

УДК 663.252

РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИЧЕСКИХ ПОЛОЖЕНИЙ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ ВИНОДЕЛЬЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

Гугучкина Т.И., д-р с.-х. наук, Оселедцева И.В., канд. техн. наук,
Антоненко М.В., канд. техн. наук, Шелудько О.Н., канд. техн. наук,
Прах А.В., канд. с.-х. наук, Марковский М.Г., канд. техн. наук, Абакумова А.А.

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства» (Краснодар)

Реферат. В научном центре виноделия в период с 2014-2016 гг. были разработаны и внедрены в производство современные методики оценки качества алкоголя. Результаты проведенных исследований положены в основу разработки эффективной системы контроля качества и безопасности винодельческой продукции.

Ключевые слова: вина белые и красные, коньячные спирты и коньяки, подлинность винодельческой продукции, антибиотики, потребительская безопасность, электрохимические методы

Summary. The modern methods of evaluating the quality of alcohol were developed and implemented in the production. The research results are the basis for developing an effective system of quality control and safety of wine products.

Key words: red and white wine, cognac spirits and cognacs, the authenticity of the wine production, antibiotics, consumer safety, electrochemical methods

Введение. Обеспечение безопасности и качества пищевой продукции, в том числе винодельческой, является одной из важнейших и актуальных стратегических задач России. Отсутствие в нормативной и законодательной базе надежных и достоверных данных по выявлению некачественных вин (коньяков) приводит к увеличению объемов фальсифицированной винопродукции на российском рынке [1-3].

Частой причиной фальсификации винодельческой продукции является использование недоброкачественного сырья, запрещенных к применению добавок или нарушение установленных технологических операций [4]. Например, полная или частичная замена винограда на другие виды сырья, использование отходов винодельческого производства, добавление воды при производстве столовых вин и российского коньяка являются нарушением установленных правил производства.

В течение последних десятилетий также резко возросло использование различных консервантов в пищевой промышленности, в том числе антибиотиков. Появляются реальные факты обнаружения антибиотиков в образцах, в которых их использование в настоящее время ограничено или запрещено [5].

Среди ряда факторов, обуславливающих данное положение дел, следует выделить отсутствие доступных современных инструментальных методов, позволяющих в дополнение к действующим нормируемым показателям установить критерии подлинности и безопасности винодельческой продукции [6, 7]. Поэтому проблема оценки качества, безопасности и установления подлинности винодельческой продукции имеет важное государственное значение и требует совершенствования подходов к контролю качества винодельческой продукции [8, 9].

Новизна исследований состоит в отсутствии эффективной системы контроля качества и безопасности винодельческой продукции, обеспечивающей распознавание качества по системе специфических критериев и основывающейся на комплексном использовании разработанных приборно-инструментальных методов определения токсичных веществ на базе использования капиллярного электрофореза (КЭ), хромато-масс-спектрометрии (ХМС), газожидкостной хроматографии (ГЖХ), электрохимического титрования и др.

Цель исследований заключалась в разработке методологических основ по обеспечению и сохранению качества и потребительской безопасности винодельческой продукции, коньячных спиртов, коньяков и дистиллятов растительного происхождения, выявлению консервантов микробиальной природы с помощью современных инструментально-аналитических методов исследований.

Объекты и методы исследований. Исследования выполнялись на базе научного центра «Виноделие» и центра коллективного пользования «Приборно-аналитический» ФГБНУ СКЗНИИСиВ с использованием общепринятых и действующих на территории РФ стандартов и современных инструментальных методов исследований.

Объектами наших исследований являлись российские бренди; молодые и выдержанные дистилляты из столового вина (до 40 лет выдержки), используемые для производства бренди, выработанные по полному технологическому циклу в разных агроэкологических зонах стран СНГ и Европейского Союза; столовые (коньячные) виноматериалы и молодые бренди, дистилляты, выработанные в условиях микровиноделия СКЗНИИСиВ; столовые вина, выработанные предприятиями Краснодарского края, Ростовской области, и импортные; белые и красные технические сорта винограда; модельные растворы и растворы органических кислот.

Обсуждение результатов. При формировании контролируемых показателей качества важной составляющей является определение параметров контроля по выбранным критериям. Данные, полученные нами в результате проведенных комплексных исследований, были обобщены, систематизированы и явились основой для формирования перечня контролируемых показателей.

По вопросу разработки системы контроля качества коньяков и коньячных дистиллятов и метода установления происхождения сельскохозяйственных дистиллятов выявлено, что существующие физико-химические и органолептические показатели коньячной продукции, установленные в нормативной документации, не могут в полной мере быть использованы в качестве критериев идентификации. Требуется расширение перечня контролируемых показателей качества, установленных на основе глубоких исследований, учитывающих различные агротехнические и технологические факторы.

К важным факторам, определяющим типичность всех спиртных напитков, относится процесс перегонки (дистилляции). При перегонке происходит разделение смесей, состоящих из летучих компонентов, состав которых преимущественно формируется при брожении суслу. К таким соединениям относят *n*-пропанол, изобутиловый и изоамиловый спирты, метанол, 1-бутанол, 2-бутанол, 1-пентанол, гексанол, летучие кислоты, альдегиды и кетоны, летучие эфиры.

Наиболее характерными для дистиллятов как из плодово-ягодного, так и из зернового сырья, являются спирты: 1-бутанол, 2-бутанол, 1-гексанол, 2-фенилэтанол, 1-пентанол (табл. 1). Экспериментально установлено, что массовая концентрация указанных компонентов в дистиллятах из зерна существенно ниже, чем в дистиллятах из растительного плодового сырья. Так, 2-бутанол в дистилляте из зернового сырья (пшеница, кукуруза) идентифицирован на уровне не $> 2 \text{ мг/дм}^3$, тогда как в виноградном дистилляте его концентрация может достигать $10,0 \text{ мг/дм}^3$. В качестве расчетного критерия предложен пока-

затель, основанный на оценке отношения концентраций 1-пропанол/метанол, которое варьируется в зависимости от вида используемого сырья. Для дистиллятов из плодового сырья это отношение составило 0,3 и менее, тогда как в дистиллятах из зернового сырья значения отношения 1-пропанол/метанол идентифицированы на уровне 5,0 и выше. Комплексная оценка дистиллятов по перечню предлагаемых показателей позволит выявлять образцы, выработанные с нарушением требований технологии.

Таблица 1 – Диапазоны варьирования значений показателей состава дистиллятов в зависимости от природы происхождения используемого сырья

Показатель	Характерные признаки	
	Дистилляты из плодово-ягодного сырья	Дистилляты из зернового сырья
Массовая концентрация, мг/дм ³		
1-Бутанол	10,0-30,0	Не более 15,0
2-Бутанол	Не более 10,0	Не более 2,0
1-Гексанол	10,0-80,0	Не более 10,0
2-Фенилэтанол	Менее 0,1-150,0	Не более 50,0
1-Пентанол	1,0-5,0	Не более 2,5
1-Пропанол/ Метанол	0,3-3,0 – дистилляты из столового вина 0,1-0,3 – дистилляты из виноградной выжимки 0,2 и менее – дистилляты из столовых плодовых (яблочных) виноматериалов	Не менее 5,0

Предлагаемый метод установления природы происхождения сельскохозяйственных дистиллятов, основанный на расширении перечня специальных критериев, может быть использован для контроля качества дистиллятов. Метод установления природы происхождения сельскохозяйственных дистиллятов обязательно должен включать базу данных по составу продукции, комплекс показателей контроля, методику определения компонентов состава и алгоритм оценки. По результатам проведенных исследований разработан СТО 00668034-080-2016 «Дистилляты сельскохозяйственного происхождения. Газохроматографический метод определения природы».

В СКЗНИИСиВ предложена трехуровневая система оценки качества коньячной продукции, которая представляет собой совокупность используемых нормативных и разработанных авторских методик.

Первый уровень – этап определения показателей безопасности продукции, нормируемых ТР ТС 021; второй уровень – оценка соответствия продукции по действующим ГОСТам; третий уровень – определение подлинности и выявление признаков фальсификации с использованием разработанных в СКЗНИИСиВ методик.

Проведение исследований по усовершенствованной методике осуществляется следующим образом.

На первом этапе проводятся испытания на соответствие исследуемого образца коньячной продукции требованиям, установленным нормативной документацией (НД). В случае положительных результатов образец направляется на исследование органолептических свойств.

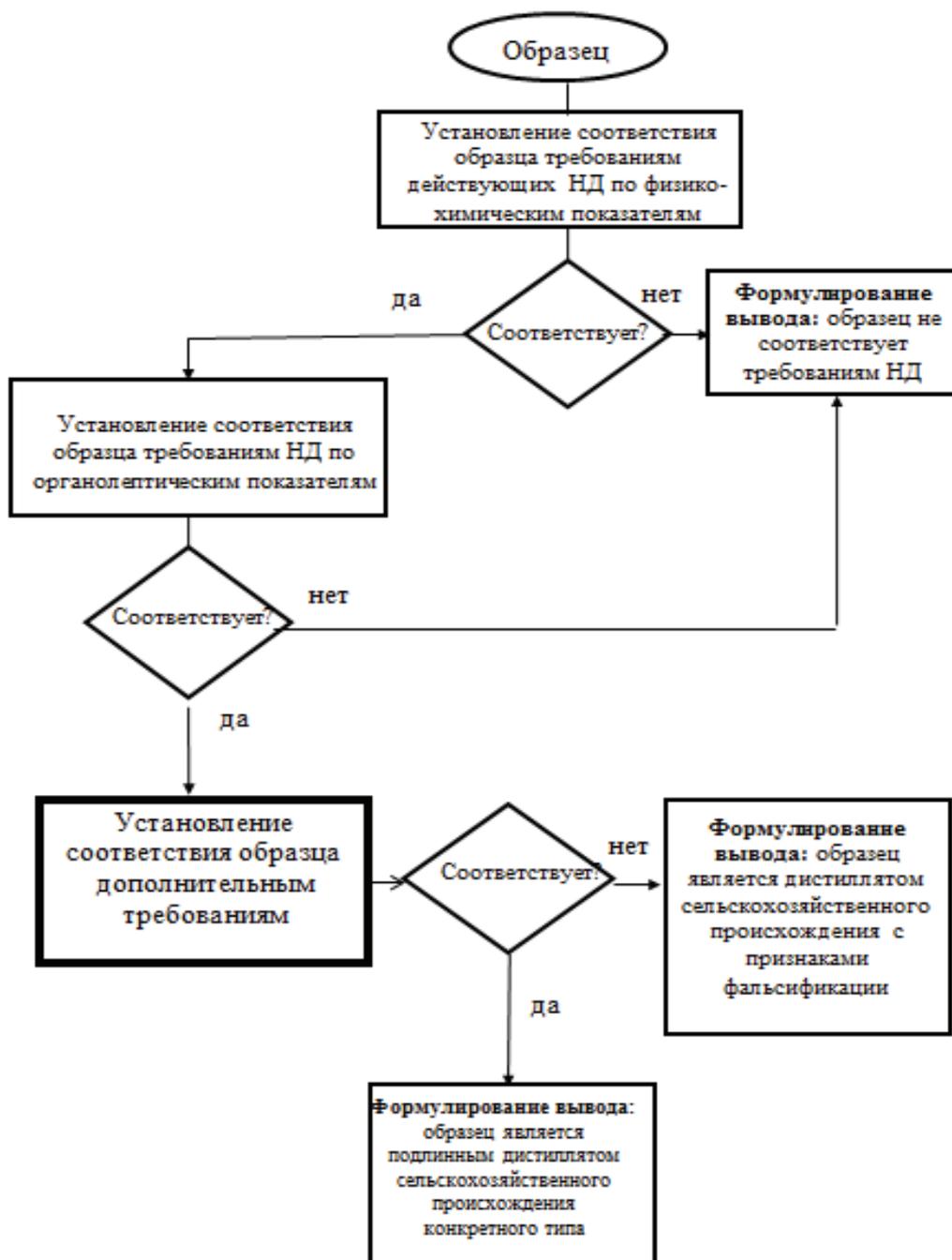


Рис. 1. Алгоритм установления природы происхождения сельскохозяйственного дистиллята

Второй этап осуществляется с привлечением экспертов-дегустаторов по ГОСТ 32051-2013 «Продукция винодельческая. Методы органолептического анализа» на соответствие требованиям, установленным в НД (внешний вид, цвет, аромат (букет), вкус). В случае сомнения эксперта относительно уровня качества образца коньячной продукции назначаются дополнительные лабораторные испытания.

На третьем этапе образец проходит дополнительные исследования в целях установления природы его происхождения. По результатам оформляется протокол испытаний по

ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий» или заключение. Алгоритм установления природы происхождения сельскохозяйственного дистиллята представлена рис. 1.

В целях контроля содержания антибиотиков микробиального происхождения в винодельческой продукции в научном центре «Виноделие» была проведена работа по разработке эффективной методики определения вышеуказанных компонентов, которая позволит производителям и потребителям быть уверенными в безопасности выпускаемой продукции. Методика выполнения измерений основана на разделении компонентов пробы и количественном определении антибиотика методом КЭ. Детектирование проводили по прямому поглощению при длине волны 303 нм. Пробоподготовка заключалась в фильтрации, разбавлении дистиллированной водой и центрифугировании пробы. Нижняя граница диапазона измерений массовой концентрации натамицина в винах составляла 0,2 мг/дм³. Для уменьшения предела количественного определения натамицина возможно использовать дополнительную подготовку с приемами концентрирования.

Полученные в результате мониторинга экспериментальные данные о присутствии натамицина в импортных виноматериалах, используемых предприятиями России, представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Мониторинг натамицина в импортных виноматериалах

Страна – производитель	Виноматериал	Кол-во исследованных образцов	Массовая концентрация натамицина, мг/дм ³
Аргентина	Столовый белый сухой	12	не обнаружено
	Столовый красный сухой	3	-//-
Испания	Столовый белый сухой	15	-//-
	Столовый красный сухой	8	-//-
Китай	Столовый белый сухой	1	-//-
ЮАР	Столовый белый сухой	10	12,9
	Столовый красный сухой	2	не обнаружено

Примечание: нижний предел количественного определения составляет 0,2 мг/дм³

В эксперименте выявлено наличие натамицина в импортном виноматериале из ЮАР в количестве 12,9 мг/дм³. Правильность идентификации подтверждена повторным анализом натамицина в импортном виноматериале с использованием метода добавок (рис. 2).

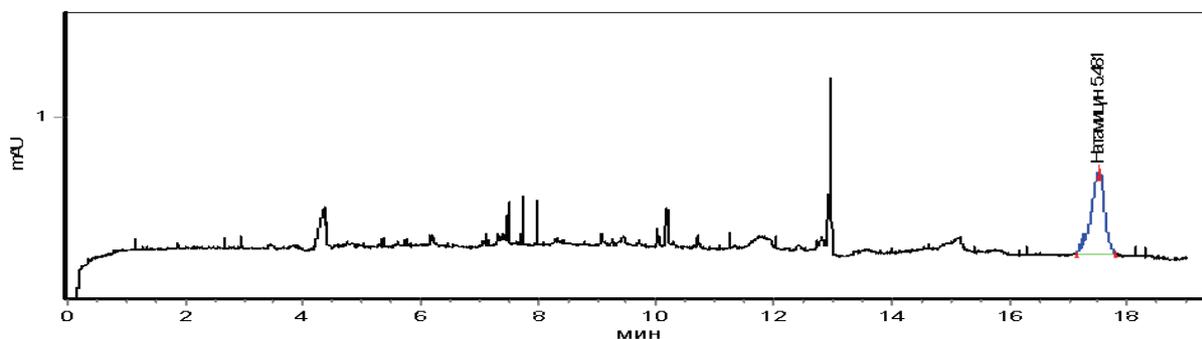


Рис. 2. Электрофореграмма импортного виноматериала с добавкой натамицина (3 мг/дм³) (концентрация показана без учета коэффициента разбавления пробы)

Учитывая, что ранее натамицин обнаруживался в винах, поступающих по импорту в Германию и Канаду, Европейский союз запретил его использование натамицина в виноделии. Однако некоторые зарубежные производители до сих пор применяют натамицин, по-

этому считаем актуальным при производстве винодельческой продукции с использованием импортного сырья осуществлять обязательный контроль его на содержание натамицина. Полученные результаты служат основой для обоснования и разработки технологических приёмов удаления остаточных количеств антибиотиков из виноматериалов и вин.

В случае обнаружения антибиотиков в винодельческой продукции необходимо их удаление для исключения отрицательного влияния на качество вин, а также попадания в пищу потребителям с дальнейшими негативными последствиями для здоровья.

Использование высокоэффективного капиллярного электрофореза в качестве аналитического метода для количественного определения консервантов микробиального происхождения будет способствовать выявлению наличия антибиотиков в винодельческой продукции и обеспечивать ее биобезопасность.

Для выявления критериев качества вин, зависящих от места произрастания винограда, проведен сравнительный анализ кривых титрования образцов столовых сухих красных вин из винограда сортов Мерло и Пино нуар, произрастающих в разных зонах Краснодарского края. Франции (регион Медок) и Германии.

Кривые потенциометрического титрования кулонометрически генерированным основанием получали по разработанной в научном центре «Виноделие» методике с последующей математической обработкой в автоматическом режиме с помощью ПК в пакете «Mathcad-15» и определением критериев, характеризующих кислотный состав анализируемой продукции, таких как:

pH_0 – значение pH в ячейке до начала электролиза; позволяет определить активную кислотность и косвенно определить вкусовые качества вина;

pH_1 – значение pH до начала скачка титрования; очевидно косвенно соответствует оттитровыванию трех протонов у димерных форм двухосновных кислот и одного протона у димеров одноосновных кислот;

pH_2 – значение pH после скачка титрования; соответствует полному оттитровыванию всех протонов, а конечная величина зависит от количественного содержания свободных аминокислот, чем она больше, тем меньше аминокислот в анализируемом материале;

$\Delta pH = (pH_2 - pH_1)$ – интервал скачка титрования; позволяет косвенно определить количество протонов, титруемых на последней стадии;

t_1 , с – время электролиза до скачка титрования; косвенно соответствует времени оттитровывания трех протонов у димерных форм двухосновных кислот и одного протона у димеров одноосновных кислот;

t_2 , с – время, прошедшее до завершения скачка титрования; соответствует полному оттитровыванию всех протонов;

$\Delta t = (t_2 - t_1)$, с – время скачка титрования; косвенно соответствует времени оттитровывания последних протонов;

$c \cdot 10^3$, моль-экв/дм³ – концентрация титруемых кислот в ячейке;

t_k , с – время, прошедшее на титрование, $t_k = (t_1 + t_2)/2$;

$\Delta pH \cdot 10^3 / \Delta t$ – наклон кривой в точке перегиба на скачке титрования; позволяет косвенно определить разнообразие кислот;

ω , (с/с_{общ}) % – процентное содержание титруемых кислот от общей кислотности.

Сравнительный анализ кривых титрования образцов столовых сухих вин из винограда сортов Мерло и Пино нуар, показал, что вид кривых титрования и значение критериев зависят от места произрастания винограда (рис. 3, 4, табл. 3).

Установлено, что комплекс условий – зон (подзон) значительно влияет на вид кривых титрования образцов вин, а следовательно, на накопление массовых концентраций органических кислот, катионов щелочных и щелочноземельных металлов, аминокислот, фенольных веществ в винах.

Чем сильнее отличаются почвенно-климатические условия места произрастания, тем сильнее варьируют критические области на кривых титрования (рис. 3, 4).

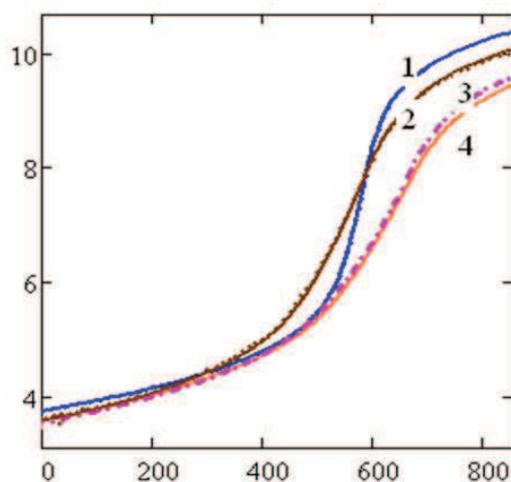


Рис. 3. Влияние места произрастания винограда сорта Мерло на вид кривых титрования вина: 1 – Анапская подзона, 2 – Франция, Медок, 3 – Таманская подзона; 4 – Центральная зона Краснодарского края

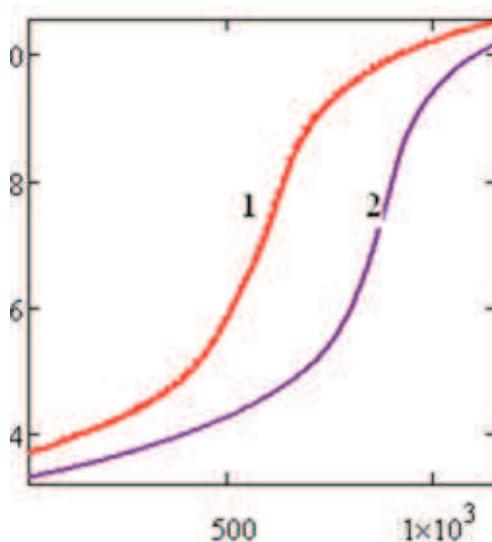


Рис. 4. Влияние места произрастания винограда сорта Пино нуар на вид кривых титрования вина: 1 – Германия, 2 – Таманская подзона Краснодарского края

Таблица 3 – Влияние места произрастания винограда на вид кривых титрования вин. Характерные критерии для сорта Мерло

№	pH_0	pH_1	pH_2	$pH_2 - pH_1$	t_1, c	t_2, c	$(t_2 - t_1), c$	$c \cdot 10^3, \text{ моль/дм}^3$	$c/c_{\text{общ}}, \%$
1	3,63	4,93	9,06	4,14	498	753	255	1,55	71,4
2	3,45	5,07	9,42	4,35	553	720	167	1,33	81,6
3	3,34	5,14	9,42	4,35	764	968	204	1,97	81,2
4	3,34	5,15	9,42	4,27	764	970	206	1,97	81,3

Примечание: 1 – Анапская подзона, 2 – Франция, Медок, 3 – Таманская подзона, 4 – Центральная зона

Близкие места произрастания винограда, в пределах одной подзоны (ОАО АПФ «Фанагория» и ООО «Кубань-вино»), оказывают незначительное влияние на варьирование кислотно-катионного состава, аминокислот и фенольных соединений в винах (табл. 4, рис. 5).

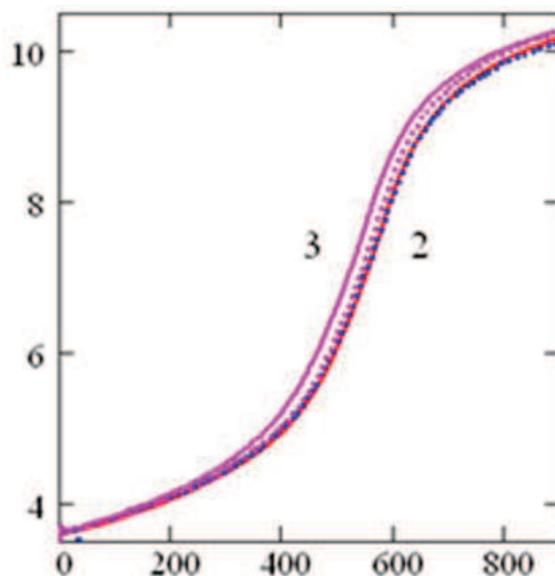


Рис. 5. Влияние микрозоны на вид кривых титрования вина:
2 – ОАО АПФ «Фанагория», 3 – ООО «Кубань-вино»

Из рис. 5 видно, что кривая 2 (ОАО АПФ «Фанагория») имеет близкие значения с кривой 3 (ООО «Кубань-вино»), одинаковое начальное значение рН ~ 3,3 и незначительное различие рН в точке конца титрования и одинаково растянутую область скачка титрования. Небольшие отличия в накоплении аминокислот, титруемых кислот и фенольных веществ (преимущественно антоцианов) свидетельствует о близком расположении регионов с похожей агротехникой ведения культуры винограда и одинаковой технологией его переработки.

Таблица 4 – Влияние микрозоны (хозяйства) на вид кривых титрования вина. Характерные критерии для сорта Мерло

№	$\Delta t, c$	$c, \text{ моль/дм}^3$	pH_0	pH_1	$T.к., \text{ г/дм}^3$	$c/c_{общ}, \%$
2	207	1,08	3,65	4,95	5,3	82,5
3	206	1,23	3,59	5,15	5,3	81,8

Примечание: № 2 – ОАО АФ «Фанагория», 3 – ОАО «Кубань-вино»

Выводы. Таким образом, по результатам исследований разработана система оценки качества коньячных дистиллятов и дистиллятов из растениеводческого сырья, представленная в виде трехуровневой процедуры контроля и базирующаяся на исследованиях показателей качества, установленных в действующих нормативных документах, а также в стандартизованных и авторских методиках. Разработан метод установления природы происхождения сельскохозяйственных (зерновых) дистиллятов и их отличия от коньячных, выявлен и предложен алгоритм их оценки.

Подобраны оптимальные параметры и режимы алгоритма контроля консервантов микробиального происхождения путем проведения мониторинга и идентификации остаточных количеств натамицина в импортных виноматериалах.

Установлено, как влияет место произрастания винограда на вид кривых титрования вина. Отмечено, что чем сильнее различаются почвенно-климатические условия места произрастания, тем значительнее отличаются критические области на кривых титрования, что связано с содержанием кислот и их солей, фенольных соединений и аминокислот. Близкими по органолептической оценке являются образцы вин с похожими кривыми титрования, что позволило установить эталонную кривую, характерную для высококачественных вин.

Литература

1. Оселедцева, И.В. Обоснование параметров контроля качества коньячной продукции на основе анализа состава средних эфиров / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина // Плодоводство и виноградарство Юга России [Электронный ресурс]. – Краснодар: СКЗНИИСиВ, 2016. – № 38(02). – С. 1-19. – Режим доступа: <http://journal.kubansad.ru/pdf/16/02/08.pdf>.
2. Оселедцева, И.В. Обоснование применения расчетного показателя на основе соотношения метанола и 1-пропанола при идентификации бренди дистиллятов / И.В. Оселедцева, Л.С. Кирпичева // Вестник АПК Ставрополя. – 2016. – № 2(22). – С. 28-34.
3. Оселедцева, И.В. Обоснование расчетных показателей качества выдержанных коньячных дистиллятов на основе анализа экстрагируемых веществ / И.В. Оселедцева, Н.М. Агеева // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2016. – №1. – С. 120-123.
4. Ширшова, А.А. Химический состав виноградных вин в зависимости от места произрастания винограда / А.А. Ширшова, Н.М. Агеева, Т.И. Гугучкина // Плодоводство и виноградарство Юга России [Электронный ресурс]. - Краснодар: СКЗНИИСиВ, 2015. – № 32 (02). – С. 1-8. – Режим доступа: <http://journal.kubansad.ru/pdf/15/02/10.pdf>.
5. Абакумова, А.А. Разработка эффективного метода определения антибиотиков в вине / А.А. Абакумова, М.В. Антоненко, Т.И. Гугучкина // Развитие современной науки: теоретические и прикладные аспекты: сб. статей. – Пермь, 2016. – Вып. 3. – Ч. 1. – С. 186-189.
6. Шелудько, О.Н. Математические модели описания протолитических равновесий в водных растворах винной кислоты в присутствии сильных электролитов / О.Н.Шелудько, Н.К. Стрижов // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – №1. – 2016. – С. 103-106.
7. Шелудько, О.Н. Влияние сорта винограда и особенностей технологии производства вина на кривые титрования образцов виноматериала / О.Н. Шелудько, Т.И. Гугучкина, Н.К. Стрижов // Плодоводство и виноградарство Юга России [Электронный ресурс]. – Краснодар: СКЗНИИСиВ, 2016. – № 38(02). – С. 1-11. – Режим доступа: <http://journal.kubansad.ru/pdf/16/02/07.pdf>.
8. Шелудько, О.Н. Оптимизация потенциометрического титрования кислот электрохимически генерированным основанием / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Т.В. Гузик // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. – 2012. – № 1. – С. 64-68.
9. Шелудько, О.Н. Кулонометрическое титрование в виноделии. Определение титруемой кислотности. Влияние сорта винограда на кривые винограда. / О.Н. Шелудько, Т.И. Гугучкина, Н.К. Стрижов, Т.И. Брагина // Виноделие и виноградарство. – 2009. – № 3. – С. 19-21.