

ареометричним методом. Потім концентрації спирту, визначені стандартним ареометричним методом, поділити на відповідні концентрації спирту, визначені за формулою (4), і знайти середнє арифметичне значення одержаних результатів. Коефіцієнт А дорівнюватиме цьому середньому значенню.

При проведенні вимірювань при температурі відмінній від 20 °С необхідно результати ареометричних і рефрактометричних вимірювань зводити до температури 20 °С. Слід зазначити, що коефіцієнт К малочутливий до зміни температури, тому що з підвищенням температури зменшуються показання ареометра і рефрактометра, а різниця показань залишається майже незмінною. Тоді з формули (4) випливає, що К також майже не змінюється.

Точність визначення вмісту етилового спирту і загального екстракту К-методом залежить від точності ареометричних і рефрактометричних вимірювань. Якщо похибка показань ареометра дорівнює 0,05 % і похибка показань рефрактометра становить 0,1 %, то із формул (2) і (4) випливає, що середня похибка у визначенні масової частки загального екстракту не перевищуватиме 0,1 %, а похибка вмісту спирту наближено дорівнюватиме 0, 2% об.

Для ілюстрації К-методу розглянемо результати досліджень яблучного виноматеріалу (перед бродінням до яблучного соку додали цукор-пісок, і загальний екстракт становив 390 г/дм³). Результати обрахунків округлюватимемо до 0,1 %. Густина виноматеріалу дорівнювала 1,0474 г/см³, що відповідає масовій частці сахарози 12,2 %. Показання шкали сухих розчинних речовин рефрактометра становили 20,5 %. Тоді за формулою (2) масова частка загального екстракту дорівнює 16,3 % (171 г/дм³). Із табл. 2 методом інтерполяції для масової частки 16,3 % одержуємо значення коефіцієнта К, що дорівнює 1,538. Підставивши це значення у формулу (4), одержуємо об'ємну частку спирту, яка дорівнює 12,8 % об. Із даних табл. 1 випливає, що поправка до вмісту загального екстракту дорівнює -0,01 %, і тому при округленні одержуємо 16,3%. Слід визначити, що вміст спирту, визначений стандартним ареометричним методом, дорівнював 13,0 % об., а масова частка сухих розчинних речовин, визначена гравіметричним (ваговим) методом, становила 16,4 %.

Висновки

На основі ареометричних і рефрактометричних вимірювань розроблено експрес-метод визначення вмісту етилового спирту і загального екстракту у виноматеріалах та винах. Середня похибка у визначенні об'ємної частки спирту становить 0,2 % об., а за точністю визначення вмісту загального екстракту метод не поступається іншим методам, оскільки в даному випадку похибка не перевищує 0,1 %.

Література

1. Лабораторный практикум по курсу «Технология вина» / [А.А. Мержаниан, В.Ф. Монастырский, И.Б. Платонов и др.]; под ред. А.А. Мержаниана. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1991. – 216 с.
2. Методы теххимического контроля в виноделии / За ред. В.Г. Гержиковой. – Симферополь: Таврида, 2002. – 260 с.
3. Физический практикум /под ред. И.В. Ивероновой. – М.-Л.: Гос. изд-во тех.-теор. лит., 1951. – 616 с.

МУЛЬТИЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ДЛЯ ПОДТВЕРЖДЕНИЯ ГЕОГРАФИЧЕСКОГО НАИМЕНОВАНИЯ VIN

Стурза Р.А., д-р техн. наук, профессор,

Национальный центр испытаний качества алкогольной продукции, Р. Молдова

Гаина Б.С., д-р техн. наук, академик Молдавской АН

В статье обсуждается методология применения мультиэлементного анализа методом ICP-AES для подтверждения происхождения вин с географическим названием и с наименованием по месту происхождения.

The article discusses the methodology of multielements analysis by ICP-AES to confirm the origin of wines with a geographical name and the name of the place of origin.

Ключевые слова: вино, минеральный состав, географическое происхождение, ICP-AES.

Введение

Известно, что макро- и микроэлементный состав растений и живых организмов зависит от элементного состава среды обитания [1]. Европейские исследователи обнаружили, что даже через 10 лет после розлива, вино, по-прежнему, несет «химическую подпись» виноградаря и леса, из которого было сдела-

но баррель, в котором вино выдерживалось. Естественно, что этот факт может быть использован для подтверждения происхождения вин с географическим наименованием, а также для обнаружения фальсификации вина.

Идентификация продукта по месту происхождения означает, что он обладает какими-то особыми характеристиками, связанными с этой территорией благодаря уникальным природно-климатическим условиям и существующим традициям. Также географическое наименование несет информацию о том, что существует определенный контроль над таким производством. В сущности, это признание валоризации продукта, благодаря его месту происхождения.

Элементный состав вина является очень важным фактором с технологической точки зрения – влияет на жизнедеятельность микроорганизмов и окислительно-восстановительные процессы в сусле и вине. Хотя и присутствуют в небольшом количестве, некоторые макро- и микроэлементы (Fe, Cu, Zn, Ca), они являются ключевыми в обеспечении физико-химической стабильности вин. Наличие минеральных элементов в вине влияет на органолептические свойства продукта [2].

С токсикологической точки зрения, определение содержания некоторых минеральных элементов – возможных контаминантов (Pb, Cd, Cu, Zn, As, Hg), является обязательной для всех продуктов питания. В то же время, некоторые страны включают в перечень запрашиваемых характеристик вина и другие макроэлементы – калий (нормально его содержание в вине варьирует в интервале 0,5-0,8 г/л), натрий (0,02-0,35 г/л), кальций (0,1-0,5 г/л), магний (0,05-0,4 г/л). Некоторые микро- и олигоэлементы как F, Al, B, Mn, Se, Br отличаются большим диапазоном, в котором могут варьировать концентрации – фтор: 0,6-2,8 мг/л; алюминий: 1-5 мг/л; бром: 0,1-0,7 мг/л; селен: 0,02-0,8 мг/л; марганец: 0,4-2,0 мг/л и др. Поэтому, если в первом случае содержание макроэлементов представляет интерес, в основном, с технологической точки зрения, то в случае микроэлементов их содержание/соотношение является носителем информации о географическом происхождении продукта.

Начиная с 2011 г. МОВВ (Международная Организация Виноделия и Вина) впервые ввела в сборник рекомендуемых методов анализа для вина, сусле и виноградного сока мультиэлементный анализ – OIV-Oeno 344-2010, (Multielemental analysis using ICP-MS, метод OIV-MA-AS323-07) [3], который можно осуществить методами атомной эмиссионной спектроскопии с индукционно связанной аргонной плазмой (АЭС-ИСП, или ICP-AES) и масс-спектрометрии – с индуктивно связанной аргонной плазмой (МС-ИСП, или ICP-MS). Метод позволяет одновременно определить микроэлементы, присутствующие в вине, в следующем диапазоне концентраций: Al – 0,25-5,0 мг/л; B: 10-40 мг/л; Br: 0,20-2,5 мг/л; Cd: 0,001-0,040 мг/л; Co: 0,002-0,050 мг/л; Cu: 0,10-2,0; Sr: 0,30-1,0 мг/л; Fe: 0,80-5,0 мг/л; Li: 0,010-0,050 мг/л; Mg: 50-300 мг/л; Mn: 0,50-1,5 мг/л; Ni: 0,010-0,20 мг/л; Pb: 0,010-0,20 мг/л; Rb: 0,50-1,2 мг/л; Na: 5-30 мг/л; V : 0,003- 0,20 мг/л; Zn: 0,30-1,0 мг/л. Также можно определить и другие присутствующие в вине микроэлементы.

В данной работе представлены результаты испытаний, проведенные в целях апробирования микроэлементного анализа вин методом ICP-AES.

Материалы и методика проведения испытаний. Исследования проводились методом атомной эмиссионной спектроскопии с индукционно связанной аргонной плазмой на приборе ICPE-9000 (ICP-AES, Shimadzu Co., Japan) со следующими характеристиками (таб. 1).

Таблица 1 – Инструментальные условия

		Normal	Alkali
RF Power	kW	1,2	0,8
Plasma Gas	L/min	10	10
Auxiliary Gas	L/min	0,6	0,6
Carrier Gas	L/min	0,7	0,8
Nebulizer		Co-axial	
Chanber		cyclone	
Torch		mini	
Exposure	sec	30	
Integration Point		3 pixel	

Пределы обнаружения химических элементов (без учета матричного эффекта) для ICPE-9000 представлены в таб. 2.

Таблица 2 – Пределы обнаружения элементов на ICPE-9000*

Элемент	Длина волны, nm	Предел обнаружения (Detection Limit), µg/L	Элемент	Длина волны, nm	Предел обнаружения (Detection Limit), µg/L
Ag	328,068	0,3	Na	589,592	0,3
Al	396,153	0,5	Nb	309,418	0,4
As	189,042	4,0	Nd	406,109	0,5
Au	242,795	0,5	Ni	221,647	0,3
B	249,773	0,2	P	177,499	5
Ba	455,403	0,01	Pb	220,353	2
Be	313,107	0,02	Pd	340,458	1
Bi	223,061	2,0	Pr	390,844	0,5
Ca	393,366	0,005	Pt	214,423	2
Cd	226,502	0,1	Rh	343,489	1
Ce	413,380	2,0	Ru	267,876	0,5
Co	228,616	0,2	S	180,731	5
Cr	267,716	0,3	Sb	217,581	3
Cu	324,754	0,4	Sc	361,384	0,03
Dy	353,170	0,2	Se	196,090	4
Er	337,271	0,2	Si	251,611	0,5
Eu	412,970	0,04	Sm	359,260	0,6
Fe	259,940	0,1	Sn	189,989	1
Ga	417,206	1,0	Sr	407,771	0,007
Gd	342,247	0,3	Ta	240,063	0,4
Ge	265,118	2,0	Tb	350,917	0,4
Hf	264,141	0,3	Te	238,578	15
Hg	184,950	1,0	Th	283,730	1
Ho	345,600	0,2	Ti	336,121	0,1
I	178,276	10,0	Tl	190,864	3
In	230,606	2,0	Tm	384,802	0,2
Ir	224,268	1,0	U	367,007	5
K	766,490	0,4	V	311,071	0,2
La	408,672	0,2	W	207,911	2
Li	670,784	0,1	Y	371,030	0,03
Lu	261,542	0,05	Yb	369,419	0,05
Mg	279,553	0,005	Zn	213,856	0,2
Mn	257,610	0,03	Zr	343,823	0,1
Mo	202,030	0,5			

* – Согласно техническим характеристикам от производителя, без учета матричного эффекта

В работе использовались стандарты для ICP Fluka TraceCERT-ISO/IEC 17027, ISO Guide 34 (Sigma-Aldrich GmbH). Для приготовления калибровочных растворов применялась вода и азотная кислота класса TraceSELECT Ultra.

Пробоподготовка включала разбавление вина 2 % раствором азотной кислоты (1:1) для определения микроэлементов. Для анализа макроэлементов разбавление варьировало от 1:25 (Na, Ca, Mg) до 1:100 (K), но при этом соблюдалось постоянство концентрации азотной кислоты (1 %).

Статистическая обработка проводилась при помощи программных пакетов Microsoft Excel XP (Microsoft Corp., США) и Statistica 6.0 (StatSoft Inc., США). Расчет неопределенностей проводился в соответствии с Eurachem/CITAC Guide, для доверительного интервала 95 %.

Результаты и обсуждение. При подготовке калибровочных кривых, очень важным является подбор длины волны, при котором влияние сопутствующих элементов минимизировано. В случае ICPE-9000, детектор CCD (1024 x 1024 pixel) позволяет отчетливо разделить спектральные линии, даже если они расположены в непосредственной близости. К примеру, у меди и фосфора спектральные линии 213,60 и 213,62 нм представляют четко обозначенные отдельные пики (рис. 1).

Подбор спектральной линии осуществляется автоматически и в диалоговом режиме, при этом учитывается наличие спектральных линий, способных интерферировать и учитывается их вклад при данном исследовании (рис. 2).

1 – элемент шкалы – pixel Cu – 213,60 nm P – 213,62 nm

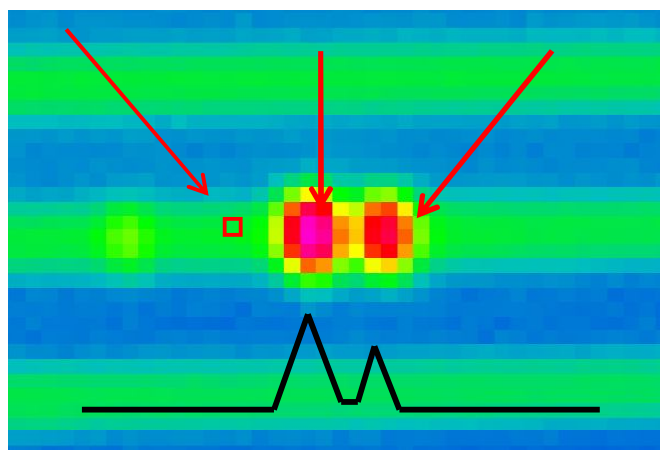


Рис. 1 – Спектральная шкала ICP-AES

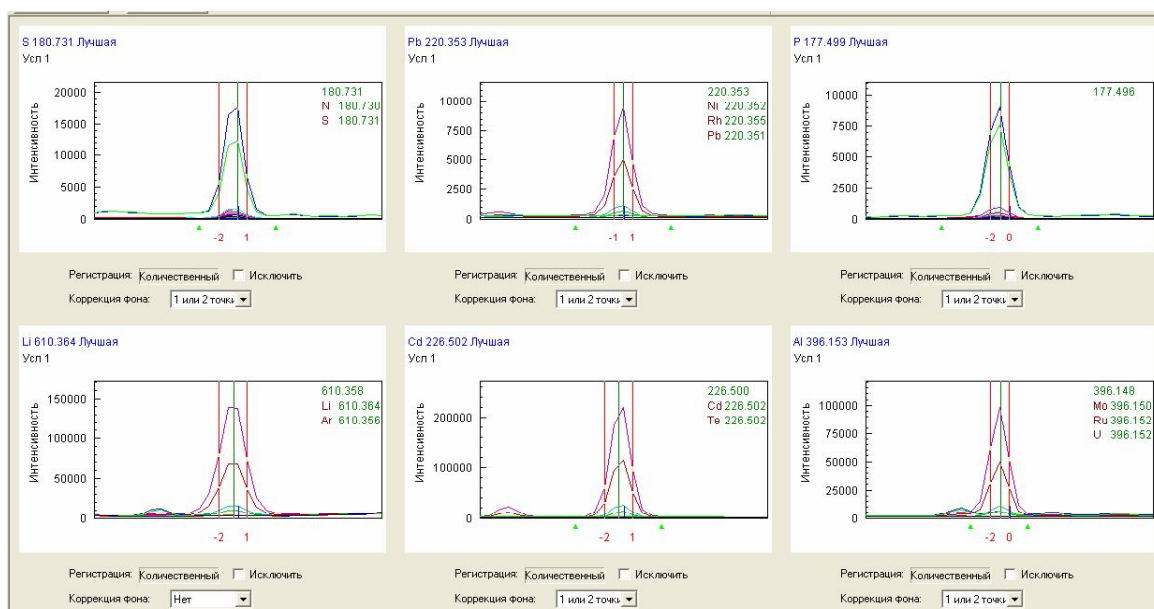


Рис. 2 – Выбор оптимальных спектральных условий для мультиэлементного анализа вин

После оптимизации спектральных условий для количественного определения совместно присутствующих элементов проводят калибровку, как правило, для несколько длин волн, характерных для данного элемента (рис. 3)

Для мультиэлементного анализа вина используются две серии стандартов: серия (1), включающая микроэлементы – цинк, медь, мышьяк, свинец, кадмий, железо, алюминий, и др.; серия (2), включающая макроэлементы – натрий, калий, кальций, магний, литий. Для первой серии мультиэлементный стандарт готовят на 5 %-ном растворе этанола, а для второй серии (2) – влияние спирта не учитывают, так как существенное разбавление образцов (в 25-100 раз) нивелирует его влияние.

Результаты анализа получают в следующем виде (таб. 3). Указывается серия стандартов, стандартное отклонение (SD) и RSD (%). При расчете данных, разбавление учитывается автоматически. Отрицательное значение свидетельствует об отсутствии данного элемента в исследуемом образце (As).

Данное вино отличается низким содержанием меди, кадмия, цинка, железа, алюминия, хрома, никеля и других микроэлементов, обладающих высоким комплексообразующим потенциалом. Содержание макроэлементов Ca (73,8), S (76,6), Mg (95) соответствует средним значениям; содержание K (426) и Na (25,2) соответствует нижнему пределу среднестатистических значений. В то же время следует отметить, что содержание натрия, которое строго регламентируется в странах ЕС (60 мг/Л, а в некоторых

случаях даже 30 мг/л), является значительно ниже, чем для вин из других регионов страны, а это является только последствием состава почвы.

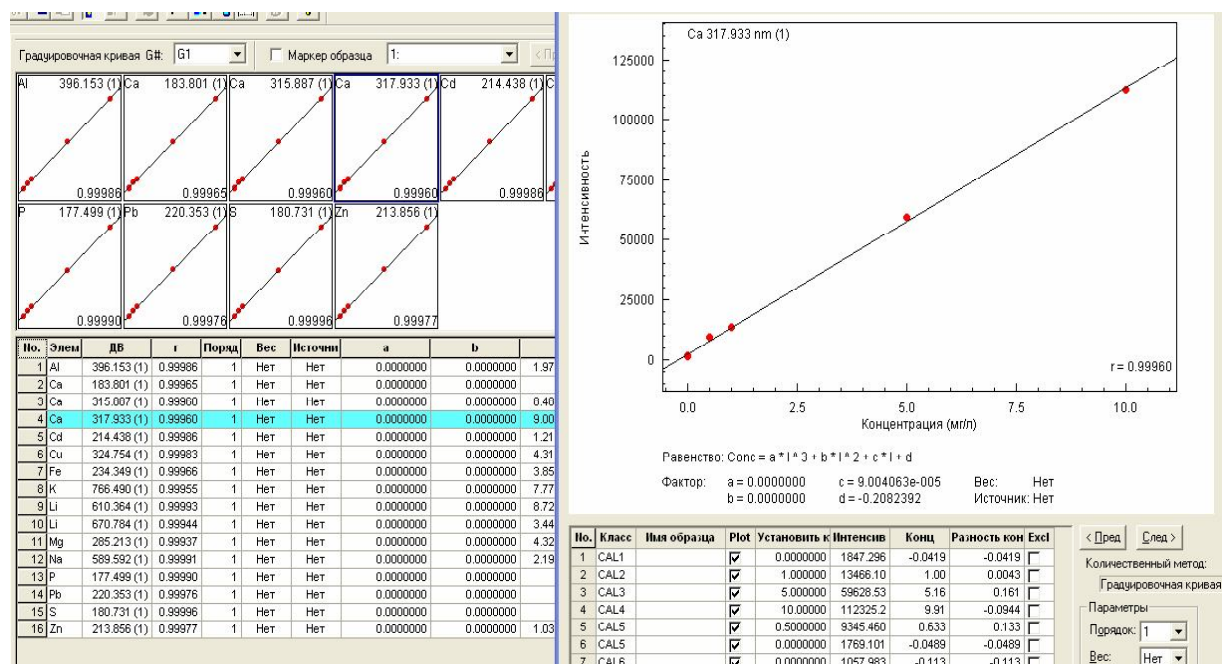


Рис. 3 – Калибровочные кривые при мультиэлементном анализе

Таблица 3 – Содержание микро- и макроэлементов в образце молдавского белого вина с центрального региона Молдовы

Element	Al	As	Ba	Ca	Cd	S	Cu
Wavelength	396.153 (1)*	228.812 (1)	455.403 (1)	616.217 (2)	226.502 (1)	180.731 (2)	224.700 (1)
Unit	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
[1]	0,355	-0,0394	0,0741	73,9	0,0202	76,7	0,0331
[2]	0,352	-0,0362	0,074	74	0,0218	76,5	0,0343
[3]	0,353	-0,0363	0,0738	73,5	0,0212	76,4	0,0312
Average	0,353	-0,0373 L	0,074	73,8	0,0211	76,6	0,0329
SD	0,0015	0,0018	0,0001	0,291	0,0008	0,176	0,0015
RSD	0,43	4,8	0,16	0,39	3,84	0,23	4,66
Element	Fe	K	Mg	Zn	Na	Ni	Cr
Wavelength	234.349 (1)	404.721(2)	383.826 (2)	206.200 (1)	330.232(2)	231.604 (1)	267.716(1)
Unit	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
[1]	1,38	427	95,1	0,359	25,3	0,0218	0,0095
[2]	1,38	425	95	0,359	25,1	0,0209	0,0091
[3]	1,38	426	94,8	0,359	25,2	0,0209	0,0094
Average	1,38	426	95	0,359	25,2	0,0212	0,0094
SD	0,0024	0,993	0,122	0,0001	0,114	0,0005	0,0002
RSD	0,17	0,23	0,13	0,03	0,45	2,45	2,2

* – серия стандартов

Безусловно, содержание микроэлементов зависит не только от состава почвы, но также и от применяемых технологических операциях [4,5]. Содержание микро- и макроэлементов также зависит от года урожая [6,7]. В частности, относительно низкое содержание таких элементов, как медь и железо свидетельствует об отсутствии экзогенных металлов агрономического или технологического происхождения. Относительно низкое содержание калия свидетельствует о том, что не применялись такие технологические операции как сульфитирование метабисульфитом калия, деметаллизация (ЖКС), осветление альгинатом или казеинатом калия и др.

Выводы

Мультиэлементный анализ, проведенный при помощи методов ICP-MS или ICP-AES, представляет значительный интерес как в целях подтверждения географического происхождения продукта, так и в качестве информативного источника о применяемых технологических приемах. По сути, такой анализ является первостепенным для вин с наименованием по месту происхождения (VDO). Также метод может быть применен для идентификации контрафактной продукции.

Литература

1. Виноградов А.П. Основные закономерности в распределении микроэлементов между растениями и средой // Микроэлементы в жизни растений и животных: Труды конгр.– М., 1952. – С. 7-20.
2. C. Țârdea. Chimia și analiza vinului. Iași, 2007. 1400 p.
3. COMPENDIUM OF INTERNATIONAL METHODS OF ANALYSIS-OIV, 2011, vol. 1, 2.
4. A. González, A. Llorens, M.L. Cervera, S. Armenta, M. Guardia. Elemental fingerprint of wines from the protected designation of origin Valencia. *Food Chemistry, Volume 112, Issue 1*, 2009, Pages 26-34.
5. Mònica Iglesias, Emili Besalú, Enriqueta Anticó. Internal Standardization–Atomic Spectrometry and Geographical Pattern Recognition Techniques for the Multielement Analysis and Classification of Catalanian Red Wines. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, 55 (2), pp 219–225
6. Vivien F Taylor, Henry P Longerich, John D Greenough. Multielement analysis of Canadian wines by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and multivariate statistics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2003, Volume: 51, Issue: 4, Pages: 856-860.
7. Paul P. Coetzee, Francois E. Steffens, Riette J. Eiselen, Ockert P. Augustyn, Lieve Balcaen, Frank Vanhaecke. Multi-element Analysis of South African Wines by ICP-MS and Their Classification According to Geographical Origin. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, 53 (13), pp 5060–5066.

УДК 663.221.011

ІДЕНТИФІКАЦІЯ КРИТИЧНИХ КОНТРОЛЬНИХ ТОЧОК ПРОЦЕСУ ВИРОБНИЦТВА БІЛОГО ВІНА ЗА СИСТЕМОЮ НАССР

Крусір Г.В. д-р. техн. наук., доцент, **Шевченко Р.І.** канд. техн. наук., доцент, **Захарчук В.Г.**
канд. техн. наук, **Севастьянова О.В.** канд. техн. наук, **Соколова І.Ф.**, магістр
Одеська національна академія харчових технологій, м. Одеса

Розглянуто питання ідентифікації критичних контрольних точок для процесу виробництва білого вина і виноробної продукції відповідно до вимог міжнародних стандартів системи НАССР. Наведено приклади такого аналізу для виноробного підприємства.

The issues of identification of critical control points for the production of white wine and wine products in accordance with the requirements of the international standards system of HACCP. The examples of such analysis for the wine enterprise are considered.

Ключові слова: безпека харчової продукції, виноробство, вино, критична контрольна точка, система НАССР.

Останнім часом проблема безпеки харчових продуктів придбала статус глобальної. Сучасний підхід до безпечності продуктів харчування передбачає впровадження на підприємствах, які виробляють та реалізують продукти харчування, систем управління безпечністю харчових продуктів на основі вимог міжнародних стандартів. Найбільш поширеною у світі є система, що базується на концепції аналізу небезпечних чинників і критичних точок контролю (НАССР). Вона передбачає заходи, які забезпечують необхідний рівень показників безпеки продукції в процесі її виробництва, причому саме в тих критичних точках технологічного процесу, де може виникнути загроза появи небезпечних чинників.

НАССР – це система організації безпеки у виробництві та переробці харчових продуктів по всьому операційному ланцюжку: від сировини і пакувальних матеріалів до доставки продукції кінцевому споживачеві. НАССР була спеціально розроблена для харчової промисловості і вперше застосовувалася в 60-і роки в США при виготовленні продуктів харчування для астронавтів. На відміну від інших систем контролю якості, які ґрунтуються на періодичних тестуваннях сировини і готової продукції, НАССР веде постійний контроль на всіх етапах виробництва.

Застосування системи НАССР на будь-якому харчовому підприємстві неможливе без впровадження і дотримання процедур, що забезпечують виконання загальних принципів гігієни харчових продуктів. За-