



УДК 543.544.

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25010

Газохроматографическое и хромато-масс-спектрометрическое определение состава алкогольного напитка домашнего изготовления

Ю. Ю. Гайнуллина¹, И. И. Андреева¹✉

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» Россия, г. Уфа,
e-mail: i.irinaandreeva@mail.ru

Поступила в редакцию: 19.06.2023 г.; после доработки: 15.10.2023 г.; принята в печать: 23.10.2023 г.

Аннотация - В данной работе хроматографическим и хромато-масс-спектрометрическим методами определен состав алкогольного напитка (самогона), приготовленного в домашних условиях. Установлено, что продукт, не прошедший вторичную перегонку, содержит достаточное количество вредных компонентов. Определен перечень компонентов, которые образуются в процессе приготовления и хранения браги, по составу которых можно оценить качество продукции. Установлена идеальная пропорция компонентов исходного сырья, необходимая для приготовления качественного самогона. Хроматографическим методом определено, что при соблюдении правильной технологии перегонки браги, готовый продукт максимально очищен от вредных компонентов. Наиболее токсичные вещества содержатся в головной и хвостовой фракциях ректификации. Хромато-масс-спектрометрическим методом показано влияние процесса облагораживания продукта на его крепость и химический состав. Обнаружено, что вишня значительно понижает крепость алкогольного напитка в отличие от кураги, но при этом в своём составе имеет достаточно широкий спектр веществ.

Ключевые слова: хроматография, пищевые продукты, хромато-масс-спектрометрический метод анализа, сивушные масла, подлинность образца, брага, облагораживание алкогольного напитка, самогон.

Chemical safety of food products

UDC 543.544.

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25010

Gas chromatographic and chromat-mass-spectrometric determination of the composition of homemade alcoholic beverage

Yuliya Yu. Gainullina¹, and Irina. I. Andreeva¹✉

¹FSBEI HE «Ufa University of Science and Technology», Ufa, Russia
e-mail: i.irinaandreeva@mail.ru

Received: June 19, 2023; Revised: October 15, 2023; Accepted: October 23, 2023

Abstract - In this paper, the composition of alcoholic beverage (moonshine) prepared at home has been determined by chromatographic and chromato-mass-spectrometric methods. It is established, that the product which has not passed secondary distillation, contains a sufficient quantity of harmful components. The list of components which are formed in the course of preparation and storage of moonshine, on which structure it is possible to estimate quality of production is defined. The ideal proportion of components of initial raw materials necessary for preparation of qualitative moonshine is established. It is defined by chromatographic method that at observance of correct technology of distillation of broth, the ready product is maximally cleared of harmful components. The most toxic substances are in the head and tail fractions of distillation. Chromato-mass-spectrometric method shows the impact of the product enrichment process on its strength and chemical composition. It was found that cherry significantly reduces the strength of an alcoholic beverage in contrast to dried apricots, but at the same time in its composition has a fairly wide range of substances.

Keywords: chromatography, food products, chromate-mass-spectrometric method of analysis, soursop oils, authenticity of the sample, brogue, ennobling of alcoholic beverage, moonshine.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время спиртовая промышленность России относится к числу интенсивно развивающихся отраслей. Для контроля качества пищевой продукции и решения вопросов, таких как идентификация фальсификатов и определение подлинности алкогольных напитков применяют хроматографические методы [1]. Решение подобных задач является особенно актуальным для современной аналитической химии, в связи с ростом на рынке числа контрафактной алкогольной продукции. Ведь, даже в крупных магазинах можно приобрести «подделку». В связи с этим, наше население всё чаще готовит вино и самогон в домашних условиях, достоинствами которых являются низкая себестоимость и гарантия качества напитка [2].

Самогон производили на Руси с конца IX века, а уже с XIX самогонная промышленность стала официальной. В других странах мира также производят подобные продукты, получаемые перегонкой браги. Такой алкогольный напиток важно готовить с соблюдением всех технологий. В противном случае, наш организм пострадает от пагубного влияния побочных продуктов брожения спирта и отходов самогонования, иными словами – сивушных масел (сивуха) [3–7]. Состав последних напрямую зависит от используемого сырья и применяемой технологии [8–12]. Приблизительное количество веществ, входящих в их состав равен 40. В это число входит: акролеин, уксусная кислота, муравьиная кислота, ацетон, *втор*-бутанол, амиловый спирт, *изо*-амиловый спирт. Последний компонент занимает более половины от общего объема сивухи. И в случае попадания в больших объёмах в организм человека наносит значительный ущерб его здоровью [13–17]. Поэтому, одной из причин отравлений является употребление суррогата. В процессе самогонования суррогатом выступает спирт-сырец – это неочищенный самогон, полученный после первой перегонки браги. Употреблять его не желательно, так как в нём содержатся вредные примеси (сивушные масла) в значительных количествах.

Спирт–сырец используется как основа для дальнейших экспериментов с алкоголем. Однако, на сегодняшний день процент самогонварителей, которые дополнительно очищают спирт–сырец крайне низок. Видимо, это связано с тем, что вторичная перегонка занимает дополнительное время, лишние затраты на энергоресурсы, а также потеря продукта на выходе. А поскольку, продажа самогона для некоторых в первую очередь это бизнес, то самый простой и беспроеигрышный вариант – это продажа, к сожалению, спирта–сырца. Отсюда и массовые отравления населения. Для исключения подобных явлений необходимо спирт–сырец перегнать дробно, отделив «головы» (головная фракция) и «хвосты» (хвостовая фракция) или использовать для ректификации и получить чистый спирт [18–24].

Кроме того, на сегодняшний день известно, что опытные и добросовестные виноделы дополнительно проводят облагораживание готового продукта. Основу самогона составляют сивушные масла, которые и придают ему резкий, неприятный вкус и запах. Этап облагораживания решает эти проблемы. Для этого применяют вкусовые добавки – это ягоды, фрукты, сиропы и другие компоненты. Последние не только улучшают вкусовые качества, но и значительно смягчают запах.

Целью данного исследования является установление необходимой пропорции исходного сырья и подбор условий проведения всех этапов брагоректификации для получения качественного продукта, а также разделение и идентификация вредных примесей хроматографическим и хромато-масс-спектрометрическими методами. В работе представлены результаты сравнительного исследования химического состава спирта–сырца, самогона, а также самогона с добавлением вишни и кураги (образцы, приготовленные для изучения химического состава самогона с добавлением вкусовых добавок).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования и этапы их приготовления

В работе хроматографическими методами исследуем химические составы 4-х образцов: 1 – спирт–сырец (продукт, полученный после первой перегонки), 2 – готовый к употреблению самогон (двойная перегонка с отделением вредных примесей), 3 – продукт с добавлением вишни и 4 – кураги.

В качестве основы для приготовления традиционной браги используем воду, сахар и дрожжи. Это классический способ приготовления, который считается наиболее простым. На этом этапе важно соблюдать правильные пропорции качественного сырья. В противном случае, процесс брожения не происходит.

Для этого берём следующий состав: сахар (Сахар–песок, Производитель ООО «Раевский сахарный завод»), дрожжи («Люкс. Экстра», Производитель ООО «Саф–Нева» г. Воронеж) и вода родниковая (Республика Башкортостан, Давлекановский район).

Проводим порядка 10 экспериментов (в том числе и неудачных, где процесс брожения не наступил). Устанавливаем, что для получения 1 литра самогона крепостью 60 градусов нужно взять 1 килограмм сахара, 5 литров

воды и 100 граммов прессованных дрожжей (или 20 граммов сухих). Последние предварительно активируем, разведя их в теплой воде в течение 10 минут. Затем добавляем эту смесь в сусло и снова тщательно перемешиваем. Надев гидрозатвор на ёмкость, ставим брагу в укромное место, вдали от солнечных лучей, температура помещения не должна быть меньше 20°C на 6 суток. Когда жидкость перестаёт выделять газы, верхний слой становится светлее по сравнению с основной массой, а на дне выпадает осадок, что свидетельствует о готовности браги.

Следующий этап производства – это очищение браги от вредных примесей. Один из наиболее правильных способов перегонки самогона – двойная перегонка с отделением вредных примесей. Первая стадия заключается в перегонке браги в спирт-сырец, а вторая – в выделении «голов», «тела» и «хвостов». Такая стадия необходима для получения продукта высокого качества благодаря максимальному очищению от вредных примесей.

Пошаговая технология вторичной перегонки

После первичной перегонки получаем продукт, называемый спирт-сырцом. Перед вторичной перегонкой спирт-сырец разбавляем питьевой водой до крепости 15–20°C, чтобы ослабить связь самогона с веществами, входящими в состав сивушных масел. В таком случае отделить вредные фракции легче. Для того, чтобы дрожжи варились недолго и выделился минимальный объём вредных веществ, дистилляцию проводим на максимальной мощности. На этом этапе вредные фракции не отделяем.

Очистка самогона перед вторичной перегонкой

Очистка самогона перед вторичной перегонкой является необязательным этапом. Но, мы его проводим. Берём несложный и доступный способ очистки с использованием активированного угля.

Разбавленный спирт-сырец помещаем в другую ёмкость и добавляем активированный уголь (1 столовая ложка на 1 литр самогона). Затем настаиваем жидкость в течение 10 дней. После с помощью марли фильтруем жидкость. В результате получаем более мягкий и приятный на вкус продукт.

Вторичная перегонка (очистка от вредных фракций) – рекомендуемый нами этап

Разбавленный спирт-сырец помещаем в перегонный куб. Включаем плиту на максимальную мощность и подключаем холодильник, когда температура станет равной 60°C.

Отбираем первую фракцию при 78°C. Скорость необходимо держать до 1–2 капель в секунду и отбирать «голову». Данную жидкость (которую принято называть – головная фракция) употреблять запрещено.

После отбора «голов» меняем тару и собираем «тело». Отбор проводим до тех пор, пока крепость в струе не достигнет 40°C (на термометре будет 95 – 96°C). Оставшуюся часть отбираем в качестве «хвоста» (хвостовая фракция, её можно использовать для перегонки в следующий раз, но не употреблять).

Этап облагораживания продукта: готовим 2 образца с содержанием вкусовых добавок со вкусом кураги и вишни. Для этого используем приём настаивания полученного продукта. В две бутылки готового к употреблению самогона объемом 3 литра добавляем по 1 кг замороженной вишни и мягкой кураги. Период настаивания составляет 10 дней. Далее продукт фильтруем. Таким образом, получаем готовые напитки темно-бордового (вишня) и насыщенного коричневого (курага) цветов.

Методы исследования

Газовая хроматография (ГХ–ДИП). Анализ выполняем на газовом хроматографе Хроматэк–Кристалл 500 с пламенно-ионизационным (ДИП) детектором. Пробоподготовку образцов проводим согласно ГОСТу [25]. Температура термостата – 75°C, детектора – 220°C.

Хромато-масс-спектрометрия (ГХ–МС). Анализ проводим на хромато-масс-спектрометре Agilent 5977B+8890B.

Условия хроматографического разделения (ГХ–ДИП и ГХ–МС). Используем два варианта хроматографического разделения на капиллярных колонках различной длины: капиллярная колонка HP-FFAP длиной 20 и 30 м, внутреннем диаметром 0,32 мм. Режим в ГХ–ДИП: скорость потока газ-носителя (гелий) составляет 1 мл/мин. Пробу вводим в виде паровоздушных смесей из промытого анализом микрошприца объемом от 0,5 до 1 мкл.

Хроматографический режим ГХ–МС: 50°C – 3 мин, нагрев 20 °/мин, изотерма 220°C. Температура испарителя 300°C. Масс-спектры регистрируем в диапазоне 15–400 а.е. Идентификацию масс-спектров осуществляем автоматически по библиотеке NIST с незначительной ручной коррекцией.

Для определения состава анализируемых смесей с использованием ГХ–ПИД готовим растворы компонентов, входящих в состав спиртных напитков (высшие спирты, жирные кислоты, альдегиды, эфиры и т.д.). Идентификацию определяемых веществ проводим по их времени удерживания. Затем отбираем 4 пробы из каждой бутылки анализируемых смесей в отдельные вials. Для каждой анализируемой пробы получаем хроматограммы с регистрацией времени удерживания, площади и высоты пиков определяемых веществ. Измерения выполняем не менее трех раз.

При ГХ–МС анализе образцы анализируем дважды с различным делением потока: 1:40 и 1:400. В первом случае регистрируем спектры с 3-ей минуты для того, чтобы исключить перегрузки детектора при выходе основных компонентов воды и этанола и регистрировать только более тяжёлые минорные компоненты. Во втором случае спектр снимаем с начала анализа. Основные компоненты выходят с приемлемыми перегрузками, зато минорные еле отличаются от шумов. Перегрузок и выхода за линейный диапазон полностью избежать не удалось, поэтому соотношение компонентов в двух вариантах анализа получаем разные. Также важно отметить, что соотношение площадей хроматографических пиков не стоит считать соотношением по содержанию.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлена хроматограмма спирта–сырца (образец № 1). Значительное количество пиков на хроматограмме показывает наличие нескольких компонентов в анализируемой смеси, площади которых свидетельствуют о том, что их концентрация в образце значительная.

Химический состав по компонентам образца № 1 приведен в таблице 1.

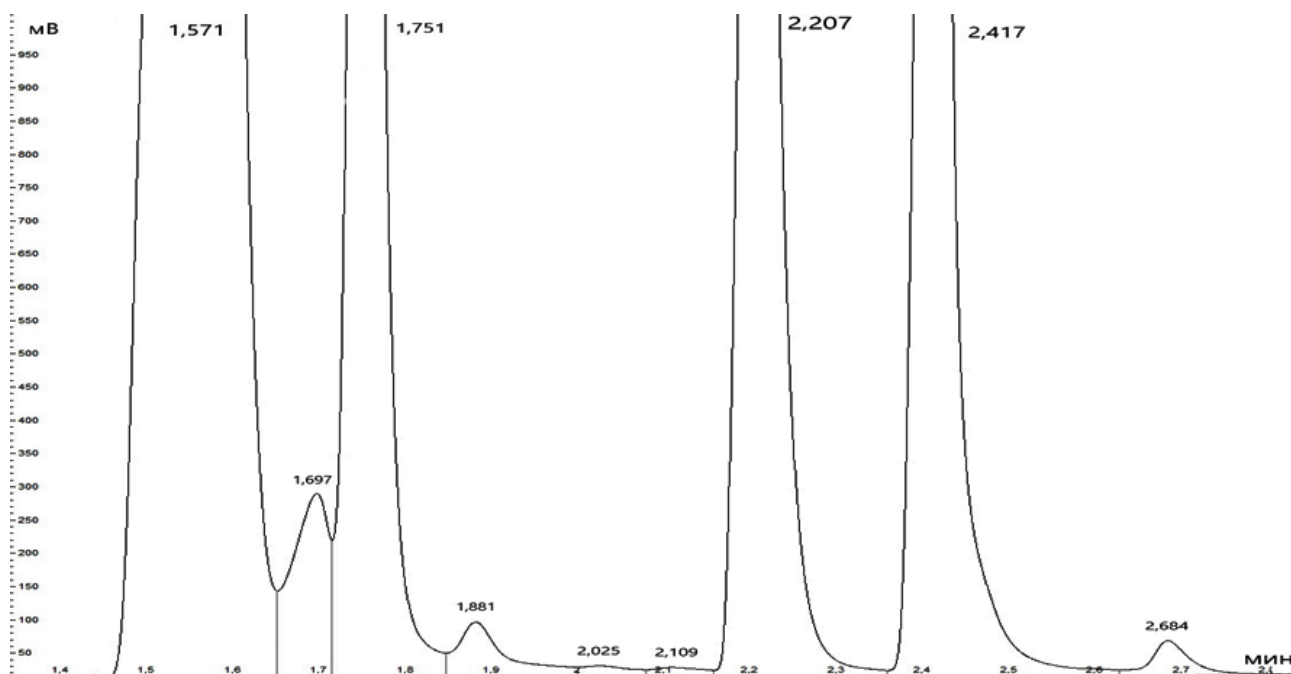


Рис. 1. Хроматограмма образца №1 (спирт–сырец)

Fig. 1. Chromatogram of sample № 1 (raw alcohol)

С помощью метода ГХ–ПИД разделили смесь на компоненты, однако, не все компоненты идентифицировали. Во всех исследуемых образцах компоненты, которые не были определены ГХ–ПИД методом, полностью идентифицированы с помощью ГХ–МС. Из данных таблицы 1 видно, что спирт–сырец в своём составе

Таблица 1. Химический состав образца № 1 по данным ГХ–ПИД

Table 1. Chemical composition of sample No. 1 according to GC-FID data

Номер	Время удерживания, мин	Компонент
1	1,571	Этанол
2	1,697	-
3	1,751	Этилацетат
4	1,881	Бутанол-1
5	2,025	-
6	2,109	-
7	2,207	Изоамиловый спирт
8	2,417	Амиловый спирт
9	2,684	-
10	2,845	-
11	2,958	-

содержит амиловый спирт, который может попасть в продукт только по одной причине – это нарушение технологического процесса. Амиловый спирт присутствует в хвостовой фракции. Следовательно, при проведении вторичной перегонки в образце его не будет (либо в следовых количествах). Смертельная доза амилового спирта колеблется в пределах 200 – 250 мл. Соответственно, употребление образца №1 в больших количествах приведёт к неблагоприятным последствиям.

Хромато-масс-спектрометрическим методом определили полный химический состав спирта-сырца в отличии от ГХ – ПИД. Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Химический состав образца №1 по данным ГХ–МС

Table 2. Chemical composition of sample № 1 according to GC-MS data

Номер	Время удерживания, мин	Компонент
1	2,369	Вода
2	2,413	Метанол
3	2,470	Метилформиат
4	2,506	Этанол
5	2,591	Ацетон
6	2,633	Щавелевая кислота
7	2,667	Этилформиат
8	2,709	Метилацетат
9	2,911	1-метилэтиловый эфир муравьиной кислоты
10	3,153	2-метоксиэтилацетат
11	3,259	Уксусная кислота
12	3,544	Изопропилацетат
13	4,340	Изоамиловый спирт
14	4,547	Амиловый спирт
15	4,795	1-пентанол
16	5,015	3-метил-1-бутанолформиат
17	5,109	2-метилбутиловый эфир муравьиной кислоты
18	5,155	4-метил-2-пентанол
19	5,495	Пентилформиат
20	6,106	3-метил-1-бутилацетат
21	6,135	2-метил-1-бутилацетат
22	6,534	Амилацетат

Согласно данным таблицы 2 видно, что кроме амилового спирта в образце присутствует и метанол. Данный компонент трудно отделить в процессе ректификации этилового спирта. По своим органолептическим свойствам он мало отличается от этилового спирта и поэтому является одним из основных виновников случайных смертельных отравлений. Токсическое воздействие метанола на организм человека намного сильнее этилового спирта (разовая смертельная доза 96%-го этилового спирта для человека с повышенной толерантностью составляет примерно 400 мл. Смертельная доза

метанола составляет 100 мл. Но, при соблюдении технологии, его содержание не превышает допустимых норм и будет относительно безвредно для человека.

На рисунке 2 представлена ГХ–МС хроматограмма образца № 1. Видно, что в образце присутствует большое количество соединений, в том числе и тяжёлых. Анализ проводился только с делением потока 1:400.

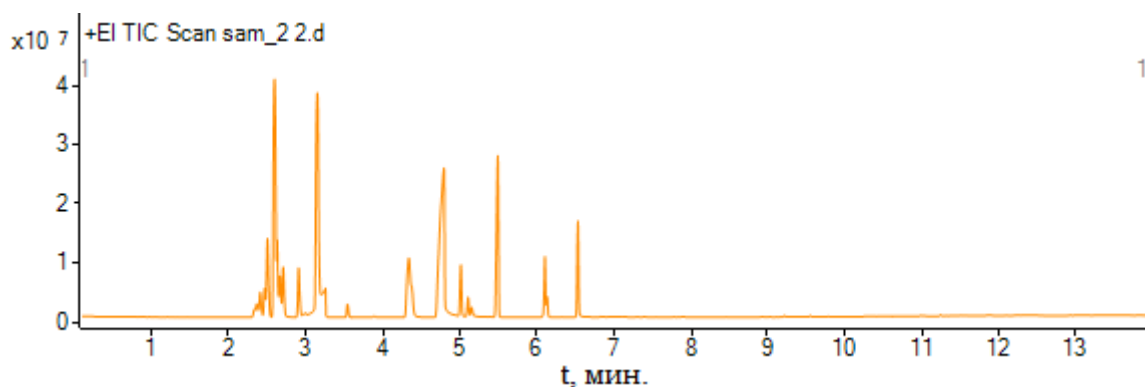


Рис. 2. ГХ–МС хроматограмма образца № 1 (спирт–сырец)

Fig. 2. GC-MS chromatogram of sample № 1 (raw alcohol)

Таким образом, методами ГХ–ПИД и ГХ–МС показано, что образец № 1 употреблять не рекомендуется. Полученный химический состав свидетельствует о том, что он опасен для здоровья. Для этого образца вторичная перегонка не проводилась. В этом случае, рекомендуем тем, кто не делает вторичную перегонку, проводить фильтрацию спирта–сырца. Это позволит понизить содержание сивушных масел.

На рисунке 3 представлена хроматограмма образца № 2 – продукт, полученный после вторичной перегонки.

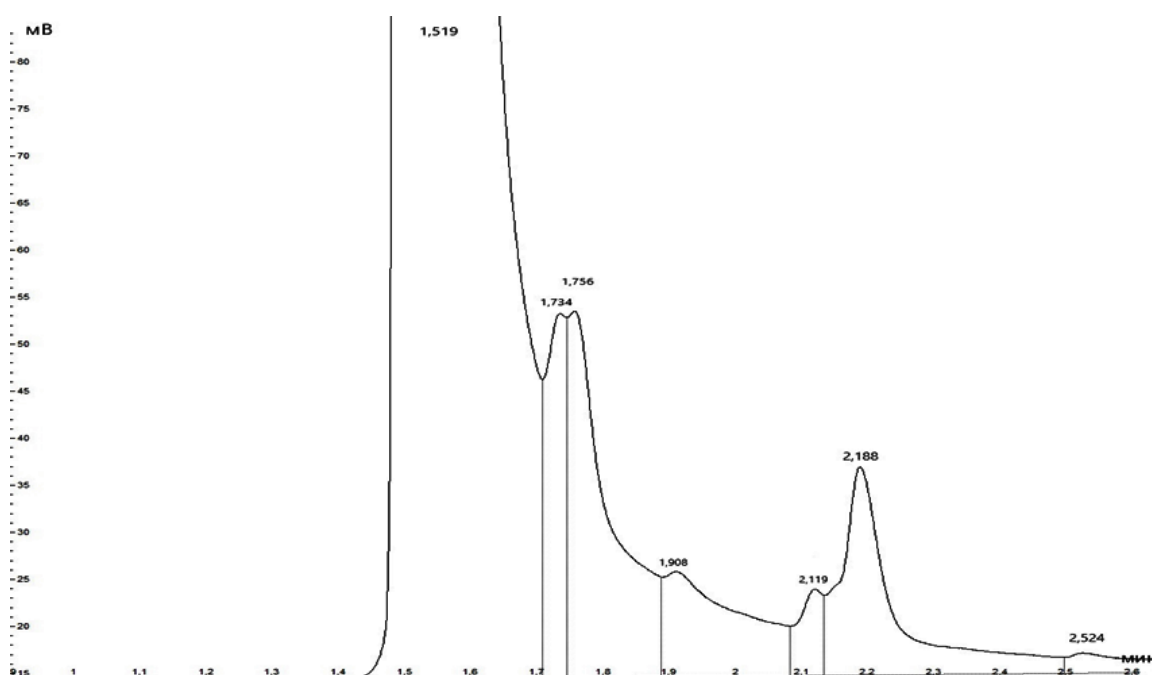


Рис. 3. Хроматограмма образца № 2 (самогон)

Fig. 3. Chromatogram of sample № 2 (moonshine)

Из хроматограммы видно, что в образце присутствует этанол (t равно 1,519 мин), концентрация остальных компонентов незначительная. Кроме того, спектр веществ намного меньше, чем в образце № 1 (количество пиков на хроматограмме). Площадь пика этанола значительно больше, чем у следующего по величине пика *изо*-бутанола. Данные по химическому составу представлены в таблице 3.

Таблица 3. Химический состав образца № 2 по данным ГХ–ПИД

Table 3. Chemical composition of sample № 2 according to GC-FID data

Номер	Время удерживания, мин	Компонент
1	1,519	Этанол
2	1,756	Изо–бутанол
3	1,734	Этилацетат
4	1,908	Бутанол–1
5	2,119	-
6	2,188	Изоамиловый спирт
8	2,831	-

ГХ–МС методом образец № 2 анализируем дважды с различным делением потока: 1:40 и 1:400. В первом случае регистрируем спектры с 3-ей минуты для того, чтобы исключить перегрузки детектора при выходе основных компонентов воды и этанола и регистрировать только более тяжёлые минорные компоненты. Во втором случае спектр регистрируем сначала анализа.

При анализе с делением потока 1:40 на хроматограмме (рис.4) наблюдаем наличие примесных веществ в образце. Данные по химическому составу представлены в таблице 4.

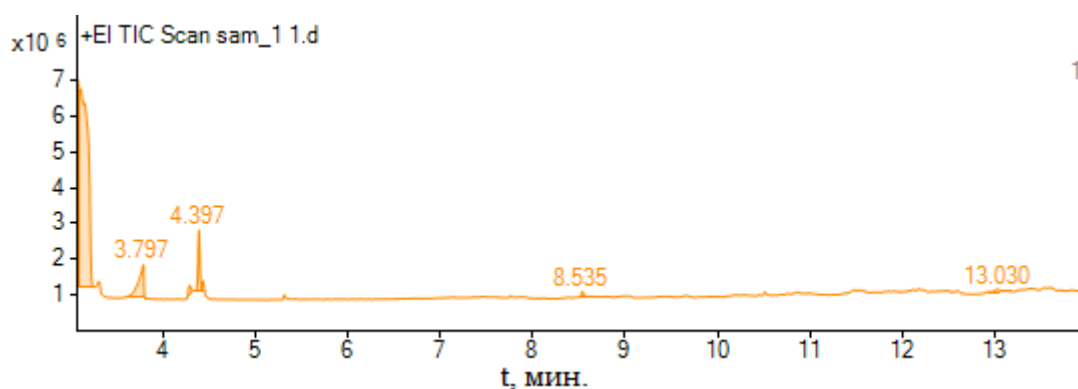


Рис. 4. ГХ – МС хроматограмма образца № 2 (1:40)

Fig. 4. GC-MS chromatogram of sample № 2 (1:40)

При сравнении площади пиков видно, что в составе образца № 2 содержатся уксусная кислота и *изо*-амиловый спирт в незначительных концентрациях. *Изо*-амиловый спирт является главной составной частью сивушных масел. В исследуемом образце последний присутствует несмотря на тщательную очистку. Самогон практически невозможно полностью очистить от этого спирта. В крепком растворе спирта (60°C и выше) он ведет себя, как

положено хвостовой фракции, поскольку его температура кипения равна 130°C. Однако, чем слабее становится кубовый остаток по мере перегонки, тем охотнее поднимается в отбор *изо*-амиловый спирт [26].

Таблица 4. Химический состав образца № 2 по данным ГХ – МС (анализ с 3–ей минуты)

Table 4. Chemical composition of sample № 2 according to GC-MS (analysis from the 3rd minute)

Номер	Время удерживания, мин	Компонент
1	3,135	Этилацетат
2	3,316	Изо-бутанол
3	3,797	Уксусная кислота
4	4,296	1,1-диэтоксиэтан
5	4,397	Изо-амиловый спирт
6	8,535	[S-(R*, R*)]-2,3-бутандиол

Уксусная кислота в самогоне присутствует по причине появления уксусных бактерий, которые при доступе воздуха в брагу при температуре 45°C начинают перерабатывать образовавшийся спирт в кислоту и воду. В начале брожения углекислый газ выталкивает кислород из ёмкости, что препятствует скисанию. Но, когда брожение протекает менее интенсивно, углекислого газа становится недостаточно, в результате чего кислород свободно контактирует с поверхностью браги. Именно поэтому брага без гидрозатвора скисает только в конце или после прекращения брожения [27–30].

2,3-Бутандиол образуется при действии ферментов на углеводы, содержащиеся в зерновых культурах, поэтому присутствие этого вещества в пробе оправдано. На ГХ–МС хроматограмме концентрация его очень низкая.

Далее образец № 2 анализируем на хромато-масс-спектрометре с делением потока 1:400. На рисунке 5 представлена ГХ–МС хроматограмма.

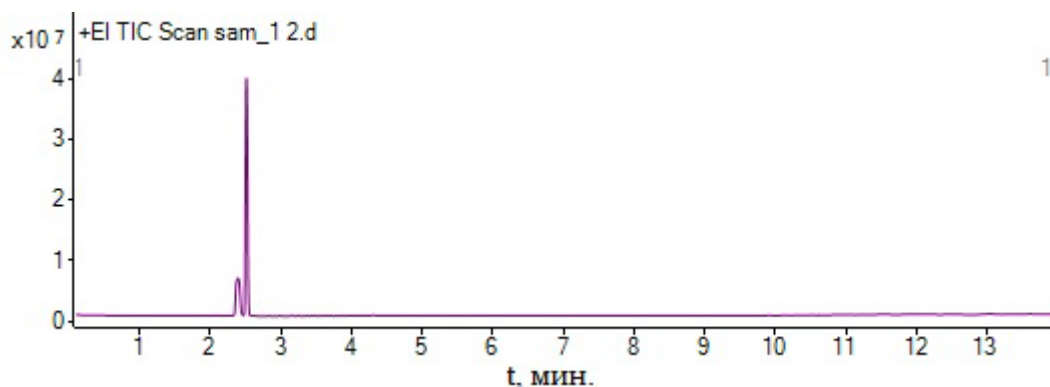


Рис. 5. ГХ–МС хроматограмма образца № 2 (1:400)

Fig. 5. GC-MS chromatogram of sample № 2 (1:400)

Анализ при делении потока 1:400 идентифицирует только воду и этанол (данные табл. 5). Это свидетельствует том, что компоненты, которые были определены при анализе с делением потока 1:40, содержатся в пробе № 2 в ничтожно малых концентрациях. Кроме того, амиловый спирт в образце отсутствует. Последнее является результатом проведения вторичной перегонки.

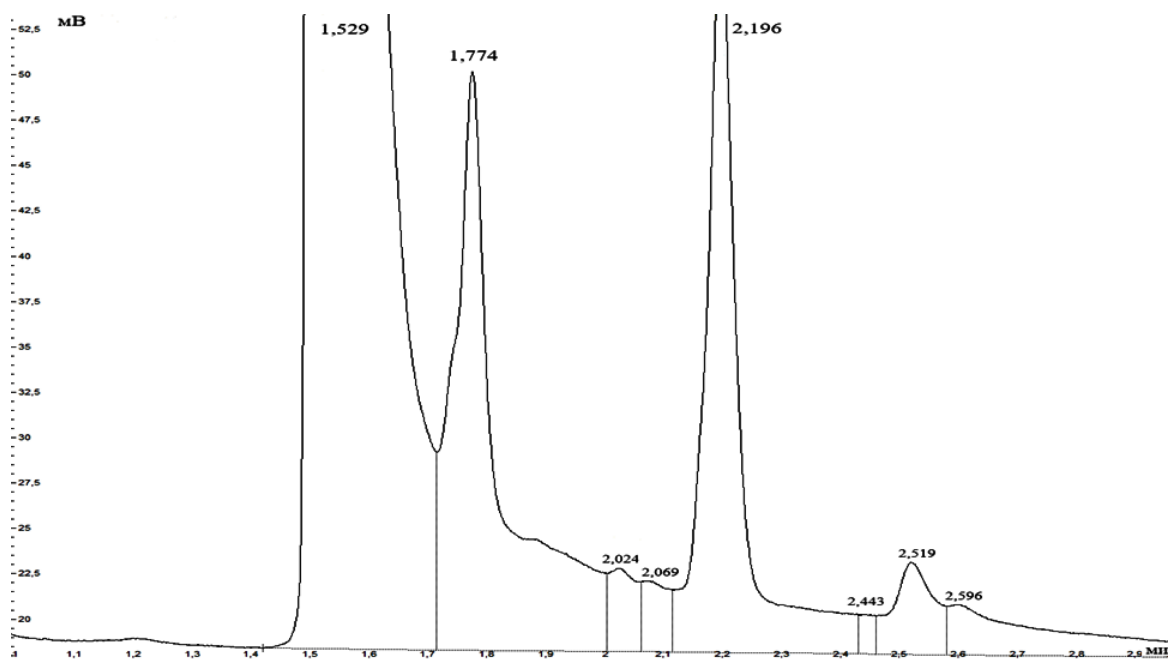
Таблица 5. Химический состав образца № 2 по данным ГХ–МС (с 1–ой минуты)**Table 5.** Chemical composition of sample № 2 according to GC-MS data (from the 1st minute)

Номер	Время удерживания, мин	Компонент
1	2,394	Вода
2	2,513	Этанол

Из сравнения результатов двух исследуемых образцов, можно сделать вывод, что образец № 2 содержит в разы меньше примесных веществ, следовательно, является более безопасным для человека. Таким образом, рекомендуется проводить вторичную перегонку.

Далее исследовался процесс облагораживания готового к употреблению продукта. Для этого анализировались два напитка: образец № 3 – самогон с добавлением кураги и № 4 – вишни.

На рис. 6 представлена хроматограмма образца № 3. Можно видеть, что в составе образца кроме этанола (самый большой по площади пик) содержатся ещё несколько компонентов незначительной концентрации.

**Рис. 6.** Хроматограмма образца №3 (самогон с добавлением кураги)**Fig. 6.** Chromatogram of sample №3 (moonshine with the addition of dried apricots)

По данным, приведенным в таблице 6 видно, что в образце присутствует *изо*-бутанол и *изо*-амиловый спирт.

ГХ–МС хроматограмма образца № 3 приведена на рисунке 7. Состав образца № 3, полученный с помощью ГХ–МС с делением потока 1:40 приведен в таблице 7. Обнаружено, что в образце № 3 содержатся *изо*-амиловый спирт, уксусная кислота и *изо*-бутанол в незначительных концентрациях (табл. 7). Список веществ, присутствующих в данном образце, совпадает с образцом № 2. Таким образом, напиток с добавлением кураги можно употреблять без всякого опасения, соблюдая при этом разумные границы выпитого.

Таблица 6. Химический состав образца №3 по данным ГХ–ПИД
Table 6. Chemical composition of sample №3 according to GC-FID data

Номер	Время удерживания, мин	Компонент
1	1,529	Этанол
2	1,774	Изо–бутанол
3	2,024	-
4	2,069	-
5	2,196	Изо–амиловый спирт
6	2,443	-
7	2,596	-
8	3,544	-

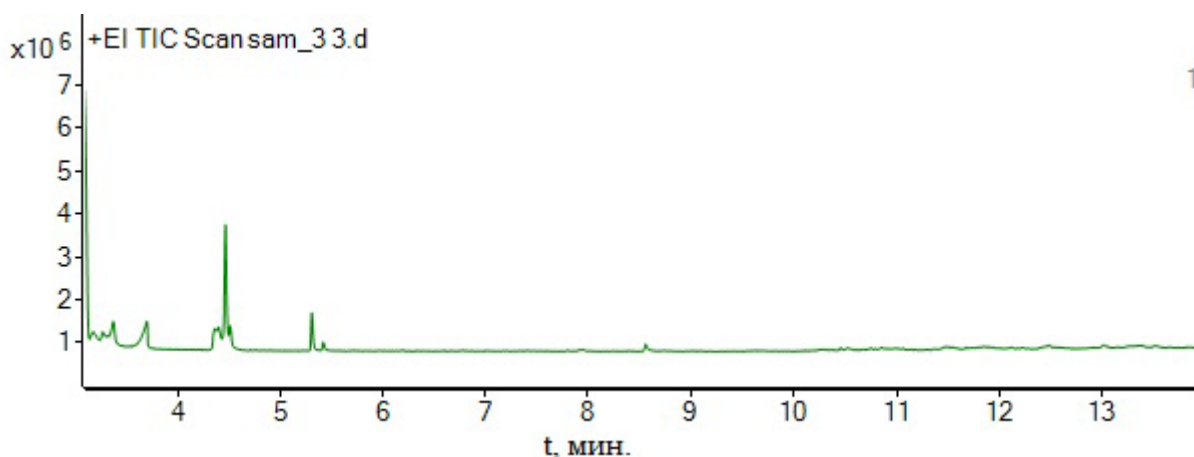


Рис. 7. ГХ–МС хроматограмма образца № 3 (1:40)

Fig. 7. GC-MS chromatogram of sample №3 (1:40)

Таблица 7. Химический состав образца №3 по данным ГХ–МС (анализ с 3-ей минуты)
Table 7. Chemical composition of sample №3 according to GC-MS data (analysis from the 3rd minute)

Номер	Время удерживания, мин	Компонент
1	3,177	Этилацетат
2	3,369	Изо–бутанол
3	3,698	Уксусная кислота
4	4,360	1,1–диэтоксиэтан
5	4,463	Изо–амиловый спирт
6	4,509	2–метил–1–бутанол
7	5,309	[S-(R*,R*)]–2,3–бутандиол
8	8,556	Фенилэтиловый спирт

Необходимо отметить, что крепость самогона образца № 2 на выходе составляет 60°С, однако, после добавления кураги последняя понизилась до 45°С. Предполагаем, что это связано с химическим составом самой кураги. Реакции, которые протекают между компонентами кураги и образца № 2 понижают крепость. Следовательно, процесс облагораживания самогона можно проводить не только для улучшения вкусовых качеств, но и для понижения

крепости. Отметим, что в составе присутствует фенилэтиловый спирт, который синтезируется дрожжами из β -фенилаланина, присутствующего в составе кураги. Следовательно, его наличие объяснимо и не должно вызывать тревоги.

На рисунке 8 и в таблице 8 приведены результаты исследования при потоке 1:400 и с начала анализа.

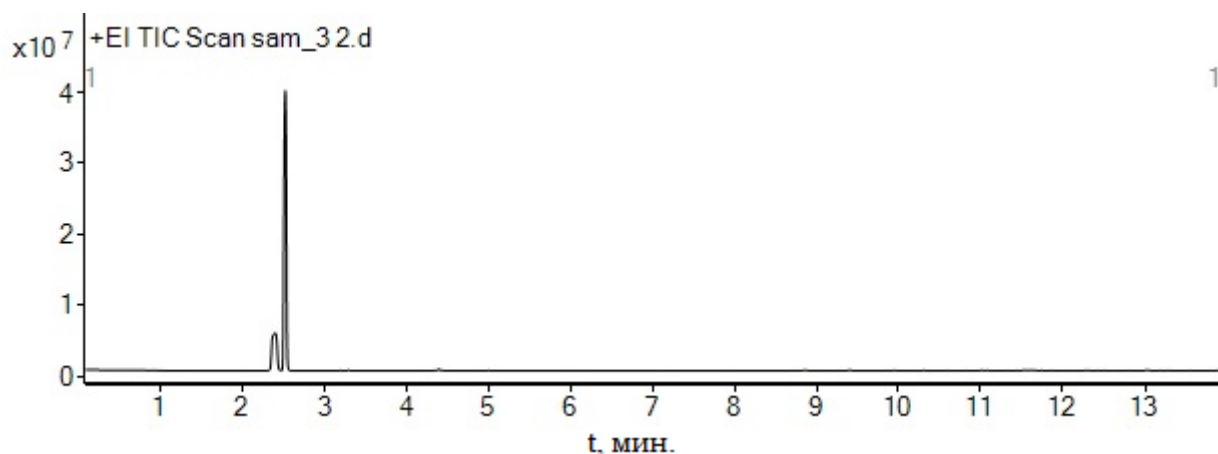


Рис. 8. ГХ–МС хроматограмма образца № 3 (1:400)

Fig. 8. GC-MS chromatogram of sample №3 (1:400)

Таблица 8. Химический состав образца №3 по данным ГХ–МС (анализ с 1-ой минуты)

Table 8. Chemical composition of sample №3 according to GC-MS (analysis from the 1st minute)

Номер	Время удерживания, мин	Компонент
1	2,392	Вода
2	2,520	Этанол

При анализе образца с делением потока 1:400 видно (рис.8), что образец № 3 содержит воду и самый большой пик–этанол. При сравнении образцов 2 и 3 по послевкусию большая часть дегустаторов вкус напитка с курагой оценила как приятный. В таблице 9 и на рисунке 9 и приведены результаты исследования образца №4 – самогон с добавлением вишни.

Таблица 9. Химический состав образца № 4 по данным ГХ–ПВД

Table 9. Chemical composition of sample № 4 according to GC-FID data

Номер	Время удерживания, мин	Компонент
1	1,532	Этанол
2	1,679	-
3	1,747	Этилацетат
4	1,774	Изобутанол
5	2,022	-
6	2,198	Изоамиловый спирт
7	2,532	Амиловый спирт
8	2,610	-
9	2,819	-

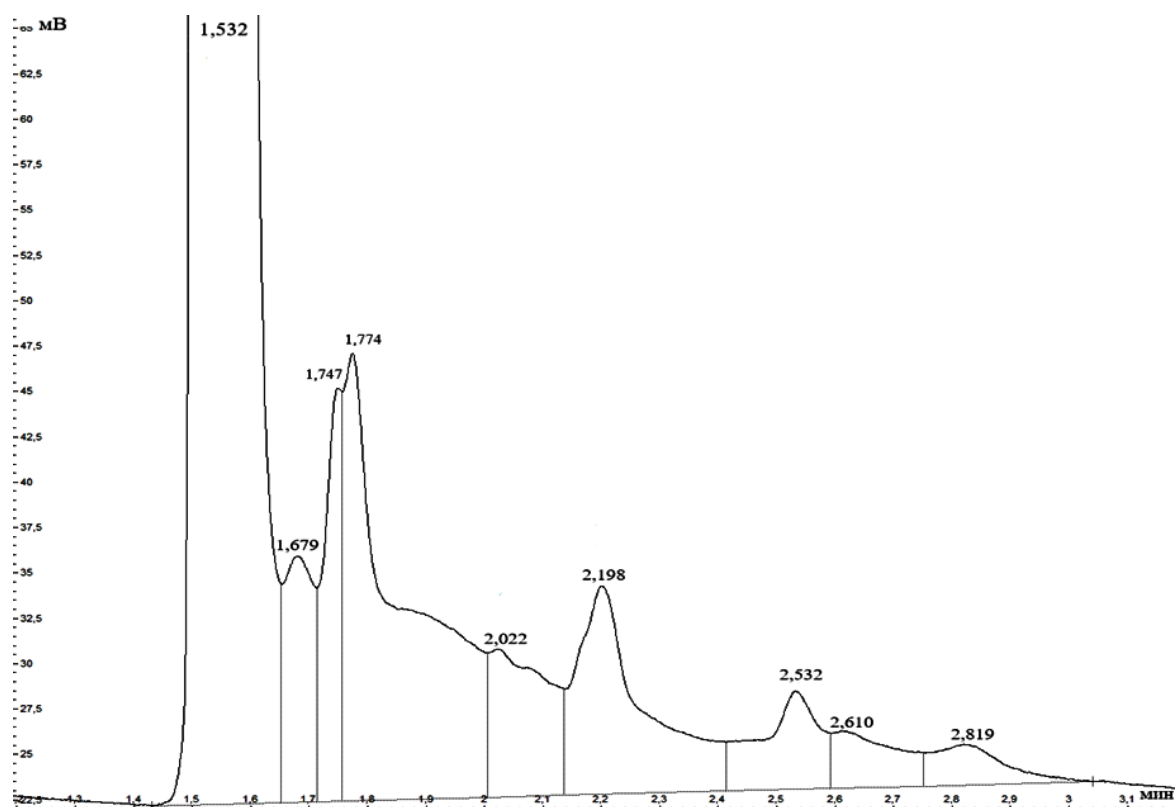


Рис. 9. Хроматограмма образца №4 (самогон с добавлением вишни)

Fig. 9. Chromatogram of sample №4 (moonshine with addition of cherries)

При сравнении хроматограмм образцов 3 и 4 видно, что 4-ый образец содержит больше компонентов в своем составе, чем 3-ий.

Метод ГХ–МС дает полную идентификацию состава образца № 4. На рисунке 10 приведена хроматограмма с делением потока 1:40. В данном случае анализ проводился с 3-ей минуты. Данные по химическому составу образца № 4 приведены в таблице 10.

При сравнении химических составов образцов № 3 и № 4 (рис.7 и 10, идентичные условия анализа) заметно, что самогон с добавлением вишни имеет более богатый состав по компонентам. Такое явление можно объяснить химическим составом мякоти вишни и её косточки.

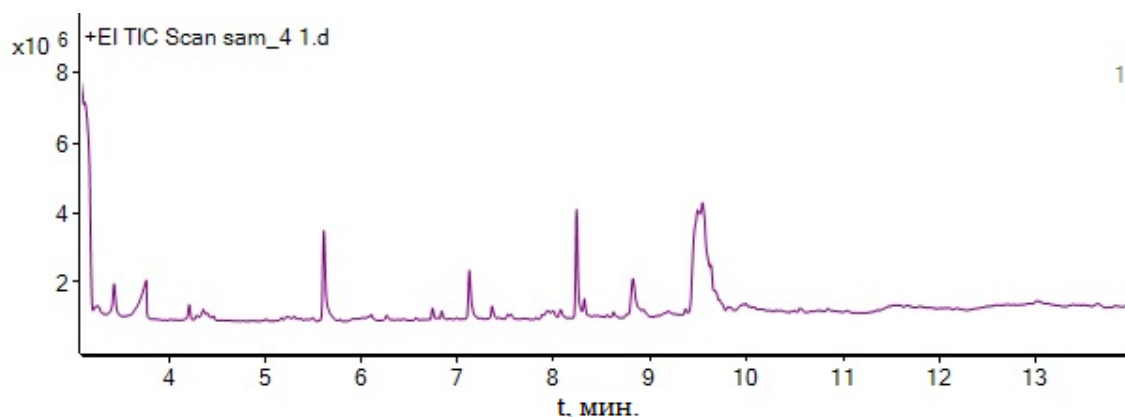


Рис. 10. ГХ–МС хроматограмма образца №4 (1:40)

Fig. 10. GC-MS chromatogram of sample №4 (1:40)

Таблица 10. Химический анализ образца №4 по данным ГХ–МС (анализ с 3–ей минуты)**Table 10.** Chemical analysis of sample №4 according to GC-MS (analysis from 3 minutes)

Номер	Время удерживания, мин	Компонент
1	3,136	Этилацетат
2	3,260	Изобутанол
3	3,430	Муравьиная кислота
4	3,764	Уксусная кислота
5	4,209	1-гидрокси-2-пропанон
6	4,291	1,1-диэтоксиэтан
7	5,492	2(5H)-фуранон
8	5,609	Фурфурол
9	6,009	2-пропилфуран
10	6,107	3-фуранметанол
11	6,261	4-циклопентен-1,3-дион
12	6,737	2(5H)-фуранон
13	6,832	1,2-циклопентандион
14	7,122	5-метил-2-фуранкарбоксиальдегид
15	7,355	2,4-дигидрокси-2,5-диметил – 3(2H)-фуран-3-он 3
16	7,521	2H-пиран-2,6(3H)-дион
17	7,983	2,2-диметил-1,3-циклопентандион
18	8,068	Фуранеол
19	8,234	2,5-фурандикарбоксиальдегид
20	8,318	Фуранеол
21	8,819	2,3-дигидро-3,5-дигидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он
22	9,536	5-гидроксиметилфурфурол

Из таблицы 10 видно, что для ароматизированных напитков характерны высшие спирты, органические кислоты, фурановые и терпеновые соединения. С помощью анализа с делением потока 1:40 определили: 5-гидроксиметилфурфурол, фурфурол, 2,5-фурандикарбоксиальдегид и уксусная кислота, появление которых связано с распадом сахаров в кислой среде при высокой температуре. В самогоне основным источником оксиметилфурфурола является сахароза. Пентозы разлагаются с образованием фурфурола, муравьиной кислоты, гексозы до оксиметилфурфурола (ОМФ) и левулиновой кислоты [31]. Соединение 2,5-фурандикарбоксиальдегид образуется при окислении 5-гидроксиметилфурфурола [32, 33]. Это и объясняет такой широкий спектр компонентов 4-го образца.

При проведении анализа с делением потока 1:400 (рис. 11) вода и этанол являются доминирующими веществами в составе пробы (табл. 11). Образец также является безопасным. Насыщенный состав образца № 4 улучшает вкусовые качества самогона, а также понижает крепость с 60 до 29°С. Возможно, это связано с химическим составом вишни и её косточки. Только в составе косточки содержится более 40 компонентов, а в самой мякоти вишни – различные витамины (витамины А, В1, В2, С, В6, В9 и т.д.) и минеральные

вещества (калий, кальций натрий и тд). Наличие некоторых из них в процессе облагораживания понижает крепость за счёт протекания реакций с компонентами, имеющимися в исследуемом образце № 2.

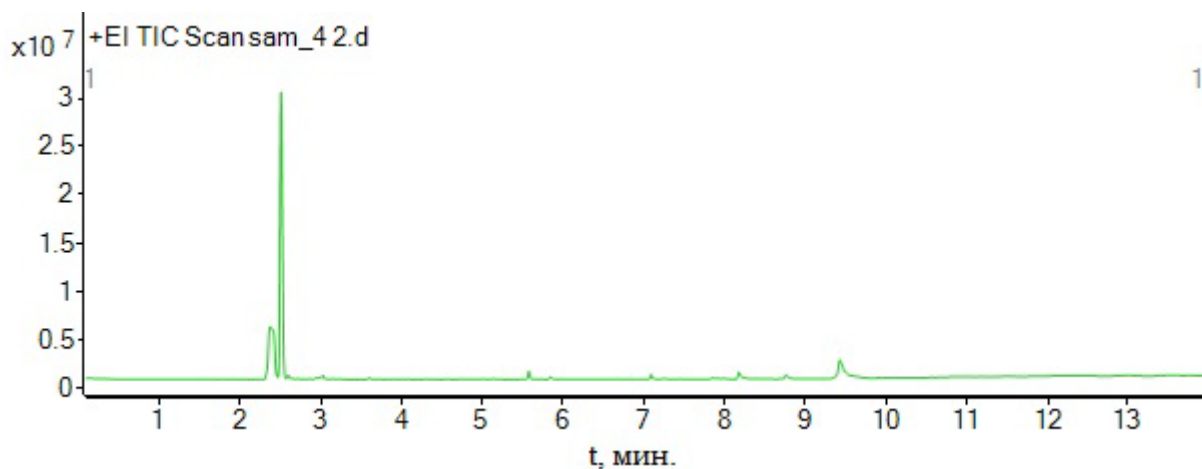


Рис. 11. ГХ – МС хроматограмма образца № 4 (1:400)

Fig. 11. GC-MS chromatogram of sample No. 4 (1:400)

Таблица 11. Химический состав образца №4 по данным ГХ – МС (анализ с 1–ой минуты)

Table 11. Chemical composition of sample №4 according to GC-MS data (analysis from the 1st minute)

Номер	Время удерживания, мин	Имя
1	2,384	Вода
2	2,508	Этанол
3	9,426	5-гидроксиметилфурфурол

В завершении исследования была проведена дегустация. Самогон с добавлением кураги одобрили 65%, оставшаяся часть отдала предпочтение самогону с вишней.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, данное исследование является актуальным в наше время и помогает определить контрафактные и бракованные партии алкогольной продукции. В ходе эксперимента была установлена точная пропорция исходного сырья для приготовления качественного самогона крепости 50°С в домашних условиях. Экспериментально показано, что процесс облагораживания самогона даёт положительные результаты: улучшает вкусовые качества напитка и понижает его крепость. Установлено, что при соблюдении технологического процесса химический состав самогона не опасен для здоровья человека. Показано, что проведение вторичной перегонки позволяет получить продукт без главного вредного компонента, находящегося в хвостовой фракции – амилового спирта и понижает содержание метанола до

значений, допустимых по ГОСТу 56368 - 2015 (0,05% в перерасчёте на безводный спирт), что в свою очередь играет важную роль для сохранения здоровья человека.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Савчук С.А., Нужный В.П., Рожанец В.В. (2011). *Химия и токсикология этилового спирта и напитков, изготовленных на его основе. Хроматографический анализ спиртных напитков*. М.: URSS. Либроком.
2. Надеждина Н.А. (2003). *50 рецептов самогонварения*. СПб.: ООО Полигон. 24. С. 1–16.
3. Матюша А.Г., Егоров А.С., Петровская М.В. (1964). Исследование баланса эфиров, альдегидов и кислот при брагоректификации спирта, вырабатываемого из патоки. Тр. УкрНИИСП. М.: *Пищевая промышленность*, 9, 44–50.
4. Висневская Г.Л., Егоров А.С., Скирстымонский А.И. (1961). О балансе головных примесей при ректификации спирта. *Известия Вузов. Пищевая технология*, 143–146.
5. Марийе Ш. (1934). *Перегонка и ректификация в спиртовой промышленности*. М.-Л.: Снабтехиздат.
6. Перельгин В.М., Богданов Ю.П., Салов И.Ф. (1979). Об эффекте пастеризации спирта. *Ферментная и спиртовая промышленность*, 3, 26–28.
7. Артюхов В.Г., Березникова Д.С., Дубенко Г.В. (1977). Эффективность выделения примесей на верхних тарелках концентрационных колонн. *Ферментная и спиртовая промышленность*, 5, 25–27.
8. Цыганков П.С., Цыганков С.П. (2001). *Руководство по ректификации спирта*. М.: Пищепромиздат.
9. Грязнов В.П., Богданов Ю.П. (1970). Очистка спирта от метанола в ректификационной колонне. *Ферментная и спиртовая промышленность*, 8, 5–9.
10. Короткова Т.Г., Константинов Е.Н., Камчатный Б.И. (2005). Экспериментальное определение содержания примесей в эфиральдегидной фракции. *Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Пищевая промышленность: интеграция науки, образования и производства»*. Краснодар: КубГТУ, С. 123–126. <https://elibrary.ru/item.asp?id=23201460&pff=1>
11. Перельгин В.М., Ремизов Г.П. (1973). Об оптимальном положении питательной тарелки эспурационной колонны. *Пищевая технология*, 7, 10–13.
12. Короткова Т.Г., Константинов Е.Н. (2008). Способы повышения эффективности очистки пищевого этилового спирта от примесей при брагоректификации. *Известия Вузов. Пищевая технология*, 1, 5–9.
13. Василевич Н.В., Платошкин Э.Н., Запольский Д.В. (2012). Острые отравления алкоголем и суррогатами алкоголя в клинической практике врача на стационарном этапе лечения. *Проблемы здоровья и экологии*, 1, 38–44. <https://cyberleninka.ru/article/n/ostrye-otravleniya-alkogolem-i-surrogatami-alkogolya-v-klinicheskoy-praktike-vracha-na-statsionarnom-etape-lecheniya>
14. Лужников Е.А., Костомарова Л. Г. (2000). *Острые отравления: руководства для врачей*. М.: Медицина.
15. Разводовский Ю.Е. (2011). Алкоголь и фатальный травматизм. *Медицинские новости*, 3, 51–53. <https://cyberleninka.ru/article/n/alkogol-i-fatalnyy-travmatizm>

16. Ахметов И.Р. (2001). Госпитализации в токсикологические отделения и реанимацию. Сравнительный анализ. *Материалы Российской научной конференции «Медицинские аспекты радиационной и химической безопасности»*. С. 363 – 364.
17. Нургалиев Е.В. (2003). Отравление алкоголем и его суррогатами. *Тезисный доклад II съезда токсикологов России*. С. 389–390.
18. Савчук С.А. (2006). Контроль качества и идентификация подлинности коньяков хроматографическими методами. *Методы оценки соответствия*, 8(2), 30–36.
<https://elibrary.ru/item.asp?id=23576475>
19. Нужный В.П., Савчук С.А., Демешина И.В., Забирова И.Г., Листвина В.П., Самойлик Д.В., Суркова Л.А., Тезиков Е.Б. (1999). Состав и токсичность самогонов из сахара и меда. *Новости науки и техники. Серия: Медицина. Алкогольная болезнь*, 6, 1–10.
20. Нужный В.П., Савчук С.А., Демешина И.В., Забирова И.Г., Листвина В.П., Самойлик Д.В., Суркова Л.А., Тезиков Е.Б. (2001). *Химический состав, острая и подострая токсичность крепких алкогольных напитков домашнего изготовления (самогоны). Государственный комитет по стандартизации и метрологии РФ. Академия стандартизации, метрологии и сертификации (учебная). Проблемы идентификации алкогольсодержащей продукции, Сборник трудов. Госстандарт России. Москва*. С. 138–154.
https://alkogolunet.ru/blog/khimicheskij_sostav_ostрая_i_podostraya_toksichnost_krepkikh_alkogolnykh_napitkov_domashnego_izgotovlenija_samogony_nuzhnyj_v_p_s_a_savchuk/2010-04-21-78
21. Савчук С.А., Кобелев К.В., Рыжова Т.П., Арбузов В.Н., Апполонова С.А., Симонов Е.А., Сорокин В.И. (2003). Применение новых хроматографических методов в исследовании пива. *Пиво и напитки*, 1, 15–23. <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-novyh-hromatograficheskikh-metodov-v-issledovanii-piva>
22. Харин С.Е., Перельгин В.М. (1968). Об эффекте эспюрации. *Известия Вузов. Пищевая технология*, 2, 133–140.
23. Грязнов В.П., Богданов Ю.П. (1970). Очистка спирта от метанола в ректификационной колонне. *Ферментная и спиртовая промышленность*, 8, 5–9.
24. Перельгин В.М., Никитина С.Ю., Порохова Н.А. (2003). Оценка гидроселекции в эспюрационных колоннах. *Известия Вузов. Пищевая технология*, 4, 74–77.
<https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-gidroselektcii-v-epyratsionnyh-kolonnah>
25. ГОСТ Р 51786 – 2001. «Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности».
<https://docs.cntd.ru/document/1200025430>
26. Технология фракционной перегонки по Габриэлю.
<https://www.azbukavinokura.com/gabriel> (дата обращения 11.06.2023)
27. Никитина С.Ю., Шорников А.Н. (2022). Современные тренды технологии брагоректификации. *Пищевая промышленность*, 8, 66–70.
<https://doi.org/10.52653/PPI.2022.8.8.014>
28. Короткова Т.Г. (2016). Расчет равновесия кротонового альдегида в схеме брагоректификации. *Известия вузов. Пищевая технология*, 4, 100–102.
<https://ivpt.ru/tocs/352/27/>
29. Короткова Т.Г. (2012). Разработка технологии брагоректификации с повышенным выходом этилового спирта. *Известия вузов. Пищевая технология*, 4, 75–79.
<https://ivpt.ru/tocs/328/25/>
30. Цыганков П.С. (1970). Брагоректификационные установки. *Известия вузов. Пищевая промышленность*, 1, 352.
31. Короткова Т.Г., Константинов Е.Н. (2012). Разработка математической модели периодической ректификации насадочной колонны. *Известия вузов. Пищевая промышленность*, 13, 108–112. <https://ivpt.ru/tocs/326-327/41/>

32. <https://www.chem21.info/page/182083165018107018181068222095128247136085175040/> (дата обращения 12.06.2023).
33. Оксиметилфурфурол. Угринович Б.А., Фарамазян А.С. <http://apiary.su/po-stranitsam-sajta-mir-pchelovodstva/oksimetilfurfurol-ugrinovich-b-a-faramazyan-a-s/> (дата обращения 10.06.2023).

References:

1. Savchuk, S.A., Nuzhnyj, V.P. & Rozhanec V.V. (2011). *Chemistry and toxicology of ethyl alcohol and drinks made on its basis. Chromatographic analysis of alcoholic beverages*. M.: URSS. Librokom (in Russ.).
2. Nadezhdina, N.A. (2003). *50 recipes for making moonshine*. SPb.: OOO Poligon. 24. pp. 1–16 (in Russ.).
3. Matyusha, A.G., Egorov, A.S. & Petrovskaya, M.V. (1964). Investigation of the balance of esters, aldehydes and acids during the distillation of alcohol produced from molasses. Tr. UkrNIISP. M.: *Pishchevaya promyshlennost'*, 9, 44–50 (in Russ.).
4. Visnevskaya, G.L., Egorov, A.S. & Skirstymonskij, A.I. (1961). About the balance of head impurities in the rectification of alcohol. *Izvestiya Vuzov. Pishchevaya tekhnologiya*, 143–146 (in Russ.).
5. Mariye, Sh. (1934). *Distillation and rectification in the alcohol industry*. M.-L.: Snabtekhizdat.
6. Pereygin, V.M., Bogdanov, Yu.P. & Salov, I.F. (1979). On the effect of alcohol pasteurization. *Fermentnaya i spirtovaya promyshlennost'*, 3, 26–28 (in Russ.).
7. Artyuhov, V.G., Bereznikova, D.S. & Dubenko, G.V. (1977). Efficiency of impurity separation on the upper trays of concentration columns. *Fermentnaya i spirtovaya promyshlennost'*, 5, 25–27 (in Russ.).
8. Cygankov, P.S. & Cygankov, S.P. (2001). *Guide to the rectification of alcohol*. M.: Pishchepromizdat. (in Russ.).
9. Gryaznov, V.P. & Bogdanov, Yu.P. (1970). Purification of alcohol from methanol in a distillation column. *Fermentnaya i spirtovaya promyshlennost'*, 8, 5 – 9 (in Russ.).
10. Korotkova, T.G., Konstantinov, E.N. & Kamchatnyj, B.I. (2005). Experimental determination of the content of impurities in the etheraldehyde fraction. *Materials of the All-Russian scientific and practical conference with international participation "Food industry: the integration of science, education and production."* Krasnodar: KubGTU. P. 123–126 (in Russ.). <https://elibrary.ru/item.asp?id=23201460&pff=1>
11. Pereygin, V.M. & Remizov, G.P. (1973). About the optimal position of the nutrient plate of the epuration column. *Pishchevaya tekhnologiya*, 7, 10–13 (in Russ.).
12. Korotkova, T.G. & Konstantinov, E.N. (2008). Methods for increasing the efficiency of purification of food ethyl alcohol from impurities during bragorectification. *Izvestiya Vuzov. Pishchevaya tekhnologiya*, 1, 5–9 (in Russ.).
13. Vasilevich, N.V., Platoshkin, E.N. & Zapol'skij, D.V. (2012). Acute poisonings with alcohol and its surrogates. In clinical practice of a doctor at hospital. *Problemy zdorov'ya i ekologii*, 1, 38 – 44 (in Russ.). <https://cyberleninka.ru/article/n/ostrye-otravleniya-alkogolem-i-surrogatami-alkogolya-v-klinicheskoy-praktike-vracha-na-statsionarnom-etape-lecheniya>
14. Luzhnikov, E.A. & Kostomarova, L. G. (2000). *Acute poisoning: a guide for physicians*. M.: Medicina. (in Russ.).
15. Razvodovskij, Yu.E. (2011). Alcohol and fatal injuries. *Medicinskie novosti*, 3, 51–53 (in Russ.). <https://cyberleninka.ru/article/n/alkogol-i-fatalnyy-travmatizm>
16. Ahmetov, I.R. (2001). Hospitalizations in toxicological departments and resuscitation. Comparative analysis. *Proceedings of the Russian Scientific Conference "Medical Aspects of Radiation and Chemical Safety"*. P. 363–364. (in Russ.).
17. Nurgaliev, E.V. (2003). Poisoning by alcohol and its surrogates. *Abstract report of the II Congress of toxicologists of Russia*. P. 389–390 (in Russ.).

18. Savchuk, S.A. (2006). Quality control and identification of the authenticity of cognacs by chromatographic methods. *Metody ocenki sootvetstviya*, 8(2), 30–36 (in Russ.).
<https://elibrary.ru/item.asp?id=23576475>
19. Nuzhnyj, V.P., Savchuk, S.A., Demeshina, I.V., Zabirowa, I.G., Listvina, V.P., Samojlik, D.V., Surkova, L.A. & Tezikov, E.B. (1999). Composition and toxicity of moonshine from sugar and honey. *Novosti nauki i tekhniki. Seriya: Medicina. Alkogol'naya bolezni*, 6, 1–10 (in Russ.).
20. Nuzhnyj, V.P., Savchuk, S.A., Demeshina, I.V., Zabirowa, I.G., Listvina, V.P., Samojlik, D.V., Surkova, L.A. & Tezikov, E.B. (2001). *Chemical composition, acute and subacute toxicity of strong home-made alcoholic beverages (moonshine). State Committee for Standardization and Metrology of the Russian Federation. Academy of Standardization, Metrology and Certification (training). Problems of identification of alcohol-containing products, Collection of works. Gosstandart of Russia. Moscow. P. 138–154. (in Russ.).*
https://alkogolunet.ru/blog/khimicheskij_sostav_ostraja_i_podostraja_toksichnost_krepkikh_alkogolnykh_napitkov_domashnego_izgotovlenija_samogony_nuzhnyj_v_p_s_a_savchuk/2010-04-21-78
21. Savchuk, S.A., Kobelev, K.V., Ryzhova, T.P., Arbuzov, V.N., Appolonova, S.A., Simonov, E.A., & Sorokin, V.I. (2003). Application of new chromatographic methods in the study of beer. *Pivo i napitki*, 1, 15–23 (in Russ.). <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-novykh-hromatograficheskikh-metodov-v-issledovanii-piva>
22. Harin, S.E. & Perelygin, V.M. (1968). On the effect of epuration. *Izvestiya Vuzov. Pishchevaya tekhnologiya*, 2, 133–140 (in Russ.).
23. Gryaznov, V.P. & Bogdanov, Yu.P. (1970). Purification of alcohol from methanol in a distillation column. *Fermentnaya i spirtovaya promyshlennost'*, 8, 5–9 (in Russ.).
24. Perelygin, V.M., Nikitina, S.Yu. & Porohova, N.A. (2003). Evaluation of hydroselection in epuration columns. *Izvestiya Vuzov. Pishchevaya tekhnologiya*, 4, 74–77 (in Russ.).
<https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-gidroselekcii-v-epyratsionnyh-kolonnah>
25. GOST (State Standard) R 51786 – 2001. Vodka and ethanol from food raw material. Gas-chromatographic method for determination of authenticity (in Russ.).
<https://docs.cntd.ru/document/1200025430>
26. Fractional distillation technology according to Gabriel.
<https://www.azbukavinokura.com/gabriel> (accessed 11.06.2023) (in Russ.).
27. Nikitina, S.Yu. & Shornikov, A.N. (2022). Modern trends in bragorectification technology. *Pishchevaya promyshlennost'*, 8, 66–70 (in Russ.). <https://doi.org/10.52653/PPI.2022.8.8.014>
28. Korotkova, T.G. (2016). Calculation of balance of croton aldehyde in the circuit of distillation. *Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya*, 4, 100–102 (in Russ.). <https://ivpt.ru/tocs/352/27/>
29. Korotkova, T.G. (2012). Development of brew rectification technology with high yield of ethanol. *Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya*, 4, 75–79 (in Russ.).
<https://ivpt.ru/tocs/328/25/>
30. Cygankov P.S. (1970). Bragorektifikatsionny installations. *Izvestiya vuzov. Pishchevaya promyshlennost'*, 1, 352 (in Russ.).
31. Korotkova, T.G. & Konstantinov E.N. (2012). Mathematical models development of periodic rectification packed columns. *Izvestiya vuzov. Pishchevaya promyshlennost'*, 13, 108–112 (in Russ.). <https://ivpt.ru/tocs/326-327/41/>
32. <https://www.chem21.info/page/182083165018107018181068222095128247136085175040/> (accessed 12.06.2023) (in Russ.).
33. Oxymethylfurfural. Grinovich, B.A., Faramazyan, A.S. <http://apiary.su/po-stranitsam-sajta-mir-pchelovodstva/oksimetilfurfurol-ugrinovich-b-a-faramazyan-a-s/> (accessed 10.06.2023) (in Russ.).