

УДК 663.2:663.8.051:543.544

**ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД
ВЫЯВЛЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ
АРОМАТИЗАТОРОВ
В ВИНОДЕЛЬЧЕСКОЙ
ПРОДУКЦИИ**

Гугучкина Татьяна Ивановна
д-р с.-х. наук

Оселедцева Инна Владимировна
канд. техн. наук

Якуба Юрий Федорович
канд. техн. наук

Резниченко Кристина Вячеславовна

*Государственное научное учреждение
Северо-Кавказский зональный научно-
исследовательский институт
садоводства и виноградарства
Россельхозакадемии, Краснодар, Россия*

Рассмотрены критерии использования ароматизаторов при производстве пищевых продуктов. Выбран и обоснован наиболее простой и эффективный способ выявления синтетических ароматизаторов, разработана методика идентификации 1,2-пропиленгликоля методом газожидкостной хроматографии. Представлены результаты апробации методики, подтверждающие эффективность предложенного способа.

Ключевые слова:
1,2-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ,
ФАЛЬСИФИКАЦИЯ, МЕТОДИКА
ИДЕНТИФИКАЦИИ, ГАЗОЖИДКОСТНАЯ
ХРОМАТОГРАФИЯ

UDC 663.2:663.8.051:543.544

**EFFICIENT METHOD FOR
DETECTION OF SYNTHETIC
FRAGRANCE IN THE WINE
PRODUCTION**

Guguchkina Tatiana
Dr. Sci. Agr.

Oseledceva Inna
Cand. Tech. Sci.

Yakuba Yuriy
Cand. Tech. Sci.

Reznichenko Kristina

*State Scientific Organization North
Caucasian Regional Research Institute of
Horticulture and Viticulture of the Russian
Academy of Agricultural Sciences,
Krasnodar, Russia*

The criteria of use fragrances in the food production are considered. The simplest and most effective method to detect synthetic fragrances is selected and justified, a method of identification of 1,2-propylene glycol by gas-liquid chromatography is developed. The results of testing of method, confirming the efficiency of the method approve are presented.

Keywords:
1,2-PROPYLENE GLYCOL,
FALSIFICATION, METHOD OF
IDENTIFICATION, GAS-LIQUID
CHROMATOGRAPHY

Введение. Согласно положениям Федерального закона «О техническом регулировании» (№ 184-ФЗ от 27.12.2002 г.), «безопасность продукции ... – это состояние, при котором отсутствует недопустимый риск, связанный с причинением вреда жизни или здоровью граждан...». В связи с

этим выявление, а следовательно, предотвращение возможных рисков являются главными задачами в области контроля качества всех видов продукции. Наиболее остро стоит проблема идентификации различных типов вин главным образом из-за того, что в нашей стране отсутствуют необходимые схемы и механизмы установления аутентичности продукции данного направления [1].

Виноградное вино как вид алкогольной продукции является сложным объектом анализа, поскольку номенклатура показателей, характеризующих уровень качества разных типов вин, представлена широким спектром соединений. При этом в зависимости от вида фальсификации подходы к аналитической идентификации объектов существенно различаются [2].

К наиболее известным способам фальсификации виноградных вин относят следующие виды (рис. 1):

- разбавление вина малоценными продуктами (в результате изменяются цвет, насыщенность и состав компонентов букета; «исправляют» вина введением спирта, искусственных красителей, ароматизаторов, подсластителей);
- галлизация вина (исправление кислотности);
- подделка букета вина (применяется в комплексе с другими разновидностями фальсификации, при этом используют смеси сложных эфиров, высших спиртов и жирных кислот, а также засушенные цветки винограда);
- фальсификация способа производства (к данному виду фальсификации относят вина, производимые с нарушением требований технологических инструкций, а также выдачу вин без выдержки за марочные);
- приготовление «искусственных вин» (предусматривает подбор смеси компонентов, который органолептически воспринимается как вино, таковым не являясь; в состав могут входить вода, дрож-

- жи, сахар, винная и лимонная кислоты, танин, глицерин, этиловый спирт и др.);
- шеелизация (добавление глицерина с целью уменьшения кислотности, горечи, увеличения сладости, а также для прерывания процесса брожения; добавление диэтиленгликоля с целью придания винам благородного вкуса);
 - комплексные методы (наиболее часто используемые с целью маскировки подделок или улучшения некачественных вин).



Рис. 1. Способы фальсификации виноградных вин

Одним из самых распространенных способов фальсификации винодельческой продукции является моделирование или маскировка продукции, основанные на внесении искусственных компонентов. Наиболее сложной задачей при идентификации искусственно привнесенных в алкогольную продукцию веществ является обнаружение ароматизаторов, являющихся пищевыми добавками, запрещенными к использованию при производстве столовых и специальных вин. Процедура идентификации ароматизатора осложняется тем, что в его состав, как правило, входит именно такой набор компонентов, которые являются характерными для то-

го или иного типа продукции. При этом даже резкое отличие в концентрациях таких соединений (от типичных) не может служить веским основанием для положительного заключения о наличии ароматизатора в исследуемом образце, потому что выявленные различия в содержаниях этих компонентов могут быть также вызваны отличиями в технологии производства или в составе исходного сырья [2].

Согласно действующему в РФ ГОСТ Р 52177-2003 «Ароматизаторы пищевые. Общие технические условия» в зависимости от типа применяемых вкусоароматических веществ пищевые ароматизаторы подразделяют на натуральные, идентичные натуральным и искусственные:

- ароматизатор натуральный – пищевой ароматизатор, вкусоароматическая часть которого содержит только натуральные вкусоароматические вещества;
- ароматизатор идентичный натуральному – пищевой ароматизатор, вкусоароматическая часть которого содержит одно и более идентичное натуральным вкусоароматическое вещество, может содержать также натуральные вкусоароматические препараты и натуральные вкусоароматические вещества;
- ароматизатор искусственный – пищевой ароматизатор, вкусоароматическая часть которого содержит одно или несколько искусственных вкусоароматических веществ, может содержать вкусоароматические препараты, натуральные и идентичные натуральным вкусоароматические вещества [3].

Ароматизаторы наряду с красителями относят к пищевым добавкам. Пищевой ароматизатор представляет собой пищевую добавку, вносимую в пищевой продукт для улучшения его аромата и вкуса и представляющую собой смесь ароматических веществ или индивидуальное ароматическое вещество. При этом к пищевым ароматизаторам не относятся водно-спиртовые настои и углекислотные экстракты растительного сырья.

Индивидуальные ароматические (вкусоароматические) вещества (или их смеси) получают с помощью физических, химических и биотехнологических методов. При этом данные вещества делят на три группы:

- ароматические (вкусоароматические) вещества натуральные – индивидуальные ароматические (душистые) вещества (или их смеси), выделенные из сырья растительного или животного происхождения, в том числе переработанного для потребления традиционными способами приготовления пищевых продуктов (сушка, обжаривание, брожение, ферментация и др.) с помощью физических (прессование, экстрагирование, перегонка, дистилляция, вымораживание и др.) или биотехнологических (брожение, ферментация и др.) методов;
- ароматические (вкусоароматические) вещества идентичные натуральным – индивидуальные ароматические (душистые) вещества (или их смеси), идентифицированные в сырье растительного или животного происхождения, но полученные химическим синтезом или выделенные из натурального сырья с помощью химических методов; технологические (реакционные) и коптильные (дымные) ароматические вещества;
- ароматические (вкусоароматические) вещества искусственные – индивидуальные ароматические (душистые) вещества (или их смеси), полученные методом химического синтеза и не идентифицированные до настоящего времени в сырье растительного или животного происхождения.

При этом необходимо отметить, что использование натуральных ароматов приводит к значительному удорожанию продукции, что также невыгодно для производителей, изготавливающих фальсифицированные вина. Поэтому они, как правило, ограничиваются более дешевыми ароматизаторами, классифицируемыми как идентичные натуральным или синте-

тические. Естественно, стоимость натуральных и ненатуральных ароматических компонентов различается в 10 раз и более, что создает благодатную почву для фальсификаций [4].

В настоящее время самой серьезной, на наш взгляд, в РФ работой по контролю использования ароматизаторов в пищевой продукции является работа сотрудников испытательного центра ФГУ «Сергиево-Посадский ЦСМ». Ими были сформулированы пять критериев (признаков) использования ароматизаторов при производстве пищевых продуктов (рис. 2).

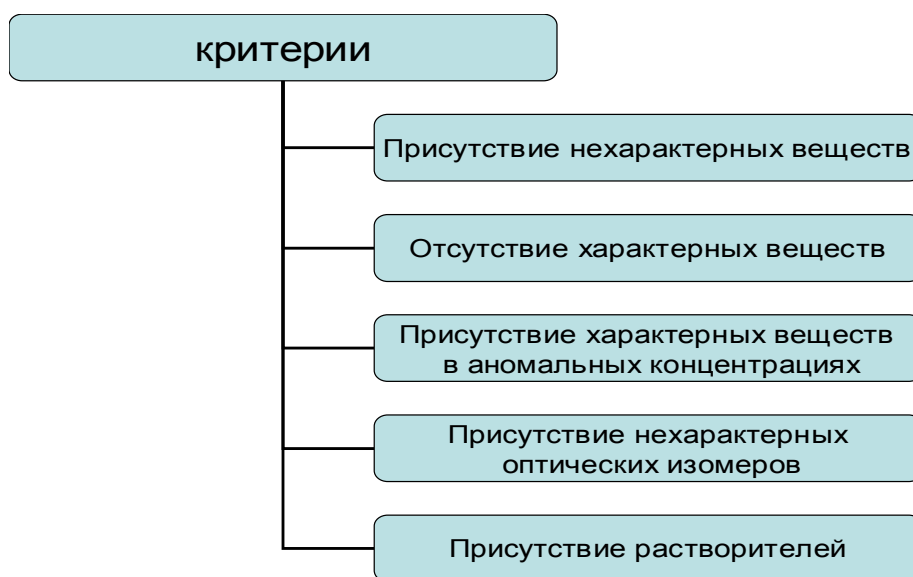


Рис. 2. Критерии использования ароматизаторов в производстве пищевых продуктов

Присутствие не характерных для продукции данного наименования ароматобразующих веществ обнаруживается путем идентификации веществ, которые не являются присущими для данного типа продукции. Так, например, обнаружение в виноградном соке диметилантранилата свидетельствует об использовании ароматизатора, так как в природе диметилантранилат содержится только в составе эфирного масла мандарина.

Одним из свидетельств наличия ароматизатора может быть отсутствие характерных для продукции данного наименования ароматобразующих веществ. Например, отсутствие такого соединения, как нуткатон, в аромате

грейпфрутового сока означает, что данный продукт не является подлинным, так как при его производстве был использован комплекс ароматобразующих веществ, полученных не из грейпфрута.

Часто наличие ароматизатора может быть выявлено путем идентификации характерного для данной продукции вещества, но в аномально высокой концентрации. Например, наличие в составе виноградного сока сверхвысоких концентраций метилантранилата (свыше 150 мг/дм³).

Самым эффективным, на наш взгляд, способом выявления ароматизаторов является определение оптических и пространственных изомеров ароматобразующих веществ. Ввиду высокой специфичности ферментов вещества, синтезируемые в растительных и животных тканях или являющиеся продуктами жизнедеятельности микроорганизмов и имеющие оптические и пространственные изомеры, присутствуют только в виде какого-либо одного изомера. Например, 2-метилбутират в подлинном яблочном соке присутствует только в виде S-изомера, а в подлинных соках из плодов цитрусовых должен присутствовать преимущественно только R-изомер лимонена.

Химический синтез индивидуальных оптических изомеров очень дорог, поэтому в случае присутствия в составе ароматизатора оптически активных соединений они представлены рацемической смесью, то есть разные оптические изомеры содержатся в ней приблизительно в равных количествах, что является убедительным доказательством присутствия искусственно синтезированного вещества.

Использование указанных способов весьма эффективно, но специфичность методик заключается в необходимости наработки значительного массива данных по химическому составу отдельных типов вин.

Наиболее простым и доступным способом выявления ароматизаторов является установление компонентов носителя ароматов – растворителя (пропиленгликоль, триацетин, денатурированный спирт, масло и т.д.).

Способ основан на том, что пропиленгликоль и триацетин в натуральных пищевых продуктах не содержатся, поэтому обнаружение указанных веществ в исследуемом образце свидетельствует об использовании ароматизатора.

Триацетин представляет собой термостабильное соединение и, как правило, применяется при производстве ароматизаторов, используемых в кондитерской промышленности. Основными растворителями, используемыми при производстве ароматизаторов, применяемых для фальсификации винодельческой продукции, являются этиловый спирт и 1,2-пропиленгликоль [5].

В связи с вышеизложенным целью наших исследований являлась разработка условий аналитической идентификации 1,2-пропиленгликоля – носителя ароматизаторов.

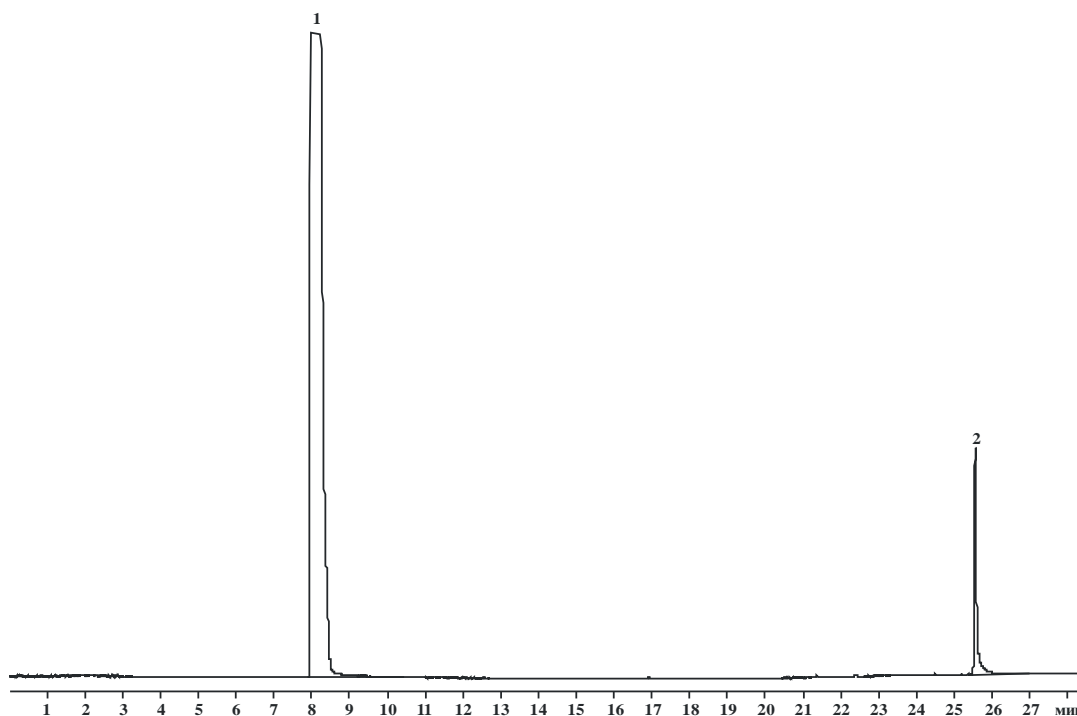
Объекты и методы исследований. В качестве объектов исследования были использованы виноградные вина подлинного происхождения и фальсифицированные путем внесения синтетических ароматизаторов. Для идентификации 1,2-пропиленгликоля (носителя ароматизаторов) был использован метод газовой хроматографии. Метод основан на хроматографическом разделении летучих органических примесей в образце продукта, в том числе 1,2-пропиленгликоля, с использованием капиллярной колонки и последующем их детектировании пламенно-ионизационным детектором. Продолжительность анализа составляет не более 30 мин.

Диапазон измеряемых концентраций с учетом разбавления от 1,0 до 1000 мг/дм³. Измерения выполняют при следующих режимных параметрах хроматографа:

- температура детектора, °С..... 180
- температура испарителя (инжектора), °С..... 150
- температура термостата, °С.....70° (7 мин, скорость 10°/мин)
100° (5 мин, скорость 10°/мин)
170°

- коэффициент деления потока.....32:1
- расход воздуха, дм³/ч.....12
- расход водорода, дм³/ч.....1,2
- расход газа-носителя (азот), дм³/ч.....1,9
- объем пробы, мм³.....1

Перед анализом пробу разбавляют водой в 5 раз для белых вин и в 10 раз для розовых и красных вин. В испаритель (инжектор) микрошприцем вместимостью 10 или 5 мм³ вводят 1 мм³ образца продукта и выполняют хроматографическое разделение смеси. Регистрируют пик 1,2-пропиленгликоля в области времени удерживания, соответствующего 1,2-пропиленгликолю в градуировочной смеси (рис. 3).



1 – этиловый спирт, 2 – 1,2-пропиленгликоль

Рис. 3. Хроматограмма стандартного раствора 1,2-пропиленгликоля

Обработку результатов измерений выполняют, используя программное обеспечение входящих в комплект хроматографа персонального компьютера или интегратора, в соответствии с инструкцией по их эксплуатации.

Массовую концентрацию (г/дм^3) 1,2-пропиленгликоля в исследуемой пробе (X) вычисляют по формуле:

$$X = k \cdot C,$$

где k – коэффициент разбавления пробы;

C – концентрация 1,2-пропиленгликоля, полученная в ходе анализа, г/дм^3 .

Обсуждение результатов. При исследовании вин по разработанной методике наблюдается четкая регистрация пика 1,2-пропиленгликоля на хроматограмме фальсифицированного образца (рис. 4, 5).

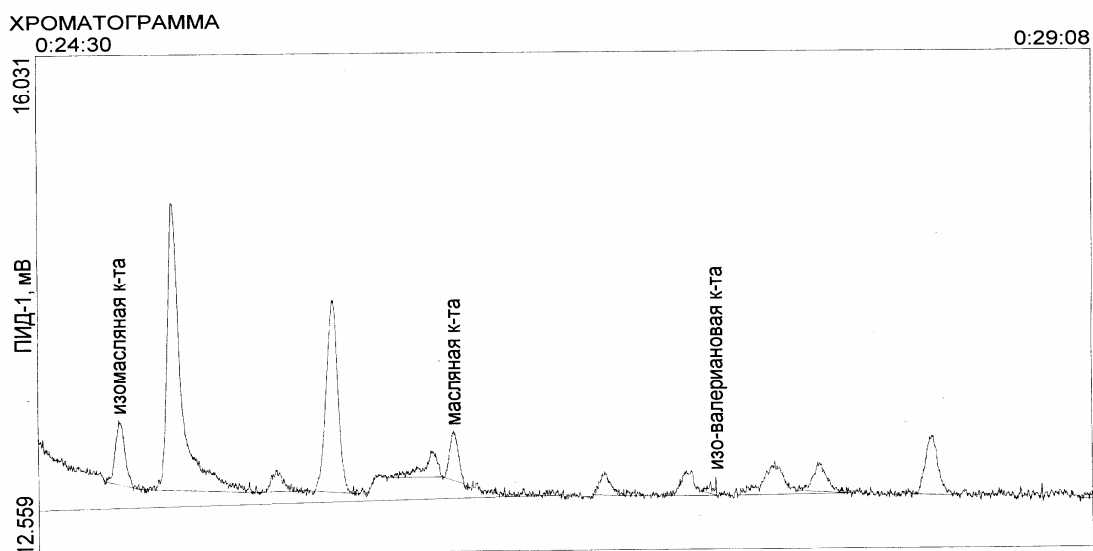


Рис. 4. Фрагмент хроматограммы подлинного виноградного вина

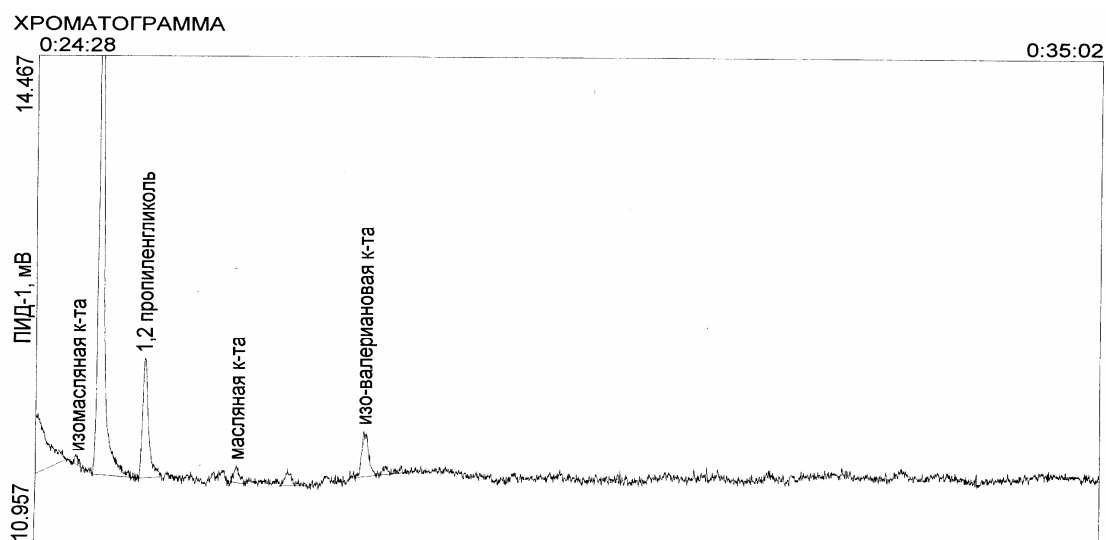


Рис. 5. Фрагмент хроматограммы фальсифицированного виноградного вина

Аналитическая работа по апробации предоставленной методики была проведена на приборе «Varian 3900» с пламенно-ионизационным детектором, разделение проводилось на капиллярной колонке Varian FFAP 50 м*0,25*0,2 с использованием предлагаемых условий.

На первом этапе апробации, согласно рекомендации, перед анализом пробу разбавляли водой в 10 раз (для розовых и красных вин).

Для оценки параметров прецизионности и работоспособности методики выполнено 6 повторных измерений разбавленной в 10 раз пробы образца столового сухого вина, полученные результаты приведены в таблице 1.

Значение СКО достаточно высоко, что может быть обусловлено недостаточным полезным объемом инжектора, используемого в ходе апробаций газового хроматографа, и матричным эффектом, связанным с меньшим объемным содержанием спирта во вводимой в инжектор пробе.

Таблица 1 – Результаты повторных измерений 1,2-пропиленгликоля в пробе столового сухого вина, разбавленного в 10 раз

Определяемое соединение	Номер ввода образца	Массовая концентрация, мг/дм ³ (с учетом разбавления)	Среднее значение, мг/дм ³	СКО, мг/дм ³
1,2-пропиленгликоль	1	163,0	160,4	19,6
	2	130,1		
	3	152,9		
	4	163,9		
	5	161,8		
	6	190,7		

Для оценки возможного вклада разбавления в воспроизводимость анализа предоставленная проба вина была проанализирована без разбавления. Для получения параметров прецизионности и работоспособности методики выполнено 8 повторных измерений пробы образца без разбавления, полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты повторных определений 1,2-пропиленгликоля в пробе столового сухого вина без разбавления

Определяемое соединение	Номер ввода образца	Массовая концентрация, мг/дм ³ (с учетом разбавления)	Среднее значение, мг/дм ³	СКО, мг/дм ³
1,2-пропиленгликоль	1	137,0	149,5	8,1
	2	147,8		
	3	162,3		
	4	149,3		
	5	141,4		
	6	157,4		
	7	150,2		
	8	150,6		

Было установлено, что при проведении анализа без разбавления пробы вина в 10 раз наблюдается меньшее абсолютное и относительное значение стандартного квадратичного отклонения, но с другой стороны, без разбавления происходит существенное загрязнение инжектора, колонки и детектора газового хроматографа.

При применении к массивам данных, полученных при разбавлении образца в 10 раз и без разбавления, статистических расчетов получается, что два данных массива принадлежат к одной совокупности, могут быть объединены и полученные данные совпадают. Ввиду того, что после нескольких заколов стандарта 1,2-пропиленгликоля в спирте высокой концентрации, при анализе контрольного образца водно-спиртовой смеси, не содержащем определяемого вещества, обнаруживаются следы 1,2-пропиленгликоля, было рекомендовано увеличить температуру инжектора до 200°C и температуру детектора до 220°C. Предлагаемые значения температур существенно ниже максимальных рабочих температур инжектора и детектора.

Выводы. На основе проведенных исследований установлена возможность аналитической идентификации и разделения изомеров пропиленгликоля в виноградных винах. Показано, что в подлинной винодельческой продукции 1,2-пропиленгликоль, являющийся основой-растворителем пищевых ароматизаторов, отсутствует.

Разработана и апробирована методика идентификации синтетических ароматизаторов в винодельческой продукции, основанная на детерминации 1,2-пропиленгликоля. Использование разработанной методики позволит контролировать подлинность виноградных вин испытательными лабораториями Роспотребнадзора, Ростехрегулирования и Федеральной таможенной службы.

Литература

1. Серажутдинова, Л.Д. Некоторые аспекты испытаний алкогольной продукции / Л.Д. Серажутдинова, А.В. Зверев, М.А. Малых // Методы оценки соответствия.– 2007. – № 9. – С. 17-18.
2. Оселедцева, И.В. Практическая реализация современного подхода к вопросам по установлению подлинности коньячной продукции / И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина, Э.М. Соболев // Изв. вузов «Пищевая технология». – № 2-3. – 2010.– С. 104-108.
3. Савчук, С.А. Идентификация винодельческой продукции методом высокоэффективной хроматографии и спектрометрии / С.А. Савчук, В.Н. Власов// Виноград и вино России, 2000. – №5. – С. 5-13.
4. ГОСТ Р 52177-2003 «Ароматизаторы пищевые. Общие технические условия».
5. ГОСТ Р 52464-2005 «Добавки вкусоароматические и пищевые ароматизаторы. Термины и определения».
6. Пивоваров, Ю.В. Контроль использования ароматизаторов в пищевой продукции / Ю.В. Пивоваров, Е.В. Иванова, В.А. Зенин// Партнеры и конкуренты, 2004. – №3. – С. 23-29.
7. Гугучкина, Т.И. Решение проблем обеспечения безопасности винодельческой продукции путем установления ее аутентичности / Т.И. Гугучкина, Н.М. Агеева, И.В. Оселедцева [и др.]// Оптимизация технолого-экономических параметров, структуры агроценозов и регламентов возделывания плодовых культур винограда. Том 2. Тематич. сбор. мат-лов Межд. науч.-практич. конференции. – Краснодар: ГНУ Северо-Кавказский зональный НИИ садоводства и виноградарства, Департамент сельского хозяйства и перерабатывающей промышленности Краснодарского края, 2008. – С. 164-168.