

УКРАИНСКАЯ АКАДЕМИЯ АГРАРНЫХ НАУК
Институт винограда и вина "Магарач"

На правах рукописи

ЛАВЛАРОВА Ольга Константиновна

УДК [663.253.4.:546.4/8]:612.014.482.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СИСТЕМЫ
КОНТРОЛЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ БЕЗОПАСНОСТИ
В ВИНОДЕЛЬЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

06.18.07 - Технология продуктов брожения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Ялта 1995

4.2.033
4.162.8

- 2 - *НВ. 33.599*

ЛНБ України ім.В.Стефаніка

Диссертационная работа
Работа выполнена в Институте
Научный руководитель



00761608 (S)

доктор технических наук
Арсентий Г.И.

Научный консультант: доктор технических наук, профессор,
Лауреат Государственных премий в
области науки и техники Украины и
Молдовы
Валушко Г.Г.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Шольц Е. П.
кандидат технических наук
Макаров А.С.

Ведущая организация: Крымское научно-производственное
объединение "Плодмашпроект"

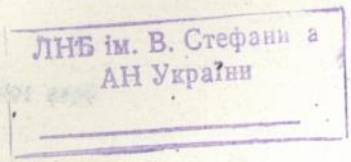
Защита диссертации состоится *21* декабря 1995 г. на засе-
дании специализированного совета Д.32.02.02. при институте ви-
нограда и вина "Магарач" по адресу: 334200, Автономная Респуб-
лика Крым г.Ялта, ул.Кирова 31, ИВиВ "Магарач".

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИВиВ "Ма-
гарач".

Автореферат разослан "21" ноября 1995 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат технических наук

Л.И. Журавлева Журавлева Л.И.



1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы связана с тем, что решение задачи эффективного контроля загрязненности винодельческой продукции чужеродными химическими и биологическими агентами позволяет с одной стороны сократить потери сырья при его приемке, хранении и переработке, а с другой - создает предпосылки для повышения гигиенических свойств и улучшения качества готового продукта.

В число опаснейших загрязняющих факторов, обладающих повышенной токсичностью и "биокумулятивным" эффектом, входят тяжелые металлы: медь, железо, цинк, свинец, кадмий, ртуть и мышьяк (Сabanis, 1985; Липатов, 1989; Малина, 1990; Medina, 1992; Домарецкий, 1994). Мировое производство последних сохраняет устойчивую тенденцию удвоения каждые 10 лет, что по данным Bethmond (1981), влечет за собой такое же стабильное удвоение их содержания в пищевых продуктах каждые 20 лет.

В настоящее время контроль показателей безопасности винограда и продуктов его переработки ведется нерегулярно, преимущественно выборочно и для ограниченного типа винодельческой продукции, вспомогательных материалов, что не позволяет получать объективную информацию. Стандартные методы анализа тяжелых металлов в винодельческих средах не являются эффективными: несовершенна операция пробоподготовки, невозможно исключение проблем, связанных с матричным влиянием испытуемых образцов; методы не оперативны во времени.

Разработка эффективных систем мониторинга показателей безопасности винодельческой продукции, предусматривающих создание как собственно методов анализа, так и их метрологическое обеспечение, а также способов предупреждения попадания и/или удаления тяжелых металлов из вин, является актуальной научно-технической и гигиенической проблемой, решению которой и посвящена данная работа.

Тема диссертации определялась в соответствии с координационным планом важнейших работ ИВиВ "Магарац" (тема 678.36) номер госрегистрации UA01951003752. Отдельные разделы работы связаны с выполнением НИР по плану аккредитации Испытательного Центра винопродукции "Магарац" в системе сертификации УкрСЕПРО.

Цель работы - разработка эффективной системы мониторинга,

методов определения показателей безопасности винодельческой продукции (на примере тяжелых металлов), а также теоретическое обоснование и исследование способов предупреждения попадания и удаления тяжелых металлов из винодельческих сред.

Задачи исследования:

- разработать эффективные методы количественного определения тяжелых металлов в винодельческих средах и провести их метрологическую аттестацию;
- выявить основные источники попадания тяжелых металлов в винодельческую продукцию и усовершенствовать систему мониторинга за ее безопасностью;
- исследовать возможность применения новых средств, обеспечивающих удаление тяжелых металлов из винодельческих сред, и апробировать их в производственных условиях.

Научная новизна работы заключается в следующем: дана количественная оценка влияния компонентов состава винодельческой среды на результаты измерения массовой концентрации тяжелых металлов, на основании которой предложена усовершенствованная методика. Научно обоснованы подходы к организации и реализации системы контроля безопасности винопродукции, обеспечивающие повышение эффективности системы мониторинга.

Установлены закономерности изменения содержания тяжелых металлов в системе "почва - виноградный куст - сусло - вино", дифференцировано для белых и красных сортов винограда в зависимости от расстояния до автострады и интенсивности движения автотранспорта, а также кинетические закономерности адсорбции тяжелых металлов на активированном углеродном волокнистом материале (АУВМ) и экспериментально доказана высокая его эффективность для обработки вина по сравнению с существующими сорбентами, на основании чего предложен новый способ удаления тяжелых металлов из винодельческих сред (Патент №3006340 Украины).

Практическая значимость работы. Разработаны и аттестованы МВИ массовой концентрации тяжелых металлов: железа, меди, цинка, свинца, кадмия; установлены диапазоны измерений, показатели точности и сходимости. Методики использованы ИЦВ "Магарач" при испытании винодельческой продукции в целях ее сертификации.

Разработана и утверждена инструкция "Контроль показателей безопасности винограда, вторичных продуктов виноделия и вспомо-

гательных материалов на предприятиях Минсельхозпрода Автономной Республики Крым", в которой отражена организационная структура системы контроля за загрязнением винопродукции тяжелыми металлами.

Апробированы в производственных условиях и внедрены на Вахчисарайском винозаводе технологические режимы удаления избыточного содержания тяжелых металлов из вин с помощью активированного углеродного волокнистого материала. Экономический эффект от внедрения составил 8,29 млн грн. на 1000 дал вина (в ценах 1995 года).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Принцип методов определения тяжелых металлов в винодельческих средах, включая их метрологическое обеспечение, гарантирующих эффективное использование (экспрессность и точность) в системе мониторинга безопасности винопродукции.

2. Основы организационно-технической системы и решений по реализации контроля показателей безопасности винопродукции, базирующихся на закономерностях изменения содержания тяжелых металлов в системе "почва - виноградный куст - сусло - вино".

3. Кинетические закономерности адсорбции тяжелых металлов на поверхности АУВМ и обоснование технологических режимов детоксикации винопродукции.

Апробация работы. Основные положения работы доложены и получили положительную оценку на заседаниях Ученого Совета ИВиВ "Магарач" (1990 - 1995 гг.), Технического Совета отдела "Углеродных материалов и изделий на их основе" (Бровары, 1991), конференции молодых ученых и специалистов ("Вклад молодых ученых в развитие виноградарства и виноделия", Ялта, 1995), международной научно-практической конференции ("Научно-практические достижения в области виноградарства и виноделия", Ялта, 1993).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 печатных работ (в том числе одна брошюра и патент Украины).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из 3 глав, изложенных на 122 страницах машинописного текста, введения, списка использованной литературы из 120 наименований (в том числе 43 на русском и 77 на иностранных языках) и приложений, иллюстрирована 6 рисунками и 50 таблицами.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты и методы исследований

Объектами исследований служили 9 белых и красных сортов винограда *V. Vinifera* (произрастающих на виноградниках агрофирмы "Золотое Поле" и совхоза-завода Качинский), почва, листья, структурные элементы грозди, выжимки, дрожжевые осадки, виноматериалы и вина.

Количественную оценку адсорбции тяжелых металлов на поверхности АУВМ осуществляли по двум показателям изотермы адсорбции Ленгмюра и уравнения Фрейндлиха: предельная адсорбция (f_{∞}) и константа адсорбционного равновесия (К). Экспериментальные данные обрабатывались с применением компьютерной программы ADSORB.

Опыты проводились в лабораторных, полупроизводственных и производственных условиях. Полученные данные обрабатывались на ЭВМ с использованием метода наименьших квадратов; корреляционного и регрессионного анализов и проверкой статистических гипотез. Существенность установленных различий параметров проверяли по критериям Стьюдента и Фишера. Проверку гипотезы о согласии выборочного распределения с теоретическим осуществляли по критерию Пирсона.

2.2. Метод определения массовой концентрации тяжелых металлов в винодельческих средах

Принцип метода основан на исключении факторов, влияющих на результат измерения, путем использования специальных матричных растворов для калибровки и последующего прямого ввода образца в пламя ацетилен-воздух (или пропан/бутан-воздух) атомно-абсорбционного спектрофотометра (ААС).

Данные о влиянии качественного и количественного состава винодельческих сред на атомно-спектрометрическое определение тяжелых металлов при прямом вводе образца представлены на рис. 1 (а, б, в).

Результаты исследований свидетельствуют о том, что атомно-абсорбционные спектрометрические определения, в которых для калибровки используются стандартные растворы, приготовленные на бидистиллированной воде и растворах неорганических кислот,

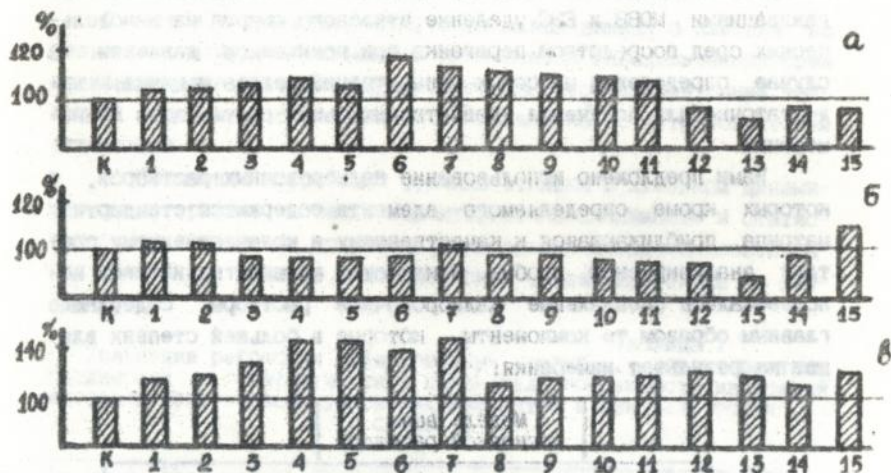


Рис. 1 Влияние компонентов состава винодельческих сред на погрешность (%) атомно-спектрометрического определения железа (а), меди (б), цинка (в)

к - раствор определяемого металла, приготовленного на бидистиллированной воде; опытные варианты (1-16) - серия анализируемых растворов, состоящих из определяемого металла с добавлением следующих компонентов: этилового спирта в концентрациях (%): 5; 7,5; 10; 12,5; 15, соответственно, в 1-5 варианты; 5 г/дм³ яблочной кислоты в 6; 7 г/дм³ лимонной кислоты в 7; сахара в концентрациях (г/дм³): 5; 15; 30; 100; 200; 300, соответственно, в 8-13; 10 г/дм³ глицерина в 14 и 100 мг/дм³ CaCl₂ 100 мг/дм³ MgCl₂ в 15 варианты

могут привести к ошибочным результатам. Поэтому применяемые в настоящее время официальные международные методы определения тяжелых металлов допускают для вина ошибочные показания в пределах до 20%, а в продуктах из винограда, содержащих повышенные концентрации сахаров (сусло, крепкие и десертные вина) - до 25%.

Нашими исследованиями установлено, что на результат измерения массовых концентраций железа, меди и цинка наряду с этиловым спиртом, существенное влияние оказывает наличие таких

компонентов, как углеводы, органические кислоты, глицерин и минеральные вещества. Поэтому предлагаемое международными организациями МОБВ и ЕЭС удаление этилового спирта из винодельческих сред посредством перегонки при пониженном давлении, в случае определения массовых концентраций железа и цинка, недостаточно для получения удовлетворительных результатов их измерений.

Нами предложено использование калибровочных растворов, в которых кроме определяемого элемента содержится стандартная матрица, приближающаяся к качественному и количественному составу анализируемой пробы. В качестве внешней калибровки использовались специальные калибровочные растворы, содержащие главным образом те компоненты, которые в большей степени влияют на результат измерения:

*Модель вина
(основной раствор)*

14 г - моногидрата лимонной кислоты
20 г - Глицерина
200 мг - хлорида кальция (CaCl_2)
200 мг - хлорида магния ($\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
довести до 1000 см³ бидистиллированной водой

Для образцов, состав которых значительно отличается от "стандартной матрицы", предложено использовать специальный модельный раствор с изменяющимся соотношением "спирт-сахар", который можно применять при анализе винограда, сусла, крепких алкогольных напитков и всех типов вин:

*Специальный
модельный раствор*

500 см³ основного раствора + (10х объемную долю этилового спирта в пробе, %) + (сахаров, в количестве равном содержанию восстанавливающих сахаров в образце, г/дм³) и довести объем до 1000 см³ бидистиллированной водой

Влияние компонентов винодельческих сред на результат определения массовой концентрации свинца и кадмия показало, что по причине их низкого содержания в винограде, сусле и вине образцы требуют, как правило, предварительного концентрирования с помощью минерализации. В результате минерализации исключаются

все возможные влияния матрицы на результат атомно-абсорбционного спектрометрического определения этих элементов в образцах.

С учетом полученных экспериментальных данных о влиянии на результат измерений отдельных компонентов винодельческих сред модифицирована методика определения массовой концентрации токсичных элементов с помощью ААС и проведена ее метрологическая аттестация.

Коэффициенты корреляции функций отклика в линейном динамическом интервале, а также характеристика сходимости и статистические показатели погрешности измерений массовой концентрации тяжелых металлов в винодельческих средах приведены в таблице 1.

Таблица 1

Уравнения регрессии калибровочных кривых, характеристика сходимости и статистические показатели погрешности измерений массовой концентрации токсичных элементов в винодельческих средах

Наименование металла	Линейный динамич. интервал (мг/дм ³)	Уравнение регрессии	Δ г/дм ³	dc, з мг/дм ³
Железо	0 - 5,00	$D=0,0414 \cdot C + 0,0565$	0,28	0,35
Кадмий	0 - 0,020	$D=0,1463 \cdot C - 0,0012$	0,001	0,002
Медь	0 - 5,00	$D=0,1708 \cdot C + 0,1195$	0,23	0,25
Свинец	0 - 0,25	$D=0,0160 \cdot C + 0,0010$	0,04	0,05
Цинк	0 - 5,00	$D=0,0814 \cdot C + 0,0665$	0,10	0,18

Анализ полученных уравнений показывает их высокую линейность ($R=0,8939-0,9989$; стандартная ошибка: 0,15-0,31) в исследуемых интервалах изменения массовой концентрации тяжелых металлов. Данные, полученные в ходе метрологической аттестации свидетельствует о том, что показатель точности, характеризуемый суммой абсолютных погрешностей, не превышает предельно допустимых значений (норм точности) (мг/дм³): 0,50 (Fe); 0,50 (Cu); 0,50 (Zn); 0,05 (Pb); 0,005 (Cd). Разработанная на основании полученных результатов "Методика выполнения измерений массовой концентрации токсичных элементов в винограде, виноматериалах, винах и коньяках" была аттестована и на нее выдано свидетельство об аттестации N 34. Методика использована для

исследования источников попадания токсичных элементов в продукты переработки винограда, совершенствования системы мониторинга их безопасности, а также для обоснования технологических приемов удаления токсичных элементов из винодельческих сред с использованием АУВМ.

2.3. Закономерности изменения содержания тяжелых металлов в системе "почва-виноградный куст-сусло-вино" и совершенствование системы мониторинга безопасности в винодельческой промышленности

Опыты по изучению закономерностей изменения содержания тяжелых металлов в винопродукции проводили по схеме, предусматривающей оценку естественного потенциала тяжелых металлов винограда и последующего изменения их количественного состава при переработке винограда, брожении сусла, обработке и хранении виноматериалов.

Средние значения массовой концентрации тяжелых металлов в почве и листьях винограда, произрастающего на 21 участке Севастопольской зоны и зоны Восточного Крыма, в пересчете на сухую массу (мг/кг) составили, соответственно: почва - 54,48(Fe), 72,24(Cu), 22,31(Zn), 20,00(Pb), 0,466(Cd); листья - 8,8(Fe), 22,5(Cu), 9,50(Zn), 6,75(Pb) и 0,0268(Cd).

Результаты, полученные при изучении распределения тяжелых металлов по структурным элементам виноградной грозди, представлены в таблице 2.

Для белых сортов винограда, независимо от элемента, максимальное его содержание (порядка 50 %) сосредоточено в мякоти; в семенах содержится 36 % и лишь 14 % тяжелых металлов накапливается в кожице. Распределение токсичных элементов в случае красных сортов винограда носит более равномерный характер; 40 % токсичных веществ сосредоточены в семенах, 36 % - в мякоти и 24 % - в кожице. Полученные результаты свидетельствуют о наличии сортовых особенностей в накоплении и распределении токсичных веществ по отдельным структурным элементам виноградной ягоды.

В результате последующих исследований было установлено, что содержание тяжелых металлов в сусле близко к значению их

содержания в винограде.

Все типы вин к концу спиртового брожения содержат намного меньше тяжелых металлов, чем соответствующее сусло, из которо-

Таблица 2

Распределение тяжелых металлов по структурным элементам виноградного куста белых и красных сортов винограда (средние данные за 1992 - 1995 гг.)

Структурные элементы	Токсичные вещества, мг/кг сухого веса				
	Fe	Cu	Zn	Pb	Cd
Кожица	23,1	10,6	5,1	1,09	0,078
Мякоть	2,2	1,6	1,2	0,18	0,042
Семена	14,8	6,5	5,8	0,72	0,168
Гребни	28,5	24,9	8,6	6,75	1,050

го они приготовлены. Около 90 % анализируемых образцов вин в конце спиртового брожения содержали следующие количества тяжелых металлов: Fe 0,7 - 3,8 мг/дм³; Cd 0 - 1 мкг/дм³; Pb 0 - 0,012 мг/дм³; Cu 0 - 1,3 мг/дм³; Zn 0 - 0,30 мг/дм³. В процессе спиртового брожения происходит существенное снижение массовых концентраций тяжелых металлов: Cd 87 - 100 %; Pb 71 - 100 %; Cu 45 - 100 %; Zn 28 - 100 %; Fe 28 - 71 %. В процессе яблочно-молочного брожения содержание тяжелых металлов в винах практически не изменяется.

Выявленные величины массовых концентраций тяжелых металлов в почве, винограде, сусле, виноматериалах, винах и вторичных продуктах виноделия хорошо согласуются с данными по их выведению в процессе спиртового брожения. Тяжелые металлы адсорбируются на поверхности дрожжевых клеток, о чем свидетельствует их повышенное содержание в дрожжевых осадках. Около 70 % дрожжевых осадков содержат следующие массовые концентрации тяжелых металлов: Cd 5 - 20 мкг/кг; Pb 0,015 - 0,092 мг/кг; Cu 0,8 - 4,3 мг/кг; Zn 0,2 - 0,65 мг/кг; Fe 1 - 5,8 мг/кг.

Как правило, содержание тяжелых металлов в выжимках, полученных в результате переработки винограда по "красному" способу, намного ниже по сравнению с образцами выжимок белых сортов винограда. Объясняется это тем, что в процессе переработки винограда по "белому" способу (в том числе и приготовление шам-

панских виноматериалов) тяжелые металлы из-за непродолжительного контакта сусла с мезгой не переходят в жидкую среду.

Полученные данные о содержании тяжелых металлов во вторичных продуктах виноделия (выжимки, дрожжевые осадки) свидетельствуют о необходимости контроля с целью предупреждения загрязнения этими продуктами окружающей среды.

С целью изучения связи содержания тяжелых металлов с различными стадиями технологической цепи, нами проведен анализ экспериментальных данных методом линейной регрессии по двум основным стадиям:

- стадия N 1 - "растение - виноградная гроздь";
- стадия N 2 - "виноград - сусло - вино".

На первой стадии, в силу "биодоступности" исследуемых катионов для виноградного растения, логично было предположить, что чем больше концентрация тяжелых металлов в почве, тем выше их содержание в различных органах виноградного куста. Полученные результаты не подтверждают эту гипотезу, поскольку анализ образцов листьев и винограда с участков, характеризующихся максимальным содержанием тяжелых металлов, не подтвердил наличие максимальных количеств исследуемых элементов по сравнению с образцами листьев и винограда с других участков. Анализ экспериментальных данных методом линейной регрессии (табл.3) выявил слабую корреляцию для исследуемых систем "листья - виноград", из-за сложности отбора представительной пробы образцов листьев и винограда с экспериментальных участков.

На второй стадии переработки винограда и получения вина установлены более высокие коэффициенты корреляции между исследуемой парой переменных "виноград - сусло". Это обусловлено тем, что для приготовления сусла использовали весь виноград участка, и получаемое сусло является более гомогенным по химическому составу.

Полученные данные о содержании тяжелых металлов в винограде и закономерностях его изменения в процессе приготовления вин были положены в основу совершенствования системы контроля (обоснование выбора объекта и периодичности контроля) за безопасностью винограда, вина, вспомогательных материалов и вторичных продуктов виноделия. Для этого совместно с Крымским центром метрологии, стандартизации и сертификации и Минсель-

ховпродом Автономной республики Крым разработана и утверждена инструкция "Контроль показателей безопасности винограда, вторичных продуктов виноделия и вспомогательных материалов на предприятиях Минсельхозпрода Автономной Республики Крым". В системе контроля за безопасностью винограда и продуктов его переработки, согласно разработанной инструкции, следует выделить три основных этапа: отбор образцов для анализа, лабораторный анализ и обобщение результатов анализа. Отбор образцов для анализа. Учитывая, что попадание тяжелых металлов в винодельческую продукцию может происходить на любом этапе производства, отбор образцов для анализа рекомендуется производить на различных этапах: перед сбором урожая, в процессе переработки винограда, обработки виноматериалов вспомогательными материалами, при хранении и перед реализацией в торговую сеть.

Таблица 3
Корреляционные зависимости между различными стадиями технологического процесса

Наименование металла	Исследуемые переменные	Уравнения регрессии	Коэффициент корреляции (R)
Кадмий	листья (X), в-д (Y)	$Y=0,34X + 0,24$	0,52
	в-д (X), сусло (Y)	$Y=0,36X + 5,96$	0,66
Медь	листья (X), в-д (Y)	$Y=0,07X + 6,68$	0,12
	в-д (X), сусло (Y)	$Y=0,51X + 0,07$	0,78
Свинец	в-д (X), сусло (Y)	$Y=0,01X + 0,013$	0,49
Железо	листья (X), в-д (Y)	$Y=0,30X + 1,60$	0,77
	в-д (X), сусло (Y)	$Y=0,84X - 1,26$	0,96
Цинк	листья (X), в-д (Y)	$Y=0,07X + 0,98$	0,45
	в-д (X), сусло (Y)	$Y=0,68X - 0,20$	0,95

Лабораторный анализ образцов проводится в соответствии с разработанной "Методикой выполнения измерений массовой концентрации токсичных элементов в винограде, виноматериалах, винах и коньяках". Обработка результатов анализа и их обобщение. При статистической обработке предлагается определять медиану и 90 % уровень загрязнения - показатели, характеризующие реальный уровень загрязнения винодельческой продукции тяжелыми металлами.

ми в данном регионе. Результаты определения содержания тяжелых металлов в винодельческой продукции оформляются в виде протокола испытаний и направляются в Орган по сертификации.

В таблице 4 обобщены результаты анализов винодельческой продукции (виноград, вина, коньяки) в целях ее сертификации.

Предлагаемая организационная структура системы контроля за безопасностью винодельческой продукции, вспомогательных материалов и вторичных продуктов виноделия включает три уровня: мониторинг, разработку необходимых профилактических мероприятий и внедрение их через министерства и ведомства, ответственные за производство, импорт и экспорт винодельческой продукции. Наличие обратной связи в предлагаемой структуре делает систему контроля более эффективной. Полученные данные использованы для оценки качества импортируемой и экспортируемой винопродукции, а также поиска технологических приемов приготовления вин, направленных на предупреждение накопления или для удаления тяжелых металлов.

Таблица 4
Частота и уровни загрязнения винодельческой продукции тяжелыми металлами
(Обобщенные результаты анализов за 1992 - 1995 гг.)

Наименование металла	Количество образцов,		Концентрация, мг/дм ³		Медиана (б 50), мг/дм ³	90%-ный уровень (б 90), мг/дм ³	
	общее	содержащих данный металл	пред. колебания	среднее значение			
							норма
Железо	214	203(95%)	28(14%)	0,8-16,5	5,4	5,1	8,9
Медь	167	167(100%)	10(6%)	0,6-5,9	1,4	1,30	2,5
Цинк	84	70(83%)	но(0%)	0,04-2,3	0,95	0,36	2,2
Свинец	58	31(53%)	2(3%)	0,05-0,38	0,12	0,05	0,20
Кадмий	62	50(80%)	2(4%)	0,003-0,068	0,014	0,005	0,015

2.4. Разработка технологических приемов приготовления вина, направленных на предупреждение накопления или для удаления тяжелых металлов

Обнаружение тяжелых металлов в винограде, винодельческой продукции, вторичных продуктах виноделия и вспомогательных материалах в количествах выше ПДК ставит задачи по разработке в рамках системы контроля безопасности эффективных способов предупреждения и удаления их из состава сырья и готовой продукции.

Среди факторов, оказывающих наибольшее влияние на содержание тяжелых металлов, можно отметить: попадание в продукты взвешенных частиц почвенной природы и выхлопные газы автомобилей (порядка 75 % загрязненных продуктов).

Исследовали влияние тяжелых металлов, экстрагирующихся из частиц почвы, на качество белых и красных столовых вин. Для этого при переработке винограда добавляли в сусло перед брожением по 1 г/дм³ почвы (опытный вариант). В качестве контрольного варианта служили вина, полученные без добавления в сусло почвы. Из полученных экспериментальных данных следует, что по сравнению с контрольными вариантами, переход тяжелых металлов из частиц почвы (пыли) является существенным и составляет 50 - 80 % от их содержания в почве.

С целью ограничения попадания тяжелых металлов в больших количествах из почвы в качестве профилактических мер рекомендуется:

- не проводить сбор урожая при ветреной погоде, способствующей попаданию на виноград частиц пыли;
- максимально предупредить раздавливание ягод винограда при его транспортировке на промышленную переработку;
- образовавшееся сусло из кузова автотранспорта рационально отделять от основной массы и отдельно обрабатывать до получения готовой продукции, используя в дальнейшем в купаж с другими виноматериалами;

Оценку влияния интенсивности движения автотранспорта изучили на примере попадания тяжелых металлов на виноградники, произрастающие на различных расстояниях от автомобильной доро-

ги (0...200 м через интервал 20 м) Феодосия - Симферополь - Севастополь.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует, что виноград, собранный с находящихся вблизи автомагистрали кустов, содержит в 4,2 - 13,2 раза больше тяжелых металлов по сравнению с виноградом, собранным с кустов, находящихся на расстоянии не менее 200 м от автомагистрали.

Зависимость между концентрацией тяжелого металла в винограде и расстоянием до автомобильных дорог подчиняется квадратичной функции (табл.5).

Учитывая данные экспериментальных исследований, виноград, собранный вблизи автомагистралей (как минимум 100 м), рекомендуется перерабатывать отдельно, с целью предупреждения загрязнения других партий сырья, полуфабрикатов и готовой продукции.

Следует отметить, что существующие меры предупреждения попадания тяжелых металлов в винопродукцию (наряду с ограниченностью их практического применения) не могут привести к полному обезвреживанию винодельческой продукции. Для достижения этой цели необходимы дополнительные приемы.

Таблица 5

Корреляционные зависимости между концентрацией тяжелого металла (Y) в винограде и расстоянием до автомобильных дорог (X)

Тяжелый металл	Уравнение регрессии	Коэффициент корреляции (R ²)
Железо	$Y = 20,15 - 0,21X + 6,93 * 10^{-4}X^2$	0,90
Медь	$Y = 21,45 - 0,11X + 1,54 * 10^{-4}X^2$	0,99
Цинк	$Y = 4,63 - 0,04X + 1,29 * 10^{-4}X^2$	0,94
Свинец	$Y = 2,31 - 0,03X + 9,42 * 10^{-5}X^2$	0,94
Кадмий	$Y = 0,032 - 3,07X + 1,00 * 10^{-6}X^2$	0,81

Одним из перспективных приемов для применения в промышленных масштабах являются способы адсорбции тяжелых металлов, с целью их удаления из жидких пищевых продуктов.

Для обоснования технологических режимов удаления тяжелых металлов с использованием АУВМ, были изучены кинетические особенности их адсорбции из модельных растворов, имитирующих по составу вина. В ходе исследования адсорбции тяжелых металлов

на АУВМ учитывали следующие технологические факторы и параметры обрабатываемой среды: время установления равновесной концентрации, концентрацию тяжелых металлов, температуру, объемную долю этилового спирта, рН и тип применяемого активированного угля (табл.6). Обобщая полученные экспериментальные данные, можно сделать следующие выводы:

- равновесная концентрация между тяжелыми металлами и АУВМ устанавливается на 30 с их контакта; адсорбция тяжелых металлов на поверхности АУВМ хорошо описывается уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха;
- температурные условия в интервале от минус 5 °С до плюс 25 °С не оказывают существенного влияния на предельную адсорбцию АУВМ;
- эффект адсорбции тяжелых металлов на поверхности АУВМ зависит, главным образом, от их начальной концентрации в растворе, рН среды и содержания этилового спирта в обрабатываемом продукте;
- существенные различия адсорбционных свойств наблюдаются у разных типов активированных углей; АУВМ имеет в 2 раза большую предельную адсорбцию по сравнению с активированными углями животного и растительного происхождения.

Полученные данные легли в основу разработки технологических режимов удаления тяжелых металлов из винопродукции с использованием сорбционной очистки на АУВМ. Для этого на первом этапе исследований проводили сравнительную оценку традиционных для виноделия сорбентов и новых перспективных препаратов (АУВМ), а в дальнейшем определяли их влияние на физико-химический состав и качество обрабатываемых продуктов.

Экспериментально установлена максимальная степень удаления из среды тяжелых металлов с помощью АУВМ: обеспечивается удаление 53 % железа, 41 % меди, 16 % цинка, 25 % свинца и 7,8 % кадмия. Эти данные подтверждают результаты, полученные в опытах с модельными растворами, имитирующими по составу вино. Высокую сорбционную способность волокнистого активированного угля можно объяснить развитой эффективной поверхностью сорбентов, и "мозаичной" структурой заряда. Учитывая экранирующее действие высокомолекулярных соединений на частицах сорбента, рекомендуется АУВМ вводить в обрабатываемый виноматериал при

Таблица 6
Влияние технологических факторов и параметров обрабатываемой среды на значения предельной адсорбции тяжелых металлов на поверхности АУВМ

Технологические факторы и параметры среды	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb
Исходная концентрация металлов: 1 ПЛК 10 ПЛК	0,645 0,265	0,571 0,190	0,192 0,086	0,133 0,075	0,313 0,168
Температура: - 5 °С + 25 °С	0,443 0,452	0,372 0,391	0,156 0,158	0,081 0,083	0,244 0,251
Объемная доля этилового спирта, (% об): 7,0 20,0	0,450 0,512	0,395 0,442	0,156 0,190	0,080 0,100	0,244 0,301
Показатель pH: 3,20 3,80	0,430 0,506	0,372 0,438	0,150 0,177	0,079 0,093	0,239 0,281
Тип сорбента: АУВМ Аур	0,430 0,238	0,372 0,207	0,150 0,083	0,079 0,044	0,239 0,133

перемешивании в течение 0,5-1,0 ч.

Результаты оценки влияния АУВМ на физико-химический состав и качество обрабатываемых вин показали, что при обработке виноматериалов АУВМ не наблюдаются существенные изменения объемной доли этилового спирта, титруемых и летучих кислот. Однако существенные изменения при обработке АУВМ происходят в фенольном комплексе виноматериалов, и особенно лабильных к кислороду формах: лейкоантоцианах и мономерах. Опытные виноматериалы характеризуются также пониженным содержанием высших спиртов, обладают повышенной устойчивостью к окислительному покоричневению (снижение показателя D_{420}) и по качеству находятся на уровне контрольного варианта. Таким образом, выявленные характеристики процесса обработки виноматериалов АУВМ, с точки зрения изменения их физико-химического состава и качества, позволяют утверждать о перспективности использования АУВМ в винодельческой промышленности.

2.5. Производственная апробация и внедрение технологических режимов обработки вин с использованием АУБМ

На основании проведенных исследований кинетики адсорбции тяжелых металлов на поверхности АУБМ и его влияния на физико-химический состав и качество вино-материалов нами разработаны технологические режимы обработки вин, с целью удаления избыточного содержания тяжелых металлов.

Предварительные испытания проведены в условиях Вахчисарайского винозавода, главным образом, на сливах, образующихся в результате работы розливочного аппарата и содержащих избыточные концентрации тяжелых металлов.

Анализы исходной массовой концентрации тяжелых металлов в образцах Алиготе искристое и Вахчисарайский Фонтан дали результаты, приведенные в таблице 7.

Производственную оклейку вино-материалов проводили по двум схемам :

Контроль: ЖКС (0,5 - 0,76 г/дал) + таннин (2 г/дал) + желатин (2 г/дал);

Опыт: ЖКС (0,5 г/дал) + АУБМ (1 г/дал) + таннин (2 г/дал) + желатин (2 г/дал).

Таблица 7
Исходное содержание тяжелых металлов в вино-материалах (Вахчисарайский Фонтан и Алиготе искристое)

Тяжелые металлы	Вахчисарайский Фонтан			Алиготе искристое
	(900дал)	(1695дал)	(3930дал)	(2500дал)
Железо	53,2	73,6	61,6	60,0
Медь	1,78	1,20	0,84	0,84
Свинец	0,28	0,20	0,25	0,28
Цинк	1,20	1,10	0,95	1,28
Кадмий	0,01	0,02	0,01	0,01

В результате производственной оклейки вино-материалов, согласно опытной схеме, получены данные, которые приводятся в таблице 8.

По остальным физико-химическим показателям вино-материалы в конце технологического процесса их производства соответствовали требованиям ГОСТ 7208.

Установлено, что применение контрольной схемы не позволяет за один цикл обработки достичь пределов содержания тяжелых ме-

Таблица 8
 Результаты предварительных испытаний технологии обработки виноматериалов АУВМ с целью удаления избыточного содержания тяжелых металлов

Тяжелые металлы	Алиготе искристое	Бахчисарьский		Фонтан
	2500 дал	900 дал	1695 дал	3930 дал
Железо	10,6	14,5	13,5	13,1
Медь	0,30	1,00	0,68	0,50
Свинец	0,22	0,24	0,12	0,20
Цинк	0,78	1,15	1,08	0,90
Кадмий	0,008	0,01	0,02	0,01

таллов, предусмотренных медико-биологическими требованиями (особенно по показателю массовой концентрации железа). Для этих целей, как правило, в производственных условиях проводится вторичная обработка, что связано с потерями виноматериалов и высоким расходом вспомогательных материалов.

Таким образом, предлагаемая технология обработки виноматериалов с использованием АУВМ позволяет существенно уменьшить концентрацию тяжелых металлов при достижении значительного снижения себестоимости продукции и повышения гигиенических свойств виноматериалов. Экономический эффект от внедрения разработанной технологии составляет 8,29 млн крб. на 1000 дал вина (в ценах на 1995 год).

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ ПРОИЗВОДСТВУ.

1. Разработан комплексный подход к созданию методов контроля показателей безопасности винопродукции. Они включают в себя разработку и метрологическое обеспечение методики определения массовых концентраций токсичных элементов в сусле и винопродукции с последующим ее применением в комплексных системах мониторинга, на основе чего предложены меры по предупреждению загрязнения и способы удаления тяжелых металлов из винопродукции.

2. На основании исследования зависимости показателя точности атомно-абсорбционных спектрометрических измерений от качественного и количественного состава винодельческих сред разработана МВИ массовой концентрации токсичных элементов, определены точностные метрологические характеристики и проведена ее аттес-

тация в установленном порядке. Методика включена в область аккредитации ИЦВ "Магарач" и используется при испытании винопродукции в целях сертификации.

3. Дана количественная оценка исходного содержания тяжелых металлов в основных сортах винограда и установлена функциональная связь между содержанием этих элементов в винопродукции и стадиями технологического процесса приготовления различных типов вин: "растение-виноградная гродь" и "виноград-сусло-вино-вторичные продукты". Обоснованы выбор объекта для испытания, метод отбора представительной пробы, периодичность ее контроля, способы обработки результатов анализа и их обобщение.

4. Усовершенствована организационная структура системы контроля за безопасностью винодельческой продукции, вспомогательных материалов и вторичных продуктов виноделия, включающая в себя три уровня: мониторинг, разработка необходимых профилактических мероприятий и внедрение их в производство через соответствующие министерства и ведомства; наличие обратной связи в предлагаемой организационной структуре делает систему контроля более эффективной. Разработана технологическая инструкция контроля показателей безопасности, которая передана на предприятия винодельческой промышленности для внедрения.

5. На основании исследования путей попадания тяжелых металлов в винопродукцию разработаны рекомендации по предупреждению загрязнения сырья и полуфабрикатов, основывающиеся на ограничении попадания частиц почвы в сусло и отдельной переработке сырья, собранного с виноградников, расположенных вблизи автострад (как минимум 100 м).

6. Анализом кинетических закономерностей адсорбции тяжелых металлов на поверхности активированного углеродного волокнистого материала установлено, что основными факторами, оказывающими влияние на эффективность их удаления, являются: начальная концентрация тяжелых металлов в растворе, pH среды и содержание этилового спирта в обрабатываемом продукте.

Выявленные закономерности и новые сведения о механизме адсорбции тяжелых металлов на поверхности АУВМ легли в основу разработки технологических режимов их удаления из винопродукции.

7. На основании выполненных исследований для внедрения в

винодельческую промышленность предложены :

- "Методика выполнения измерений массовой концентрации токсичных элементов в винограде, виноматериалах, винах и коньяках" (эффект от внедрения метода составляет 325 тыс крб. на проведение одного анализа в ценах на 1995 год.

- Технологическая инструкция "Контроль показателей безопасности винограда, вторичных продуктов виноделия и вспомогательных материалов на предприятиях Минсельхозпрода Автономной Республики Крым";

- Технологические режимы по удалению тяжелых металлов с использованием АУВМ, которые прошли производственные испытания на Вахчисарайском винааводе. Экономический эффект от применения данного сорбента в технологических схемах обработки виноматериалов составляет 8,29 млн крб. на 1000 дал (в ценах на 1995 г).

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Валуйко Г.Г., Косюра В.Т., Жавжарова О.К., Арпентин Г.Н., Жияякова Т.А., Виноградов В.А. Тяжелые металлы в винограде и вине -М.:АгрониИТЭИПП. Серия 15. Винодельческая промышленность. Выпуск 2, 1995. - 27С.

2. Арпентин Г.Н., Валуйко Г.Г., Жавжарова О.К. Связь структуры дипептидов с их антиоксидантной активностью //Виноградарство и виноделие. -1993. -N1-2. - С.48-55.

3. Патент 93006340 Украины МКИ С12 Н 1/02 Способ фильтрования виноматериалов и пива/ Валуйко Г.Г., Калдаре И.Г., Жавжарова О.К., Клевцов В.Н., Кондратюк П.П. - Приоритет от 26.07.93.

4. Жавжарова О.К., Калдаре И.Г. Перспективы использования активированного углеродного волокнистого материала в виноделии//Научно-практические достижения в области виноградарства и виноделия. Тез.докл.конференции молодых ученых и специалистов на иностранных языках. -Ялта,1992. С.50-52.

5. Калдаре И.Г., Жавжарова О.К. Влияние адсорбционно-десорбционного метода производства энокрасителя на его цветные характеристики//Вклад молодых ученых в развитие виноградарства и виноделия. Тез.докл.международной научно-практической конференции. -Ялта,1993. С.53-54.

АННОТАЦИЯ

Жавжарова О.К. Повышение эффективности системы контроля показателей безопасности в винодельческой промышленности. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.18.07. - технология продуктов брожения. Институт винограда и вина "Магарач", Ялта, 1995 г.

Защищаются научные работы, которые содержат теоретические исследования по созданию методов контроля показателей безопасности винопродукции. Они включают в себя разработку и метрологическое обеспечение методики определения массовых концентраций тяжелых металлов в сырье и винопродукции, с последующим ее применением в комплексных системах мониторинга, на основе чего предлагаются меры по предупреждению загрязнения и способы удаления тяжелых металлов из винопродукции. Дана количественная оценка исходного содержания тяжелых металлов в винограде. Установлены закономерности изменения содержания этих элементов в винопродукции, а также на стадиях технологического процесса приготовления вин различных типов. Разработаны рекомендации по предупреждению загрязнения сырья тяжелыми металлами и обоснованы технологические режимы по их удалению из винодельческих сред. Осуществлена производственная апробация предложенных разработок, приводятся данные об их эффективности.

Ключевые слова: виноград; вино; железо; медь; цинк; свинец; кадмий; показатели безопасности; атомно - абсорбционная спектрометрия; активированный углеродный материал.

ANNOTATION

Zhavzharova O.K. Increasing the effectiveness of the safety indices control system in vine industry. The candidate of technical sciences thesis. Speciality 05.18.07 - Fermentation products technology. Institute for Vine and Wine "Magarath", Yalta, 1995.

The objective of the work is to develop methods for the safety indices control of wine products. The technique for the determination of bulk concentrations of toxic substances in wine materials and finished products which can be used in complex monitoring systems and the ways of preventing contamination of wine materials and removing heavy metals from the wine products have been developed. The quantitative estimations of the initial concentrations of heavy metals in grapes has been obtained. Characteristic changes in heavy metals concentrations have been determined according to different wine types and stages of the technological process. Recommendations for preventing contamination of wine materials with heavy metals have been developed. The technological regimes that promote the elimination of heavy metals from wine media have been provided with the theoretical basis. The industrial approbation of the proposed developments has been conducted. The effectiveness data have been obtained.

Key words: grapes; wine; iron; copper; zinc; cadmium; lead; safety indices; atomic absorption spectrometry; activated carbon fibrous material

407522

ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИИ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.

- МВИ - методика выполнения измерений
- УкрСЕПР - Украинская система сертификации
- ИЦВ - испытательный центр винопродукции
- ААС - атомно-абсорбционная спектрофотометрия
- АУВМ - активированный углеродный волокнистый материал
- A_{∞} - предельная адсорбция (мг/г)
- K - константа адсорбционного равновесия
- R - коэффициент детерминации
- Δg - абсолютная суммарная погрешность (показатель точности, мг/дм³)
- dc - норма сходимости (мг/дм³)
- D - оптическая плотность
- C - массовая концентрация (мг/дм³)
- ПДК - предельно-допустимая концентрация, мг/дм³
- 650 - медиана содержания тяжелых металлов, мг/дм³
- 690 - 90%-ный уровень содержания тяжелых металлов, мг/дм³

Подписано к печати Формат 60x84 1/16 Объем 1 п.л. Заказ № 99
Тираж 100

Печатная гр. ИВВВ "Магарач" г. Ялта, ул. Кирова 31.