

Химический состав и потенциальная токсичность образцов легальной и нелегальной алкогольной продукции

САВЧУК С.А.
НУЖНЫЙ В.П.

к.х.н., с.н.с. Национального научного центра наркологии (ННЦН) Росздрава, Москва
д.м.н., директор Российского научно-исследовательского института здоровья,
руководитель лаборатории токсикологии ННЦН, Москва

Настоящая статья продолжает дискуссию, развернувшуюся на страницах журнала «Наркология» относительно роли некачественных, фальсифицированных и суррогатных алкогольных напитков как причины высокой смертности от отравлений алкоголем в Российской Федерации [18]. Дискуссия возникла по поводу публикаций [7, 8], в которых приводятся доказательства в пользу того, что сложившееся в последние годы представление об исключительно важной роли токсичных алкогольных фальсификатов и суррогатов в генезе острой алкогольной смертности не соответствует действительности. Более того, из них следует, что усилия организационного и технологического характера, направленные на ограничение доступа населения к некачественной легально или нелегально произведенной водке с целью снижения острой алкогольной смертности, лишены смысла, но оправданны экономически, поскольку позволяют вывести из обращения неподдающуюся алкогольную продукцию. В статье представлены результаты сравнительного исследования состава синтетического и пищевого спиртов-сырцов, спиртов-ректификатов, напитков домашней выгонки (самогонов), коньяка, спирта Royal и спиртосодержащих жидкостей из нелегального оборота. Представлены результаты регулярных судебно-химических исследований этанолсодержащих жидкостей, вызвавших смертельные отравления, которые по химическому составу в подавляющем большинстве случаев представляют собой водку или водно-спиртовую смесь, полностью удовлетворяющую требованиям ГОСТ Р 51698-2000. Приводятся аргументы в пользу того, что доминирующая причина смертельных алкогольных отравлений — этиловый спирт, употребленный в очень большом количестве. Проблема связи химического состава и потенциальной токсичности одеколонов, лосьонов, жидкостей для автостеклоомывателей и тому подобного, произведенных легально на основе ректифицированного этилового спирта, не рассматривается.

В двух публикациях [7, 8] был подведен итог многолетних исследований лаборатории токсикологии ННЦ наркологии и обобщены результаты других исследований, касающиеся токсичности этилового спирта (пищевого, синтетического, гидролизного), алкогольных напитков, произведенных из ректифицированного (водка) и неректифицированного (виски, коньяк, самогон и др.) спирта, а также алкогольных напитков, находящихся в нелегальном обороте, включая напитки на основе денатурированного спирта. Результаты проведенных исследований и анализ литературных данных опровергают сложившееся в последние годы представление о том, что повышенная токсичность легально и нелегально произведенных алкогольных напитков является одной из ведущих причин высокой острой алкогольной смертности в Российской Федерации. Более того, авторы приходят к выводу, что усилия организационного и технологического характера, направленные на ограничение доступа населения к некачественной легально или нелегально произведенной водке с целью снижения острой алкогольной смертности, лишены смысла, но оправданы экономически, поскольку позволяют вывести из обращения неподдающуюся алкогольную продукцию. Эти публикации не остались незамеченными и вызвали неоднозначную реакцию со стороны представителей научного сообщества, служб, обеспечивающих контроль качества и безопасности алкогольной продукции, и производителей алкоголя.

В отзыве на эти статьи, появившемся на страницах журнала «Наркология» [18], проводится детальный анализ положений указанных выше публикаций. Соглашаясь с выводом о невысокой роли некачественных, фальсифицированных и суррогатных алкогольных напитков как причины отравлений и подтверждая, что основная причина отравлений алкоголем в России — острое отравле-

ние/передозировка крепкими алкогольными напитками (этиловым спиртом), авторы, тем не менее, высказывают ряд сомнений и критических замечаний. В частности, они выражают сомнение относительно идентичности токсического влияния на организм человека пищевого и синтетического этилового спирта и гипотетически предполагают, что «алкогольные напитки с высоким содержанием токсичных примесей являются фактором, способствующим заболеваемости некоторыми тяжелыми болезнями и преждевременному наступлению смерти у больных ослабленных, пожилых, особенно из низших социально-экономических слоев общества». Более того, авторы указывают на «необходимость законного тестирования алкогольных напитков на содержание в них токсичных примесей и необходимость реальных исследований по воздействию алкогольных напитков с высокой концентрацией сивушных масел на организм людей разного уровня здоровья и возраста».

Настоящая статья преследует цель пояснить некоторые спорные моменты и предметно показать несостоятельность сомнений и критических замечаний авторов цитированного выше отзыва. В статье, в частности, приведены результаты исследований по идентификации так называемых токсичных микропримесей спиртов (пищевого и синтетического), алкогольных напитков и спиртосодержащих жидкостей различной природы, в том числе и встречающихся в незаконном обороте.

Качество спирта этилового и водок оценивают хроматографическим методом по ГОСТ Р 51698-2000 **Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей** [4]. Этот ГОСТ позволяет надежно контролировать регламентированный техническими нормами состав микропримесей водки и пищевого этилового спирта-ректификата.

Однако термин *токсичные микропримеси* в названии этого документа совершенно не оправдан, поскольку речь идет об определении диапазона следовых концентраций (1–6 мг/л) характерных примесей этанола: высших спиртов, эфиров и ацетальдегида. Необходимо пояснить, что в крепких спиртных напитках, получаемых без ректификации (коньяк, виски, граппа, кальвадос и др.) содержание этих же компонентов выше, чем в водках, в 50–5000 раз и эти напитки не более токсичны, нежели водка.

Отсутствие простых и надежных методов оценки токсичности спиртных напитков привело к массовому использованию ГОСТ Р 51698-2000 для оценки не только качества, но и токсичности водок, спиртосодержащих жидкостей на основе ректифицированных спиртов различной природы, а также напитков домашней выгонки (самогонов) по содержанию в них высших спиртов эфиров и альдегидов. Поэтому напитки, содержащие перечисленные примесные компоненты в концентрациях выше 6–8 мг/л, могут быть признаны (и нередко признаются) «токсичными», что влечет за собой ряд других проблем, связанных с ошибочной идентификацией причины отравления. В практике работы химико-токсикологических лабораторий массовым стал диагноз *отравление токсичными суррогатами алкоголя* вместо *отравление алкоголем или этиловым спиртом*. В результате укоренилось мнение, что наиболее частой причиной отравлений является употребление суррогатов алкоголя. Однако, по данным авторов, полученным в ходе регулярных судебно-химических исследований этанолсодержащих жидкостей, вызвавших смертельные отравления, можно заключить следующее. В подавляющем большинстве исследованных случаев эти объекты по химическому составу представляли собой водку или водно-спиртовую смесь, полностью удовлетворяющую требованиям ГОСТ Р 51698-2000, а причиной смертельного отравления послужил алкоголь, употребленный в очень большом количестве.

Методы, использованные при проведении исследования спиртов и алкогольсодержащих жидкостей

Газовая хроматография (ГХ-ДИП). Анализ проводили на газовом хроматографе Hewlett-Packard 5890 А с пламенно-ионизационным (ДИП) детектором. Температура узла ввода пробы 240 С, детектора — 220 С.

Хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС). Анализ проводили с использованием хромато-масс-спектрометрической системы (Hewlett-Packard, США), включающей масс-селективный детектор HP-5973(MSD) и газовый хроматограф HP-6890. Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ. Регистрацию сигнала выполняли в режиме полного сканирования в диапазоне 29–300 а.е.м. Температура узла ввода 240 С, соединительной коммуникации к масс-спектрометру — 180 С.

Условия хроматографического разделения (ГХ-ДИП и ГХ-МС). При проведении анализов использовали два варианта хроматографического разделения на капиллярных колонках различной длины (колонка HP-FFAP длиной 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки НФ 0,52 мкм). Температурная программа: 70 С (5 мин); 10 С/мин; 190 С (20 мин). Скорость потока газа-носителя (гелий) составляла 1 мл/мин. Пробу (1 мкл) вводили в режиме с делением потока 1/15.

Внутренний стандарт. В качестве внутреннего стандарта использовали циклогексанол, который добавляли к анализируемым пробам до концентрации 30 мг/л

(к 100 мкл пробы добавляли 3 мкл 0,1%-ного раствора циклогексанола в этаноле) [13, 14].

Идентификацию определяемых веществ проводили по времени удерживания в методе ГХ-ДИП и масс-спектру и времени удерживания индивидуальных компонентов в методе ГХ-МС. Метод ГХ-ДИП использовали для предварительного анализа, метод ГХ-МС — для подтверждения результатов количественного анализа и контроля правильности идентификации компонентов.

Технические и пищевые неректификованные этиловые спирты

Для выяснения потенциальных токсических свойств этиловых спиртов различного происхождения проведено сравнение примесного состава пищевого спирта сырья и технического синтетического этанола (не очищенного от примесей), самогона домашнего и фабричного производства, а также текилы, виски и коньяков с положительной и отрицательной органолептической оценкой (фальсифицированных или произведенных с нарушением технологии).

Синтетический спирт

Синтетический этиловый спирт, получаемый гидратацией этилена (из нефтяных газов), не разрешен к применению в пищевых и медицинских целях и внесен в Списки сильнодействующих и ядовитых веществ Постоянного комитета по контролю наркотиков (по состоянию на 1 июня 1998 г.).

Формирование примесного состава синтетического спирта

По существующим технологиям синтетический этиловый спирт получают гидратацией этилена. Этилен в свою очередь получают пиролизом попутных нефтяных газов и газов нефтепереработки, а также бензиновых и газойлевых фракций нефти, типичная хроматограмма представлена на рис. 1. При пиролизе основными примесными компонентами, сопутствующими этилену, являются пропилен и бутены, в частности бутилен, которые при гидратации образуют примесные компоненты синтетического спирта: изопропиловый спирт и втор-бутанол [2, 3, 14, 15, 16]. Можно предположить, что ацетон, присутствующий в синтетических спиртах, образуется из изопропилового спирта при его частичном окислении [15]. В табл. 1 приведены примесные вещества синтетического спирта-сырца, совокупность которых является признаком происхождения этого спирта. Хроматограммы примесного состава синтетического спирта, не очищенного ректификацией, и спирта-сырца из зернового сырья, приведены на рис. 1, результаты в табл. 1 и 2. Поскольку примесный состав этих спиртов значительно различается, был разработан алгоритм хроматографической идентификации природы происхождения спирта: синтетического и полученного ферментативным путем, по набору характерных примесных компонентов. Методика представлена в публикациях [2, 3, 14, 15, 16].

Потенциальная токсичность синтетического спирта, не очищенного ректификацией

Кротоновый альдегид является наиболее токсичным компонентом синтетического спирта (табл. 1). Однако маловероятно, что в концентрациях, характерных даже для не очищенного ректификацией синтетического спирта (см. табл.1), кротоновый альдегид может оказывать токсический эффект. В этаноле кротоновый альдегид переходит в диэтилкротональ [15], что снижает потенциаль-

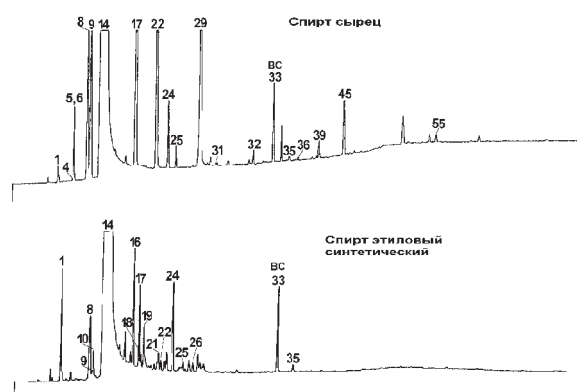


Рис. 1. Хроматограммы спирта-сырца зернового и спирта этилового синтетического неректификованного. Внутренний стандарт — циклогексанол (вещество 33).

Соединения, определяемые методом ГХ и ГХ-МС в спиртных напитках при анализе на подлинность (номера соединений соответствуют номерам на хроматограммах): 1 — ацетальдегид, 2 — диметилацеталь формальдегида, 3 — метилформиат, 4 — ацетон, 5 — этилформиат, 6 — метилацетат, 7 — н-масляный альдегид, 8 — этилацетат, 9 — метанол, 10 — метилэтилкетон, 11 — изо-валериановый альдегид, 12 — пропилацетат, 13 — диметиловый эфир этиленгликоля, 14 — этанол, 15 — 4-метил-пентанон-2 (метилизобутилкетон — денатурирующий агент, страны ЕС), 16 — втор-бутанол, 17 — пропанол-1, 18 — толуол, 19 — кротоновый альдегид, 20 — бутилацетат, 21 — метилбутилкетон, 22 — изобутанол, 23 — пинаколиловый спирт, 24 — изоамилацетат, 25 — бутанол-1, 26 — пентилацетат, 27 — метилкапронат, 28 — пиридин, 29 — изоамиловый спирт, 30 — моноэтиловый эфир этиленгликоля, 31 — н-амиловый спирт, 32 — гексанол-1, 33 — циклогексанол — внутренний стандарт, 34 — гептанол-1, 35 — уксусная кислота, 36 — фурфурол, 37 — пропионовая кислота, 38 — 2,3-бутиленгликоль, 39 — октанол-1, 40 — бензальдегид, 41 — изо-масляная кислота, 42 — 1,2-пропиленгликоль, 43 — 2-метил-2,4-пентандиол, 44 — масляная кислота, 45 — этилдеканат, 46 — нонанол-1, 47 — изо-валериановая кислота, 48 — пентановая кислота, 49 — 1,3-бутиленгликоль, 50 — деканол-1, 51 — анилин, 52 — 1,3-пропиленгликоль, 53 — ундеканол-1, 54 — 1,4-бутиленгликоль, 55 — фенилэтиловый спирт, 56 — энантовая кислота, 57 — додециловый спирт, 58 — -ионон, 59 — диэтиленгликоль, 60 — фенол, 61 — коричный альдегид, 62 — пеларгоновая кислота, 63 — о-ванилин, 64 — лимонен, 65 — глицерин, 66 — 3,7-диметил-1,3,7-октатриен, 67 — 1,2-бутиленгликоль, 68 — тимол, 69 — этилоктанат, 70 — этилдеканат, 71 — этилдодеканат, 72 — 2-фенилацетат, 73 — 4-метил-2-метоксибензол, 74 — 4-этил-2-метоксибензол, 75 — 4-пропил-2-метоксибензол, 76 — этилгексадеканат, 77 — -фелландрен, 78 — -пинен, 79 — камфора, 80 — этилпропионат, 81 — этилбутират, 82 — этилпентанат, 83 — этилгексанат, 84 — диэтилфталат, 85 — диацетил, 86 — трет-бутанол, 87 — α-пинен, 88 — 1,1-диэтоксиметан, 89 — этиллактат, 90 — ацетоин, 91 — акролеин, 92 — изобутилацетат, 93 — паральдегид.

ное токсическое действие кротонового альдегида. Весьма вероятно, что и диэтиловый эфир в концентрациях, характерных для синтетического спирта, не способен вызывать токсический эффект. Токсические свойства всех остальных примесных компонентов синтетического спирта близки к токсическим свойствам этанола.

Исследования различных образцов синтетического технического спирта (сырца) не выявили среди характерных для него примесных таких компонентов, которые могли бы придать ему заметные токсические свойства. Однако потенциальной токсичностью могут обладать технические жидкости на основе синтетического спирта, не очищенного ректификацией, которые содержат различные добавки токсичных жидкостей. На рис. 2 представлена хроматограмма такой технической жидкости, содержащей диэтиленгликоль в концентрации 780 мг/л. Примечательно, что близкий по токсичности аналог этиленгликоля диэтилфталат (ДФГ) присутствует в белых столовых винах. В исследованных нами образцах венгерского вина его концентрация составляла 35,8 мг/л [13].

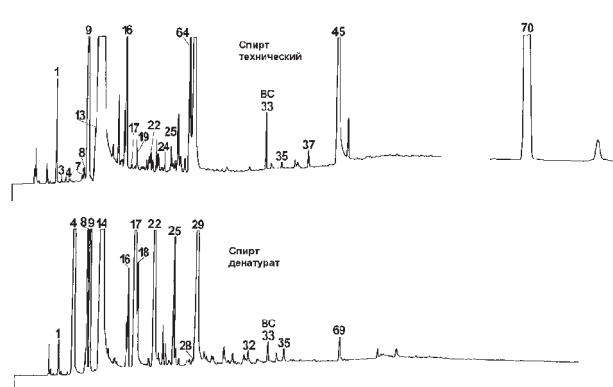


Рис. 2. Хроматограммы токсичных технических спиртосодержащих жидкостей: технического спирта (верхняя хроматограмма) и спирта денатурата (нижняя хроматограмма). Номера пиков см. подписанную подпись к рис. 1. На верхней хроматограмме 45 — этиленгликоль, 70 — диэтилфталат.

По данным, представленным в монографии [19], в итальянских и австрийских винах определяется до 100–600 мг/л диэтилфталата, который добавляли для придания вину лучших органолептических свойств. Эпизодическое употребление такого вина не вызывает отравления, однако регулярное его употребление приводит к заболеваниям печени, почек и нервной системы [19]. Можно ожидать, что и технический спирт, содержащий значительное количество этиленгликоля, может оказывать сходное токсическое действие. Следует отметить, что подобные образцы «грязных» синтетических спиртов в экспертной практике встречаются крайне редко.

Спирты, полученные ферментативным брожением без ректификации

Спирт-сырец зерновой, крепкие спиртные напитки

Из результатов, представленных в табл. 2 и 3, видно, что примесный состав зернового спирта-сырца (хроматограмма см. 1) близок по соотношению основных компонентов примесному составу коньячного спирта, виски, текилы, граппы, рома и промышленно производимого самогона «Косогоров» и чачи GWS. При этом напитки, произведенные из виноградного сырья (коньяки, граппа, чача) могут быть более обогащены летучими кислотами по сравнению с напитками, полученными из зернового и сахарного сырья (виски, ром). Среди наиболее распространенных нарушений технологии при производстве крепких напитков можно выделить следующие:

- использование сырья низкого качества;
- разбавление спиртных напитков дешевыми водно-спиртовыми смесями;
- добавление в купажи ароматизаторов для придания лучших органолептических свойств и искусственного состаривания подлежащих выдержке напитков.

Подробное описание химического состава крепких спиртных напитков, полученных с нарушениями технологии и методики выявления подобных нарушений и фальсификаций, даны в работах [2, 3, 13, 14, 15, 16, 18]. Так, при производстве коньячного спирта из некачественного винограда в продукте накапливаются эфиры (в первую очередь этилацетат), летучие кислоты (уксусная кислота), дикетонные соединения и их предшественники (диацетил и ацетоин), что ухудшает органолептические свойства напитка, но значимо не усиливает его токсичес-

Таблица 1

**Перечень примесных летучих компонентов,
характерных для этилового синтетического спирта сырца, полученного гидратацией этилена**

Вещество	Мол. масса, а.е.м.	Время удерживания*, мин	Масс-спектр (в скобках интенсивность в % от интенсивности базового иона)	Диапазон концентраций (мг/дм ³), характерных для синтетического спирта сырца, полученного гидратацией этилена	ЛД ₅₀ , крысы (люди), орально мг/кг
Диэтиловый эфир		1,77		5—150	1213 (260)
Ацетальдегид	44,0	1,96	44(81), 29(100)	20—200	650
Ацетон	58	2,60	58(7,7), 43(100)	5—60	5800
Этилацетат	88,1	3,25	89(4,7), 88(1,2), 73(1,2), 70(4,2), 61(9,5), 45(12), 43(100)	20—80	5620
Метанол		3,35		3—15	5628 (143)
Изо-пропанол				20—50	5000
Метилэтилкетон	72,1	3,41	73(17), 72(14), 57 (7,6), 43(100)	5—25	2600
трет-Бутанол		3,47		0,5—3	2733
Втор-бутанол	74,1	5,18	75(1,3), 73(1,8), 63(1,6), 59(12,9), 57(26,4), 47(35)	15—100	6480
Пропанол-1	60	5,44	61(8,5), 59(28,8), 57(4,1), 49(4,9), 47(54,8), 45(97), 43(100), 42(60)	15—100	2150
Кротоновый альдегид	70,1	5,58	71(6,7), 70(11,6), 69(9,5), 48(100)	15—50	80
Метилбутилкетон	100	6,18	101(35), 85(9,3), 58(25), 43(100)	3—15	2500
Изобутанол	74,1	6,31	73(4,9), 59(3,8), 57(90), 47(17), 45(25), 43(59), 41(100)	1—5	3100
Этанол					6200
Примечание. * — время удерживания этанола — 4,08 мин					

кие свойства. Увеличение токсичности происходит при искусственном обогащении напитка эфиральдегидной фракцией, где содержания эфиров, альдегидов и сивушных масел сравнимо с содержанием основного компонента — этанола [7, 8]. Хроматограмма денатурированного спирта — головной фракции ректификации зернового спирта-сырца — представлена на рис. 2.

Хроматограмма типичного фальсифицированного коньяка, изготовленного из спирта-ректификата (иногда с небольшой долей винного дистиллята), представлена на рис. 3. Подобные напитки по составу и, вероятно, по токсическим свойствам, более близки этанолу-ректификату, чем дистиллированным спиртам и изготовленным из них напиткам.

Напитки домашней выгонки (самогон, чача). Отдельную группу объектов составляют напитки домашней выгонки: самогон и чача. Сравнивая химический состав этих напитков (см. табл. 2, 3) с самогомом и чачей, которые получены фабричным способом (самогон «Косоголов» и «Чача Грузинская» производства компании GWS), можно сделать вывод, что в большинстве случаев напитки домашнего изготовления обогащены компонентами хвостовой

фракции: масляной, изомасляной, пропионовой кислотами, фенилэтиловым спиртом и эфирами жирных кислот, что отрицательно влияет на их органолептические свойства напитка, но не влияет на токсические свойства напитка [9, 10]. Среди самогонов домашнего производства достаточно часто встречаются образцы, близкие к напиткам фабричного производства по качеству выгонки. Они характеризуются хорошими органолептическими свойствами. Хроматограммы образцов самогонов домашней выгонки с разным составом примесных компонентов представлены на рис. 5. Следует также отметить, что самогоны из сахарного сырья содержат следовые концентрации метанола. Среди исследованных нами образцов чачи домашней выгонки встречались образцы, представляющие собой головную фракцию дистиллята. Такие образцы характеризовались резко отрицательными органолептическими свойствами, и их токсические свойства, по-видимому, близки к спирту-денатурату.

Технические и пищевые ректифицированные спирты

Спиртсодержащие жидкости на основе этилового спирта-ректификата наиболее распространены в незакон-

Таблица 2

Типичное содержание (мг/дм³) летучих компонентов коньяка, этилового спирта сырца и напитков домашней выгонки (самогонов)

Вещество	Коньяк КВ, КВБК и коньячный спирт	Спирт-сырец (из пищевого сырья)	Напиток домашней выгонки (самогон, проба 2)
Ацетальдегид	50—155	40—120	61,2
Ацетон	0,3—2,0	0,3—2,0	3,8
Этилацетат	80—350	50—250	165,5
Метанол	60—250	30—200	19,0
Диэтил	0,1—0,5	0,1—0,5	2,4
Втор-бутанол	0,1—15,0	0,1—5,0	11,9
Пропанол-1	170—450	180—500	170,1
Изобутанол	270—650	300—700	1128,7
Изоамилацетат	3,0—10,0	1,0—15,0	8,0
Бутанол-1	0,1—2,0	0,1—5,0	14,5
Изоамиловый спирт	800—2500	700—2000	1443,2
Ацетонин	0,60	0,1—1,2	0,2
Этиллактат	35—365,55	30—270	9,8
Уксусная кислота	50—450	5,0—50,0	1,2
Этилдеcanoат	10—70	5—80	1,2
Фенилэтанол	7,0—18,0	3,0—20,0	46,7
Пропионовая кислота	1,2—12,0	1,0—15,0	2,6
Изомасляная кислота	3,0—5,0	3,0—6,0	89,6
Масляная кислота	1,5—12,0	1,5—14,0	3,6
Изовалериановая кислота	3,0—14,0	3,0—16,0	28,2

ном обороте и являются наиболее частыми объектами криминалистического и судебно-химического исследования.

По содержанию примесей эти жидкости можно разделить на 2 группы: удовлетворяющие и не удовлетворяющие требованиям ГОСТ Р 51698-2000. Суммируя результаты экспертиз, выполненных С.А.Савчуком за 15-летний период, можно с большой уверенностью предположить, что в настоящее время большая часть всех спиртов, изымаемых из нелегального оборота, удовлетворяет требованиям этого ГОСТа. В середине 90-х годов ситуация была иной и в незаконном обороте встречалось больше (до 20% от общего количества исследованных) спиртов, частично очищенных от примесей и/или содержащих посторонние примеси (например, легко удаляемые красители).

Из наиболее распространенных в незаконном обороте спиртов-ректификатов можно выделить спирты, хорошо очищенные от примесей и подчас имеющие приемлемые органолептические свойства. К таким спиртам можно отнести и широко распространенный спирт Royal, типичная хроматограмма которого приведена на рис. 7. Сравнивая примесный состав этого спирта, можно видеть, что образец спирта Royal содержит меньшее количество компонентов сивушного масла, чем пищевой спирт высшей очистки, произведенный из мелассы. Было проанализировано более 20 образцов спирта Royal, и только один из них содержал повышенное содержание пропанола-1, этилацетата и ацетальдегида (35, 21 и 13 мг/л соответственно), что, впрочем, никак не могло повлиять на его

токсичность. В незаконном обороте встречались также образцы спирта с аномально низким содержанием метанола (0,25 мг/л и ниже), который не удавалось определить хроматографическим анализом с пламенно-ионизационным детектированием (рис. 6).

Ранее факт отсутствия метанола в спирте был хорошим идентификационным признаком для отнесения такого спирта к непивовым спиртам. В настоящее время некоторые легально выпускаемые водки изготовлены на безметанольном спирте, что не позволяет использовать этот идентификационный признак в экспертной практике. Так, из безметанольного спирта изготовлена водка Finlandia, а технология производства безметанольного спирта внедрена на некоторых отечественных спиртзаводах.

На рис. 8 представлены хроматограммы ректифицированных спиртов, гидролизного и синтетического. Из всех исследованных образцов технических спиртов-ректификатов эти образцы содержат примеси в наиболее значимом количестве. Так, образец гидролизного спирта содержит 6 мг/л ацетальдегида, 143 мг/л метанола и 4,5 мг/л пропанола-1. Образец синтетического спирта содержит 5,2 мг/л ацетальдегида, 1,8 мг/л метанола и 6,5 мг/л пропанола-1 и 4,8 мг/л бутанола-2, и 0,8 мг/л ацетона. Бутанол-2 (втор-бутанол) может выполнять роль маркера при идентификации синтетического спирта [14, 15]. В свою очередь, различить по набору характерных примесей гидролизный спирт и спирт, из пищевого сырья невозможно,

Таблица 3

Результаты определения состава (мг/л) летучих компонентов крепких спиртных напитков, получаемых без ректификации фабричным способом

Определяемые компоненты	Самогон "Косогоров"	Граппа	Чача	Текила	Hennessy VS	Виски	Pom Bacardi Superior
Ацетальдегид	128,32	164,80	149,1	30,29	30,16	32,88	14,20
2-Метилпропаналь	6,35	0,44	1,10	0,17	8,37	0,25	0,14
Ацетон	1,74	0,46	0,83	1,03	0,89	0,18	0,33
Этилформиат	2,24	4,69	0,61	0,75	0,32	0,42	0,23
Метилацеталь	0,06	—	0,08	0,43	0,82	0,63	0,22
Этилацетат	153	213,04	147,76	50,37	149,65	128,79	31,71
Метанол	739,4	1216,78	252,07	448,76	184,29	48,55	8,7
Метилэтилкетон	0,02	0,01	0,01	—	0,01	—	—
Этилпропаноат	0,11	—	0,02	—	0,1	—	—
Этилизобутират	—	—	—	—	—	—	—
1,1-диэтокси-2-метилпропан	—	—	—	—	—	—	—
Диацетил	3,28	0,97	0,36	0,81	0,02	0,02	0,01
Втор-бутанол	0,93	35,53	0,06	0,68	0,02	0,20	0,33
Пропанол-1	131,96	218,55	113,79	170,82	105,97	226,12	35,66
Этилбутаноат	0,33	3,13	0,36	0,17	0,41	0,30	0,08
Изобутанол	319,57	820,26	347,08	142,76	704,16	320,10	40,13
Изоамилацетат	3,31	41,40	1,94	0,15	9,16	21,05	0,10
Аллиловый спирт	0,47	3,31	0,01	0,17	0,01	0,10	—
Этилвалериат	—	0,50	—	—	—	—	—
Бутанол-1	3,02	12,60	6,07	3,64	1,28	2,37	1,13
Изоамиловый спирт	885,82	925,41	1161,59	256,17	1531,48	332,53	139,06
Этилгексаноат (этилкапронат)	3,70	26,66	8,21	1,38	8,79	4,33	0,55
Пентанол-1	0,07	0,01	0,04	0,08	0,02	0,02	0,04
1,1-диэтоксипропан	0,01	0,01	0,01	0,01	0,11	0,02	0,37
1,1,3-триэтоксипропан	0,47	0,03	0,01	0,64	0,01	0,01	0,01
Ацетоин	1,48	1,37	0,11	3,00	0,04	0,02	0,02
Гексанол-1	18,64	56,30	14,02	0,30	20,63	0,45	0,21
Этиллактат	41,90	43,79	20,64	30,55	45,53	8,64	2,56
Триэтоксипропанол-1	—	0,30	0,27	0,31	0,24	0,44	0,27
Этилоктаноат	10,64	79,27	27,41	6,14	43,36	—	0,69
Уксусная кислота	16,74	14,73	45,03	22,20	78,07	28,53	12,24
Фурфурол	19,26	1,09	3,02	2,74	5,12	2,53	2,48

Таблица 3. Продолжение

Определяемые компоненты	Самогон "Косогоров"	Граппа	Чача	Текила	Hennessy VS	Виски	Ром Bacardi Superior
Муравьиная кислота	0,08	12,17	71,01	0,06	47,30	17,48	0,03
Пропионовая кислота	0,05	0,19	0,04	—	0,03	0,05	0,03
2,3-бутиленгликоль	0,13	0,30	0,59	0,13	0,42	0,05	0,07
Изомасляная кислота	1,07	0,01	0,03	0,81	1,79	0,02	0,11
5-метил-2-фуранкарбок- сильдегид	1,76	0,07	1,09	38,83	2,07	0,15	0,44
Масляная кислота	0,23	0,09	0,37	1,17	0,48	0,05	0,03
Этилдеканат	5,04	65,58	5,52	8,88	34,78	68,15	0,81
Изовалериановая кислота	1,34	1,70	0,03	0,01	0,04	0,04	0,01
Диэтиловый эфир бутандионовой кислоты	0,02	3,49	0,02	0,02	0,02	3,52	0,01
Валериановая кислота	0,03	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
Гексановая кислота	0,05	0,03	0,14	0,13	0,07	0,07	0,01
Фенилэтанол	28,04	3,26	4,66	6,56	12,74	13,83	1,31
Октановая кислота	0,06	0,07		0,05		0,09	
5-ГОМ-фуранкарбок- сильдегид		0,03				0,09	

поскольку оба получены использованием технологии ферментативного брожения. Все исследованные нами технические спирты-ректификаты (синтетические и гидролизные) по химическому составу соответствовали ГОСТ Р 51698-2000, и, соответственно, их токсические свойства близки пищевым спиртам-ректификатам.

Фальсифицированные водки из нелегального оборота

Исходной целью настоящей работы стало исследование химического состава образцов алкогольных напитков, нелегально реализуемых населению в домашнем секторе и на рынках городов Кызыл и Ставрополь. Кызыл представлял в этом отношении особый интерес, поскольку Республика Тыва лидирует в Российской Федерации по числу смертельных отравлений алкоголем и его сурро-

гатами, а администрация Республики усматривает причинную связь данного феномена с высоким уровнем потребления нелегальной алкогольной продукции. Образец №6 был приобретен у продавца, который реализовал свою «продукцию» в розлив. При покупке этого образца была использована первая попавшаяся пустая пластмассовая бутылка из-под технической жидкости, содержащей этиленгликоль (Тосол). В качестве образца для сравнения (№7) использовали водку «Субудай», произведенную на ликеро-водочном заводе г. Кызыл и приобретенную в одном из магазинов города. Содержание алкоголя в образцах определяли по плотности растворов с помощью ареометра и алкоголеметрических таблиц.

Результаты исследования представлены в табл.4. Во всех образцах водки, за исключением образцов №1 и 6, содержание этанола снижено и колеблется в пределах

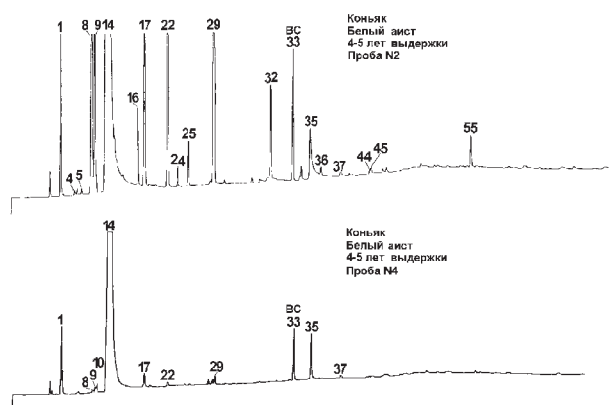


Рис. 3. Хроматограммы аутентичного коньяка "Белый аист" (верхняя хроматограмма) и фальсифицированного коньяка того же наименования (нижняя хроматограмма), из нелегального оборота. Номера пиков см. подрисуюнную подпись к рис. 1.

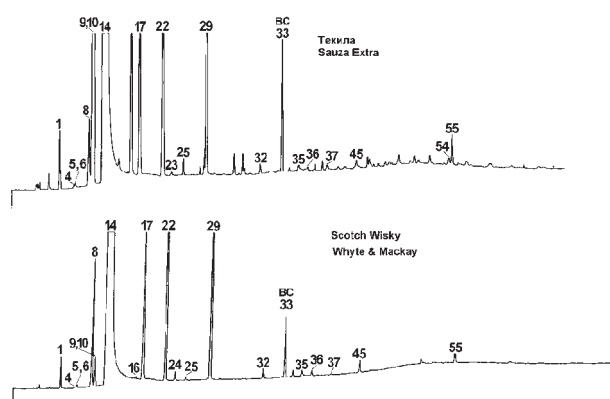


Рис. 4. Хроматограммы "Шотландского виски" (верхняя хроматограмма) и текилы нижняя хроматограмма). Содержание компонентов см. табл. 3. Номера пиков см. подрисуюнную подпись к рис. 1.

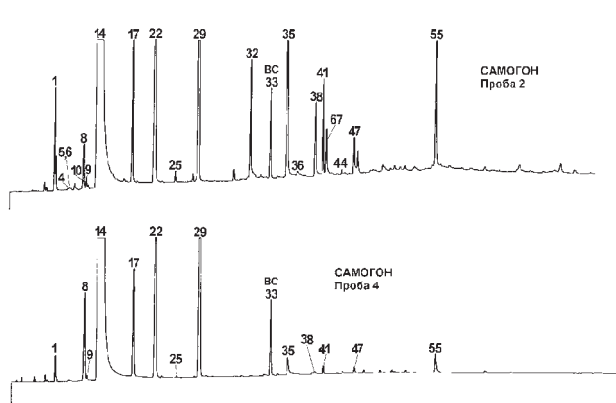


Рис. 5. Хроматограммы самогонов с разным соотношением примесных компонентов. Содержание компонентов самогона «Проба 2» см. в табл. 2. Номера пиков см. подписочную подпись к рис. 1.

32,6—38,8% об. В образцах № 1 и 6 содержание этилового спирта, напротив, составляет 86,9 и 87,7% об. соответственно.

Результаты анализа химического состава образцов нелегальной алкогольной продукции позволяют предположить, во-первых, что они изготовлены кустарным образом — путем разбавления этилового спирта водой. Об этом свидетельствует разное содержание в них этанола. Во-вторых, для изготовления всех образцов использован спирт высокой степени очистки, произведенный путем ферментации пищевого сырья или продуктов переработки древесины (гидролизный или сульфитный спирт).

Представляется маловероятным, что для изготовления алкогольных подделок использовался синтетический этиловый спирт. На это указывает отсутствие в образцах втор-бутанола, который в соответствии с технологическими особенностями производства синтетического этилового спирта является одним из его основных примесных компонентов [2, 3, 13, 14, 15, 16, 19]. Учитывая, что содержание основных примесей в образцах (этилацетат, метанол, 2-пропанол, н-пропанол и н-бутанол) соответствует ГОСТу, можно предположить, что параметры токсичности спиртов, использованных для изготовления исследованных подделок, не отличаются от таковых для пищевого этилового спирта высшей степени очистки. Данное заключение будет справедливым и в том случае, если исследо-

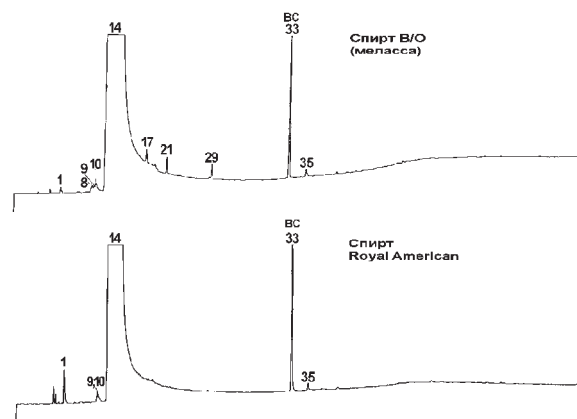


Рис. 7. Хроматограммы мелассного пищевого этилового спирта-ректификата и спирта Royal

ванные образцы были бы изготовлены из гидролизного спирта. Установлено, что спирты, полученные путем ферментативной переработки гидролизных субстратов и щелочов сульфитно-целлюлозного производства и по физико-химическим показателям отвечающие требованиям ГОСТа, предъявляемым пищевому спирту, не отличаются от пищевого спирта по показателям острой токсичности и мало отличаются по показателям хронической токсичности [4, 12]. Все вышесказанное относится к образцам, отобранным в Ставрополе, которые по содержанию и составу примесных компонентов не могут быть отнесены к непищевому спирту при проведении соответствующего исследования, согласно ГОСТ Р 51786-2001.

Наиболее существенным при оценке токсичности представляется то обстоятельство, что во всех образцах нелегальной водки из г. Кызыл (№ 1—6) обнаружен диэтилфталат, и в одном образце (№ 6) — этиленгликоль.

Этиленгликоль (этандиол-1,2) представляет собой слабо пахнущую, хорошо растворимую в этаноле и неограниченно растворимую в воде жидкость с температурой кипения 198 С. Этиленгликоль применяется при производстве технических жидкостей, используемых, в частности, как антифризы или компоненты тормозных жидкостей. В незначительных количествах он может присутствовать в винах и дистиллированных алкогольных напитках. Эти-

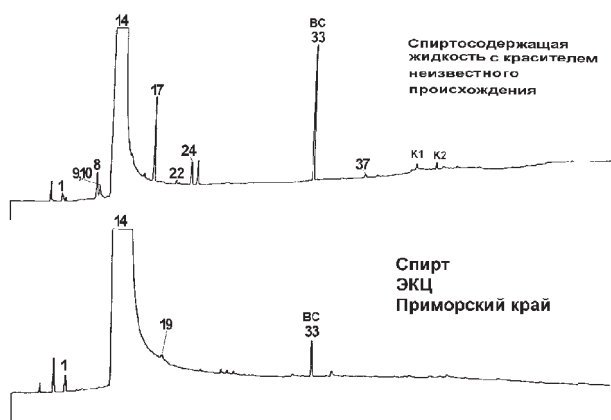


Рис. 6. Хроматограммы спиртосодержащих жидкостей, изъятых из незаконного оборота

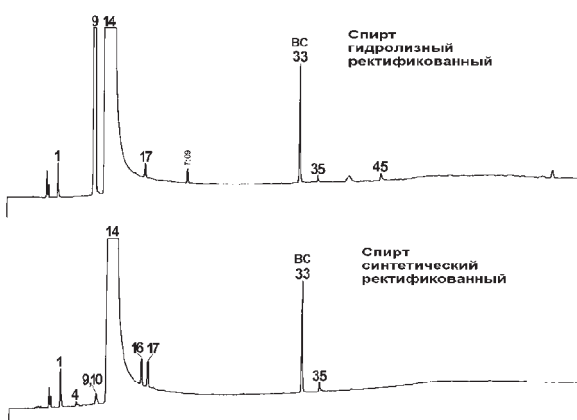


Рис. 8. Хроматограммы ректификованных спиртов, гидролизного и синтетического

Таблица 4

Содержание этанола и примесей в образцах водки (водноспиртовых смесей) из нелегального оборота

Образец №	Этанол, % об.	Содержание, мг/л						
		Этилацетат	Метанол	2-пропанол	н-пропанол	н-бутанол	Этиленгликоль	Диэтилфталат
1	86,9	—	3,08	0,82	2,77	1,34	—	1022
2	37,5	—	3,03	1,71	1,78	—	—	1284
3	36,2	—	2,38	1,43	1,43	—	—	964
4	37,5	—	1,88	1,48	1,82	—	—	1270
5	36,8	—	2,64	1,46	1,64	—	—	850
6	87,7	—	0,95	0	2,01	—	380	1073
7*	40,0	—	3,15	2,39	0	—	—	—
10	32,6	—	6,24	0	0	—	—	—
11	38,8	0,54	3,97	1,37	0	—	—	—
12	35,5	0,59	6,95	1,28	0	—	—	—
13	35,5	0,58	6,81	1,31	0	—	—	—

Примечание. * — водка «Субудай», промышленный образец, используемый для сравнения

ленгликоль используют иногда при изготовлении фальсификатов алкогольных напитков с целью улучшения их органолептических свойств [7].

Этиленгликоль относится к среднетоксичным соединениям со слабо выраженным кумулятивным действием. Обладает раздражающим, кожно-резорбтивным, сенсibiliзирующим, эмбриотропным, тератогенным и мутагенным действием. Его острая токсичность (ЛД50) мало отличается от таковой у этанола и при использовании внутрижелудочного способа введения составляет для крыс 2,8–13,0 г/кг, мышей — 7,5–8,0 г/кг, кроликов — 5,0 г/кг и кошек — 16,5 г/кг. У человека при поступлении через рот развивается состояние опьянения. Легкое отравление возникает при употреблении 30–50 мл и тяжелое — при 100 мл. Наиболее поражаемыми органами и системами являются: ЦНС, почки, верхние дыхательные пути, глаза [7, 8]. Сведений о влиянии этиленгликоля на токсические свойства этилового спирта в доступной литературе обнаружить не удалось.

Присутствие этиленгликоля в образце нелегальной водки № 6 по всей вероятности обусловлено тем, что эта водка была налита в пластиковую банку с остатками технической жидкости «ТОСОЛ», в состав которой входил этиленгликоль. При употреблении такой водки человеком в количестве 0,5 л разовая доза этиленгликоля составляет около 190 мг (примерно 2,7 мг/кг, или менее 0,004 ЛД50). Таким образом, токсичность рассматриваемого образца определяется лишь этанолом.

Токсические свойства денатурирующих добавок к этиловому спирту

Диэтилфталат (диэтил-1,2-бензолкарбоксилат, диэтиловый эфир фталевой кислоты) представляет собой хорошо растворимую в этаноле жидкость без запаха, с температурой кипения 295 С. Применяется в качестве денатурирующей добавки для этилового спирта и спиртосодержащей продукции. Диэтилфталат также относится к категории среднетоксичных соединений со слабо выраженным кумулятивным действием. Обладает раздражающим, кожно-резорбтивным, сенсibiliзирующим, гонадотроп-

ным, тератогенным и мутагенным действием. Его острая токсичность (ЛД50) практически не отличается от таковой у этилового спирта и при использовании внутрижелудочного способа введения составляет для крыс 9,2–31,0 г/кг, мышей — 6,2–8,6 г/кг и морских свинок — 8,6 г/кг. Клиническая картина отравления у человека характеризуется состоянием опьянения, головокружением, головной болью, нарушением ритма дыхания, слезотечением, тошнотой и рвотой. Наиболее поражаемые органы и системы: центральная и периферическая нервная система, дыхательная система, печень, почки, селезенка, желудочно-кишечный тракт, форменные элементы крови [1, 20]. Сведений о влиянии диэтилфталата на токсичность этилового спирта в доступной литературе не обнаружено.

В образцах нелегальной водки, приобретенной в Кызыле, диэтилфталат обнаруживался в концентрациях 850–1284 мг/л. Простой расчет показывает, что при употреблении худшего из образцов нелегальной водки человеком в количестве 0,5 л разовая доза диэтилфталата составляет 650 мг (примерно 9,3 мг/кг, или 0,001 ЛД50). Очевидно, что диэтилфталат в таком количестве не оказывает острого токсического действия. Представляется маловероятным, что в таком количестве он в состоянии модифицировать острое токсическое действие этилового спирта.

Таким образом, образцы нелегальной водки №1–6 можно отнести к категории истинных суррогатов алкоголя. Острая токсичность исследованных образцов нелегальной водки, по всей вероятности, соответствует острой токсичности водки, произведенной легально и отвечающей требованиям ГОСТа и СанПиН. Исключение составляют 2 образца, содержание этанола в которых превышает 80% об. Их острая токсичность будет определяться именно этим фактором. В связи с этим, представляется маловероятным, что главная причина исключительно высокого уровня острой алкогольной смертности в Республике Тыва заключается в том, что часть населения эпизодически употребляет нелегально изготовленные алкогольные суррогаты.

Закключение

Изымаемые из нелегального оборота алкогольные напитки в подавляющем большинстве случаев изготовлены из пищевого спирта и по химическому составу не отличаются или мало отличаются от образцов легальной алкогольной продукции. Результаты судебно-химического исследования случаев смертельного алкогольного отравления указывают на то, что причина таких отравлений (за редким исключением) — употребление больших объемов водки или спирта, отвечающих требованиям ГОСТа, которые предъявляются к пищевому спирту.

Исследование образцов синтетического технического спирта (сырец) не выявило среди характерных для него примесных компонентов таких, которые могли бы придать ему заметные токсические свойства. Спирт сырец из пищевого сырья по химическому составу мало отличается от промышленных образцов алкогольных напитков, производимых методом дистилляции. Использование таких спиртов для изготовления алкогольных суррогатов затруднено из-за крайне низких органолептических свойств этих жидкостей. Химический состав ректифицированного (очищенного) синтетического спирта свидетельствует об отсутствии в его составе примесей, которые могли бы негативно образом повлиять на его токсические свойства.

Этиловый спирт, денатурированный с использованием наиболее широко применяемого соединения (диэтилфталата), и напитки на его основе по показателям острой токсичности не отличаются от таковых без денатурирующей добавки.

Алкогольные напитки домашней выгонки (самогон) по химическому составу и токсическим свойствам не отличаются или мало отличаются от алкогольных напитков, произведенных методом дистилляции и потому не могут служить значимой причиной высокого уровня отравлений алкоголем.

Некачественные или низкокачественные образцы водки, представляющие собой легальную алкогольную продукцию, изымаемую из оборота по причине несоответствия ГОСТу (повышенное на 10–50% содержание типичных микропримесей), также не могут служить значимой причиной высокого уровня алкогольных отравлений. Содержание так называемых токсичных микропримесей в указанных образцах на 1–3 порядка ниже, чем в алкогольных напитках, произведенных методом дистилляции (виски, коньяк, текила, граппа и др.).

Таким образом, результаты химических и токсикологических исследований опровергают сложившееся в последние годы представление об исключительно важной роли алкогольных фальсификатов и суррогатов в генезе аномально высокой острой алкогольной смертности в Российской Федерации.

Высокая алкогольная смертность обусловлена отравлением (передозировкой) этиловым спиртом. Причины избыточного потребления алкоголя следует искать среди социально-экономических и психологических факторов.

Миф об исключительной патогенной роли неподакцизной алкогольной продукции, по-видимому, используется в качестве социально значимого аргумента в конкурентной борьбе за рынок сбыта алкогольной продукции и призван обосновать усилия, направленные на сокращение теневого оборота алкоголя.

Список литературы

1. Автоматическая распределенная информационно-поисковая система (АРИПС) «Опасные вещества», Рег. №: ВТ 001674 (диэтилфталат).
2. Вязьмина Н.А., Савчук С.А. Исследование примесного состава этилового спирта и продуктов его ректификации// Партнеры и Конкуренты. — 2002. — №2. — С. 30–40.
3. Гадалина И.Д., Рязанова Р.А., Малышева М.В., Павленко С.М. Экспериментальное исследование токсичности гидролизных спиртов// Гигиена и санитария. — 1986. — № 7. — С. 32–34.
4. ГОСТ Р 51698-2000 «Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс метод определения содержания токсичных микропримесей».
5. ГОСТ Р 51786-2001 «Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности».
6. Вязьмина Н.А., Савчук С.А. Идентификация примесей этанола с использованием хроматографических колонок различного типа// Партнеры и Конкуренты. — 2005. — №7. — С. 32–38; №8. — С. 22–27.
7. Нужный В.П. Анализ роли некачественных, фальсифицированных и суррогатных алкогольных напитков в формировании феномена высокой алкогольной смертности в Российской Федерации// Новости науки и техн. Сер. Медицина. — Вып. Алкогольная болезнь/ ВИНТИ. — 2004. — № 5. — С. 1–18; № 6. — С. 1–15.
8. Нужный В.П., Савчук С.А. Алкогольная смертность и токсичность алкогольных напитков// Партнеры и конкуренты. — 2005. — № 5. — С. 18–26; № 6. — С. 27–35; № 7. — С. 24–31; № 8. — С. 15–21.
9. Нужный В.П., Савчук С.А., Демешина И.В., Забирова И.Г., Листвина В.П., Самойлик Д.В., Суркова Л.А., Тезиков Е.Б. Состав и токсичность самогонов из сахара и меда// Реф. сб. ВИНТИ: Новости науки и техники. — Сер. Медицина. — Вып. Алкогольная болезнь. — М., 1999. — № 6. — С. 1–10.
10. Нужный В.П., Савчук С.А., Каюмов Р.И. Химико-токсикологическое исследование крепких алкогольных напитков домашнего изготовления (самогон) из разных регионов России// Наркология. — 2002. — № 5. — С. 43–48.
11. Нужный В.П., Савчук С.А., Тюрин И.А., Белов С.К. Проблема денатурирующих добавок к этиловому спирту в связи с исследованием образцов нелегальной алкогольной продукции// Токсикол. Вестник. — 2004. — № 3. — С. 7–13.
12. Румянцев Л.А. и соавт. Токсиколого-гигиенические исследования спиртов, производимых гидролизными заводами// Гигиена и санитария. — 1999. — № 1. — С. 46–48.
13. Савчук С.А. и др. Газохроматографическое и хромато-масс-спектрометрическое определение гликолей в питьевой воде и спиртных напитках// Журнал аналитической химии. — 1999. — №8. — С. 131–139.
14. Савчук С.А. и др. Применение хроматографии и спектрометрии для идентификации подлинности спиртных напитков// Журнал аналитической химии. — 2001. — Т. 56, №3. — С. 246–264.
15. Савчук С.А. К вопросу об идентификации природы этилового спирта// Партнеры и Конкуренты. — 2005. — №1. — С. 32–38; №3. — С. 30–34.
16. Савчук С.А., Вязьмина Н.А. Применение методов газовой хроматографии для идентификации происхождения спирта// Журнал аналитической химии. — 2002. — Т. 587, №8. — С. 813–819.
17. Савчук С.А., Колесов Г.М. Хроматографические методы в контроле качества коньяков и коньячных спиртов// Журнал аналитической химии. — 2005. — Т. 60, №8. — С. 848–868.
18. Харченко В.И. и соавт. Острая интоксикация этиловым спиртом, а не его суррогатами — основная причина смертельных отравлений алкоголем в России// Наркология. — 2005. — №9. — С. 60–68; №10. — С. 50–59.
19. Шатиришвили И.Ш. Хроматография в энологии. — Тбилиси: Ганатлеба, 1988. — 86 с.
20. German Chemical Society (1994). Diethyl phthalate. BUA Report 104.