001. 37 p.
  6. GOST R 57893–2017. Produkty brozheniya i syre dlya ix proizvodstva. Gazoxromatograficheskij metod opredeleniya koncentracii letuchix komponentov [Fermentation products and raw materials for their production. Gas chromatographic method for determining the concentration of volatile components]. Moscow: Federal Agency for Technical Regulation and Metrology, 2017. 15 p.
  7. DSTU 4222:2003. Vodki, spirt etilovyy i vodno-spiritovye rastvory. Gazoxromatograficheskij metod opredeleniya sodержaniya mikrokomponentov [Vodka, ethyl alcohol and water-alcohol solutions. Gas chromatographic method for determining the content of microcomponents]. Kiev: State Standard of Ukraine, 2003. 13 p.
  8. GOST 3639–79. Rastvory vodno-spiritovye. Metody opredeleniya koncentracii etilovogo spirta [Water-alcohol solutions. Methods for determining the concentration of ethyl alcohol]. Moscow: State Standard of USSR, 1979, 11 p.
  9. Charapitsa SV, [et al.] Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks by Gas Chromatography. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2013;61 (12):2950–2956. DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/jf3044956>.
  10. EC 2870/2000. Community reference methods for the analysis of spirits drinks. 04.12.2002. The commission of the European communities, 2002. 47 p.
  11. OIV-MA-BS-14:R2009. Compendium of international methods of analysis of spirituous beverages of viti-vinicultural origin. Determination of the principal volatile substances of spirit drinks of viti-vinicultural origin. International Organization of Vine and Wine (OIV). 12 p. URL: <http://www.oiv.int/public/medias/2674/oiv-ma-bs-14.pdf>.
  12. ASTM D 4307–99. Practice for preparation of liquid blends for use as analytical standards. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA.
  13. STB ISO 5725, Chasti 1–6. Tochnost' (pravil'nost' i precizionnost') metodov i rezul'tatov izmerenij [Accuracy (Trueness and Precision) of the methods and results of measurements]. Minsk: State Standard of the Republic of Belarus, 2002. 

#### Авторы

Черепица Сергей Вячеславович, канд. физ.-мат. наук;  
 Сытова Светлана Николаевна, канд. физ.-мат. наук,  
 Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,  
 220006, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Бобруйская, 11,  
 svcharapitsa@tut.by, s\_sytova@mail.ru  
 Егоров Владимир Владимирович, д-р хим. наук, профессор;  
 Лещев Сергей Михайлович, д-р хим. наук, профессор;  
 Корбан Антон Леонидович, аспирант;  
 Соболенько Лидия Николаевна, аспирант  
 Белорусский государственный университет,  
 220050, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская, 14,  
 egorovv@bsu.by, leshev.sergey54@gmail.com, karbonat7@gmail.com,  
 lidia.sobolenko@gmail.com  
 Милочкин Дмитрий Альбертович;  
 Устюгов Владимир Сергеевич;  
 Коробов Валерий Александрович;  
 Исмагилов Дмитрий Рамзанович, канд. хим. наук  
 ЗАО СКБ «Хроматэк»,  
 424000, Россия, Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола, ул. Строителей, 94,  
 d.milochkin@chromatec.ru, v.ustugov@chromatec.ru,  
 v.korobov@chromatec.ru, d.ismagilov@chromatec.ru

#### Authors

Sergei V. Cherepitsa, Candidate of Physico-Matematical Science;  
 Svetlana N. Sytova, Candidate of Physico-Matematical Science  
 Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University,  
 11, Bobruiskaya str., Minsk, 220030, Republic of Belarus,  
 svcharapitsa@tut.by, s\_sytova@mail.ru  
 Vladimir V. Egorov, Doctor of Chemistry Science, Professor;  
 Sergei M. Leshchev, Doctor of Chemistry Science, Professor;  
 Anton L. Korban;  
 Lidiya N. Sobolenko  
 Belarusian State University,  
 4, Nezavisimosti avenue, Minsk, 220030, Republic of Belarus,  
 egorovv@bsu.by, leshev.sergey54@gmail.com, karbonat7@gmail.com,  
 lidia.sobolenko@gmail.com  
 Dmitrii A. Milochkin;  
 Vladimir S. Ustyugov;  
 Valerii A. Korobov;  
 Dmitrii R. Ismagilov, Candidate of Chemical Science  
 JSC CHROMATEC, Yoshkar-Ola,  
 94, Stroiteley str., Yoshkar-Ola, Mari El, 424000, Russia,  
 d.milochkin@chromatec.ru, v.ustugov@chromatec.ru,  
 v.korobov@chromatec.ru, d.ismagilov@chromatec.ru