

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ВИНОДЕЛЬЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

Ю.Ф. Якуба, М. С. Ложникова

*Государственное научное учреждение Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства
350901, г. Краснодар, ул. 40-лет Победы, 39
globa2001@mail.ru*

Поступила в редакцию 20 июня 2011 г.

Испытания, регламентированные действующими ГОСТ Р для виноградных вин и коньяков, недостаточно эффективны для оценки уровня их фальсификации. В связи с этим обсуждены требования недавно введенных в действие ГОСТ Р по органолептической оценке винодельческой продукции и контролю качественных показателей вина. Уделено внимание развитию методик анализа вина, в которых используется капиллярный электрофорез. Обсуждена возможность применения газохроматографического метода контроля наличия ароматизаторов в винах.

Ключевые слова: капиллярный электрофорез, газовая хроматография, ароматизаторы, вино.

Якуба Юрий Федорович, канд. техн. наук, доцент, заведующий проблемно-исследовательской лабораторией Государственного научного учреждения Северо-Кавказского зонального научно-исследовательского института садоводства и виноградарства Россельхозакадемии.

Область научных интересов автора: высокоэффективный капиллярный электрофорез, капиллярная газовая хроматография, аналитическая химия, химия пищевых производств, технология виноделия и ликеро-водочных изделий.

Автор 211 публикаций.

Ложникова Марина Сергеевна, аспирант Государственного научного учреждения Северо-Кавказского зонального научно-исследовательского института садоводства и виноградарства Россельхозакадемии.

Область научных интересов: высокоэффективный капиллярный электрофорез, капиллярная газовая хроматография и масс-спектрометрия.

Автор 4 публикаций.

Внедрение ускоренных технологий, различных пищевых добавок и наполнителей (красителей, ароматизаторов, стабилизаторов цвета и вкуса), недостаточное развитие в РФ собственной сырьевой базы и практически неконтролируемый состав применяемых вспомогательных материалов вызывают определенные проблемы качества и натуральности винодельческой продукции [1]. В итоге производятся вина невысокого качества, которые, обладая неудовлетворительной вкусовой характеристикой, могут стать причиной отравлений из-за наличия химических соединений, обладающих собственной токсичностью или же компонентами, усиливающими токсическое действие этилового спирта. Аналогичные проблемы, характерные и для коньячных виноматериалов, в основном обусловлены недостатком сырья [2].

В странах Евросоюза действует нормативно-техническая и информационно-документальная база, направленная на борьбу с некаче-

ственной и фальсифицированной продукцией. Для установления соответствия реализуемой винопродукции требуемому качеству используется комплекс или совокупность критериев, включающий контроль традиционных и специальных (содержание сахарозы, глюкозы, фруктозы, катионов металлов, анионов, глицерина, зольности, щелочности золы) показателей. Данные критерии оценки качества не востребованы в отечественной технологии. Но с помощью перечисленных критериев становится вполне реальной возможность установления качества и натуральности продукции, которая требует методического обоснования, систематизации, модификации и разработки новых решений существующих проблем.

В данной ситуации достаточно сложно рекомендовать какой-либо один надежный способ установления факта низкого качества или фальсификации винопродукции. Несмотря на введение в действие ГОСТ Р 52813-2007, регла-

ментирующего проведение органолептической оценки, включающей определение внешнего вида (прозрачность, наличие осадка), цвета, аромата и вкуса посредством органов чувств человека, тем не менее до 50 % проверяемой алкогольной продукции бракуется из-за ее несоответствия нормативным требованиям, в том числе по органолептической оценке [3]. Имеются многочисленные случаи продажи и потребления фальсифицированной и низкокачественной винодельческой продукции, нанесшей вред здоровью потребителя.

Ввиду этого, в РФ происходит планомерное совершенствование нормативной базы и развитие аналитического контроля винопродукции, предназначенное ограничить фальсификацию и нарушения технологии. Следует отметить возрастающее значение нормативных документов, в которых для контроля качественных показателей винодельческой продукции и вспомогательных материалов в качестве востребованных приемов анализа используется метод капиллярного электрофореза [4, 5]. Одновременно нужно сказать и о расширении перечня традиционно контролируемых параметров.

Поэтому, наряду с контролем лимонной кислоты, содержание которой регламентируется, производственные и контролирующие организации заинтересованы в установлении массовых концентраций и остальных ведущих органических кислот винодельческой продукции – винной, яблочной, янтарной и молочной, свидетельствующих о виноградном происхождении вина [6]. С учетом изложенного и имеющейся информации [7, 8] для измерения массовой концентрации винной, яблочной, янтарной, лимонной и молочной кислот ГНУ СКЗНИИ Садоводства и Виноградарства разработан ГОСТ Р 52841-2007 регламентирующий применение метода капиллярного электрофореза и датой введения 1.01.2009 г. [9]. Для реализации измерения предусматривается разбавление пробы вина в 20-50 раз дистиллированной водой, фильтрование и центрифугирование; время анализа не превышает 15 мин, в случае затрудненной идентификации компонентов применяют метод добавок. Методика анализа, согласно ГОСТ Р 52841-2007, отработана на серийных отечественных приборах капиллярного электрофореза «Капель», оборудованных фотометрическим детектором.

Нерегламентированное использование красителей в технологии вина послужило причиной разработки и введения в действие с 1.01.2010 г. ГОСТ Р 53154-2008 «Вина и вино-материалы. Определение синтетических красителей методом капиллярного электрофореза» [10]. Для корректировки или фальсификации цвета вина могут быть использованы красные

или желтые красители. В связи с этим ГОСТ Р 53154-2008 предусматривает определение в диапазоне концентраций 2-200 мг/дм³ следующих красителей: тартразин, желтый «солнечный закат», кармуазин, амарант, понсо 4R, красный 2G и красный очаровательный AC. Разделение компонентов рекомендовано проводить на приборе с фотометрическим детектором, оснащенным кварцевым капилляром эффективной длиной 0.5 м и внутренним диаметром 75 мкм), при напряжении 25 кВ. Для реализации измерения пробу вина разбавляют в 10-50 раз дистиллированной водой, центрифугируют; время анализа не превышает 12 мин. Для разделения компонентов применен ведущий электролит из 50 мМ/дм³ лимонной кислоты, 50 мМ/дм³ тетраметилэтилендиамина, 50 мМ/дм³ трилона Б и ацетонитрила, смешанных в объемных соотношениях 4:3:1:1.

Группой компаний «Люмэкс» разработан ГОСТ Р 53193-2008 «Напитки алкогольные и безалкогольные. Определение кофеина, аскорбиновой кислоты, консервантов и подсластителей методом капиллярного электрофореза», дата введения 1.01.2010г [11]. При реализации определения предусматривается разбавление анализируемой пробы дистиллированной водой в 2-5 раз, при этом диапазон измеряемых значений массовых концентраций составляет 10-1000 мг/дм³, время анализа – 15 мин. Доверительные границы допускаемой относительной погрешности для кофеина и сахарината натрия равны 12 %, аскорбиновой, бензойной кислот и ацесульфама К – 20 %, сорбиновой кислоты – 28 %.

Для контроля показателей качества воды и водочной продукции ГНУ ВНИИ Пищевой Биотехнологии разработан и принят ГОСТ Р 52930-2008 «Водки, водки особые и вода для их приготовления. Определение массовой концентрации катионов, аминов, анионов неорганических и органических кислот методом капиллярного электрофореза» [12]. Разделение компонентов рекомендовано проводить на приборе, оснащенном капилляром длиной не более 1.5 м, внутренним диаметром 50 мкм и кондуктометрическим детектором. Диапазоны измеряемых массовых концентраций катионов, аминов, анионов неорганических и органических кислот в водке и воде составляют 0.5-20 мг/дм³; марганца – 0.1-20 мг/дм³; фторидов – 0.5-10 мг/дм³. Время анализа 25 мин. Однако, если проба содержит доли процента лимонной кислоты, натрия, калия, лактатов или других ингредиентов, то, ввиду большой степени разбавления пробы напитка, определение большинства ионов будет весьма затруднено.

Фирмой «Люмэкс» в 1999 г. была утверждена в УНИИМ методика анализа катионов щелочных и щелочноземельных металлов в при-

родных и сточных водах на приборах серии «Капель», оснащенных кварцевым капилляром эффективной длиной 0.5 м и внутренним диаметром 75 мкм. В последующие несколько лет научным центром виноделия ГНУ СКЗНИИСиВ были выполнены исследования по набору статистических данных и модификации методики для определения массовой концентрации катионов щелочных и щелочноземельных металлов в винодельческой продукции [13]. На заключительном этапе (2009-2010 гг.), в результате параллельного тестирования методики на нескольких приборах серии «Капель» в ГНУ СКЗНИИСиВ и в ГНУ ВНИИВП и БП (г. Москва) на системе капиллярного электрофореза «Agilent Technologies» были получены положительные результаты, которые послужили основой для последующей метрологической аттестации методики анализа.

Не менее важное значение имеют методики капиллярного электрофореза для исследований качественных показателей коньячных спиртов и коньяков [14]. Ввиду того, что во время выдержки коньячного спирта образуются альдегиды (ванилин, кониферилловый, синаповый, сиреневый) и ряд кислот ароматического ряда, то судить о возрасте готового напитка, при условии соблюдения регламента технологии, можно по массовым концентрациям этих веществ. Для определения массовых концентраций ароматических альдегидов и кислот в коньячных спиртах и коньяках предложена электрофоретическая методика [15], а для контроля возможного маркера возраста – галловой кислоты – методика [16] с диапазоном определения 1-100 мг/дм³. Методика [14] разработана для определения массовой концентрации ароматических альдегидов в диапазоне 0.05-10 мг/дм³ и сахарного колера 0.1-5 г/дм³, используемого в технологии коньяков. В приведенных методиках перед выполнением определения предусматривается разбавление пробы коньяка или коньячного спирта в несколько раз дистиллированной водой, время анализа не превышает 20 мин.

Следует отметить значение методов газовой хроматографии для изучения летучих компонентов винодельческой продукции, характеризующих ее качество и безопасность [17]. В отношении развития аналитического контроля наличия ароматизаторов в винодельческой продукции известно, что исследования (газохроматографические) направлены на обнаружение вещества, являющегося растворителем ароматических компонентов. В качестве растворителей ароматизаторов винодельческой продукции обычно используется 1,2-пропиленгликоль и триацетин (эфир глицерина и уксусной кислоты), гораздо реже – этиловый спирт. Проведенные исследования свидетельствуют, что в нату-

ральных плодовых виноматериалах (из яблок, вишни, груши и т.д.) и виноградных из гибридных сортов содержание 1,2-пропиленгликоля может достигать концентрации десятков мг/дм³. В отношении триацетина также следует отметить возможность его обнаружения в винодельческой продукции, ввиду того, что виноградные вина и коньяки содержат в достаточных количествах и уксусную кислоту, и глицерин – вещества, образующие триацетин. Таким образом, трактовка полученных результатов установления факта внесения ароматизатора по содержанию триацетина – «обнаружено» или «не обнаружено» не допустима, особенно если учесть тот факт, что вопрос методически глубоко не проработан. Видимо, о внесении ароматизатора, растворенного в триацетине может свидетельствовать содержание последнего не менее 30-50 мг/дм³ продукции.

Выводы

Аналитическая информация состава винодельческой продукции, полученная с помощью новых и разрабатываемых ГОСТ Р на основе капиллярного электрофореза и газовой хроматографии, уже сейчас имеет важное прикладное значение и позволяет решать многие вопросы, связанные с качеством и безопасностью винодельческой продукции и востребована на рынке. Дальнейшее совершенствование аналитического контроля позволит повысить конкурентоспособность продукции отечественных предприятий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агеева Н.М., Гугучкина Т.И. Идентификация и экспертиза виноградных вин и коньяков. Краснодар: АФ «Центральная», 2008. 174 с.
2. Агеева Н.М., Аванесьянц Р.В. Биохимические особенности производства коньячных виноматериалов. Краснодар: ООО «Просвещение-Юг», 2011. 135 с.
3. ГОСТ Р 52813-2007. Продукция винодельческая. Методы органолептического анализа. М., 2008. 13 с.
4. Беленький Б.Г. Высокоэффективный капиллярный электрофорез. СПб.: Наука, 2009. 320 с.
5. Руководство по капиллярному электрофорезу. М.: ЦНИИТЭИ Тракторсельмаш, 1996. 231 с.
6. Шольц Е.П., Пономарев С.В. Технология переработки винограда. М.: Агропромиздат, 1990. 447 с.
7. Mallet S., Arellano M., Boulet J.C., Couderc F. Determination of tartaric acid in solid wine residues by capillary electrophoresis and indirect UV detection // J. Chromatogr. A. 1999. V. 853. P. 181-184.
8. Kandl T., Kupina S. An improved capillary electrophoresis procedure for the determination of organic

acids in grape juice and wine // Amer. J. Enol. And Vitic. 1999. V.50, № 2. P. 155-161.

9. ГОСТ Р 52841-2007. Продукция винодельческая. Определение органических кислот методом капиллярного электрофореза. М., 2008. 7 с.

10. ГОСТ Р 53154-2008. Вина и виноматериалы. Определение синтетических красителей методом капиллярного электрофореза. М., 2009. 11 с.

11. ГОСТ Р 53193-2008. Напитки алкогольные и безалкогольные. Определение кофеина, аскорбиновой кислоты, консервантов и подсластителей методом капиллярного электрофореза. М., 2010. 11 с.

12. ГОСТ Р 52930-2008. Водки, водки особые и вода для их приготовления. Определение массовой концентрации катионов, аминов, анионов неорганических и органических кислот методом капиллярного электрофореза. М., 2008. 23 с.

13. Маркосов В.А., Гугучкина Т.И., Агеева Н.М., Якуба Ю.Ф. Применение капиллярного электро-

фореза для анализа винодельческой продукции. Магарач // Виноградарство и виноделие. 2007. № 2. С.23-25.

14. Якуба Ю.Ф., Агеева Н.М., Гугучкина Т.И. Определение ароматических альдегидов в коньячных спиртах и коньяках // Виноделие и виноградарство. 2005. № 3. С.15.

15. Патент 2350939 РФ. Способ определения ароматических альдегидов и фенолкарбоновых кислот в коньяках, коньячных спиртах и выдержанных винах методом капиллярного электрофореза / О.В. Морозова, Н.В. Комарова; ООО «ВИНТЕЛ» : № 2007132862/28; заявл. 24.08.07; опублик. 27.03.2009.

16. Цюпко Т.Г., Гунькин И.Н., Темердашев З.А. Электрофоретическое определение галловой кислоты в коньяках // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 12. С.15-20.

17. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: «ТрансЛит», 2009. 528 с.

PERFECTING OF ANALYTICAL CONTROL OF PRODUCTION OF WINEMAKING

Yu. F. Yakuba, M.S. Lognikova

*North Caucasian Regional Research Institute of Horticulture and Viticulture of the Russian Academy of Agricultural Sciences
39, 40 let Pobedy st., Krasnodar, 350901
globa2001@mail.ru*

The tests regulated operational GOST R for grape wines and cognacs, are insufficiently effective for an estimation of a level of falsifying. In this connection the requirements recently gated in operating a GOST R by an organoleptic estimation of production of winemaking, and control of quality indicators fault are debated. The attention to development of assay techniques fault is given, in which one the capillary electrophoresis will be used. The feasibility gas chromatographic of a method of verification of availability of flavors in faults is debated.

Keywords: capillary electrophoresis, gas chromatography, flavors, wine.