

УДК 663.2: 613.3

КИНЕТИКА АРОМАТИЧЕСКОГО СОСТАВА ВИНОГРАДНЫХ ВИН В ПРОЦЕССЕ ХРАНЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИСТЕМНОГО ФУНГИЦИДА

Антоненко М.В., канд. техн. наук,

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

Реферат. Установлено, что под действием пенконазола, который, играет роль катализатора химических и ферментативных реакций, происходят превращения, способствующие изменению состава ароматических компонентов вина.

Ключевые слова: остаточные количества пестицидов, фунгициды, триазолы, ароматические вещества

Summary. Found that under penconazole, which acts as a catalyst of chemical and enzymatic reactions occur conversion promoting change of aromatic components wine.

Key words: residual pesticides, fungicides, triazoles, flavoring

Введение. Ранее проведенные нами исследования подтвердили обнаружение остаточных количеств пестицидов различных химических классов в продуктах переработки винограда, в том числе вине [1,3,5,6]. Забота о здоровье потребителей приобретает в наше время исключительно важное значение, поэтому необходимо всестороннее изучение последствий химических средств защиты растений, в связи с их опасными свойствами, такими как тератогенность, канцерогенность, мутагенность и др.

Одним из широко используемых в виноградарстве системных фунгицидов является препарат «Топаз», действующим веществом которого является пенконазол, принадлежащий к триазольному химическому классу.

Существуют сведения о длительной сохранности триазолов в кислых многокомпонентных средах, а так же о их негативном влиянии на химический состав виноградных вин, а именно органические кислоты [2], фенольные соединения, включая антоцианы красных вин и биологически ценные соединения.

Изучение влияния присутствия триазолов на состав ароматических компонентов столовых белых вин, и, как следствие, на качество продукта и потребительскую безопасность ранее не проводилось, поэтому данный вопрос актуален и потребовал всесторонних исследований в этой области.

Цель исследований – выявить закономерности изменения ароматического состава белого сухого вина в присутствии системного фунгицида триазольного класса - пенконазола.

Объекты и методы исследований. Объектами исследований были белые столовые виноматериалы из сорта винограда Шардоне, полученные в цехе микровиноделия ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии, изначально не содержащие триазолов, в которые искусственно был внесен пенконазол в концентрации 10 мг/дм³.

Исходные вина по содержанию всех основных компонентов химического состава соответствовали нормам и показателям качества [4].

Все образцы вин с привнесенным пенконазолом хранились при температуре +5 °С в плотно закрытых, полностью налитых бутылках в темном месте, исключая тем самым любое влияние внешних факторов: света, температуры и др..

Для сравнения были взяты контрольные вина, из той же партии, но без добавления пенконазола. По истечении 10, 20 и 40 суток экспериментальные образцы вин анализировались на наличие ароматических компонентов.

Результаты и обсуждение. Результаты исследований (табл. 1, 2) свидетельствуют о том, что в образцах белых вин с добавлением пенконазола концентрация ацетальдегида, основного компонента из группы альдегидов претерпевает различные изменения. По сравнению с данными контрольного образца на 2 сутки содержание ацетальдегида снижается более, чем в 2 раза, затем на 10 сутки увеличивается в 6 раз, к концу эксперимента становится равным $60,1 \text{ мг/дм}^3$ (рис. 1). Следует заметить, что график изменения ацетальдегида в ходе хранения в присутствии пенконазола носит синусоидальный характер и отличается от контрольного варианта более низкой концентрацией (на 12-16 мг/дм^3).

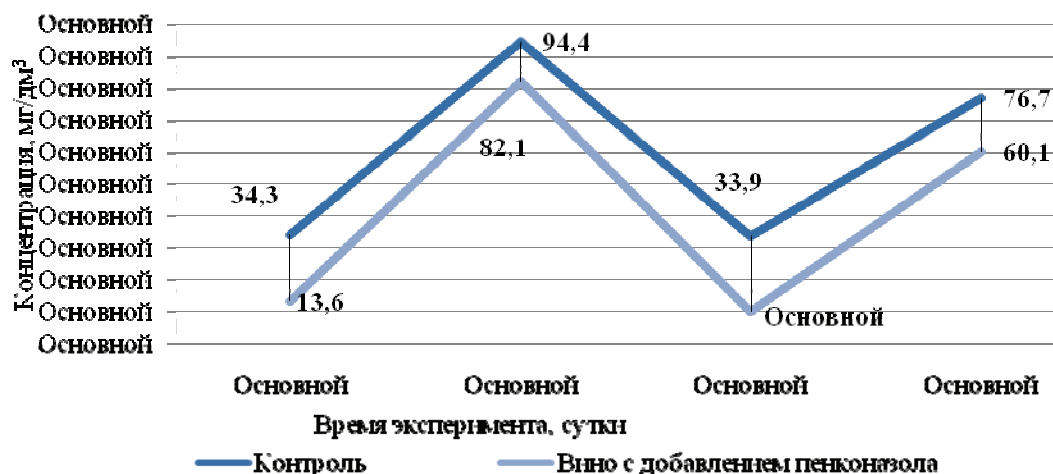


Рис. 1. Изменение концентрации ацетальдегида под действием пенконазола в белом вине

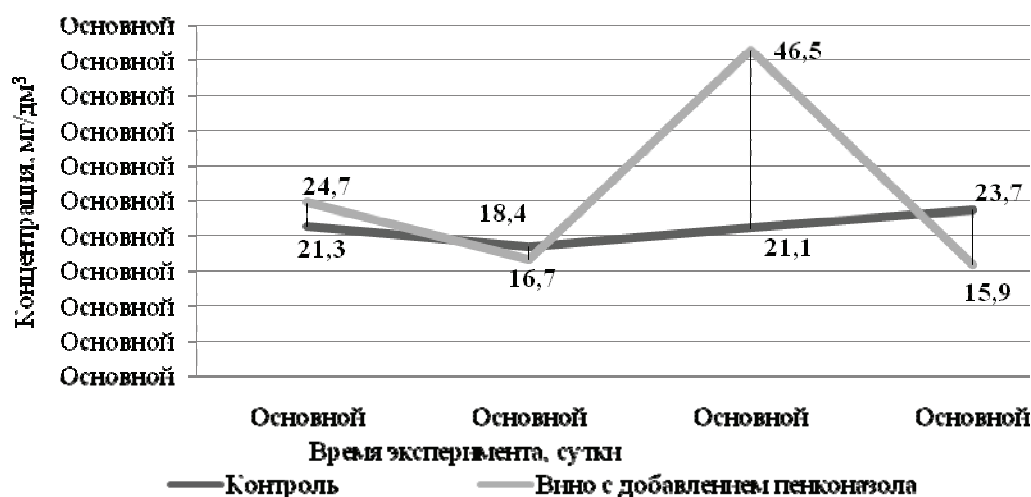


Рис. 2. Изменение концентрации капринового альдегида под действием пенконазола в белом вине

Присутствие в вине пенконазола значительным образом сказывается и на концентрации капринового альдегида (рисунок 2). Изменение его концентрации носит скачкообразный характер. На 30 сутки массовая концентрация капринового альдегида резко возрастает, а затем стремительно падает до величины $15,9 \text{ мг/дм}^3$, что на $17,8 \text{ мг/дм}^3$ меньше, чем в контрольном варианте. Каприновый альдегид обладает сильным запахом, в разбавленном состоянии напоминающим сладкий апельсин, он придает вину аромат цитрусовых.

Таким образом, хранение вин в присутствии пенконазола способствует снижению массовой концентрации альдегидов, о чем свидетельствуют приведенные данные (табл. 1, 2; рис. 1-3).

Из 10-ти выявленных сложных эфиров, таких как этилформиат, метилацетат, этилвалериат и др. большую долю занимают этилацетат и метилацетат. Присутствие триазола в вине не оказало значительного влияния на концентрацию этилацетата, этилформиата – их содержание во время выдержки соизмеримо с массовой концентрацией этих компонентов в контрольном образце.

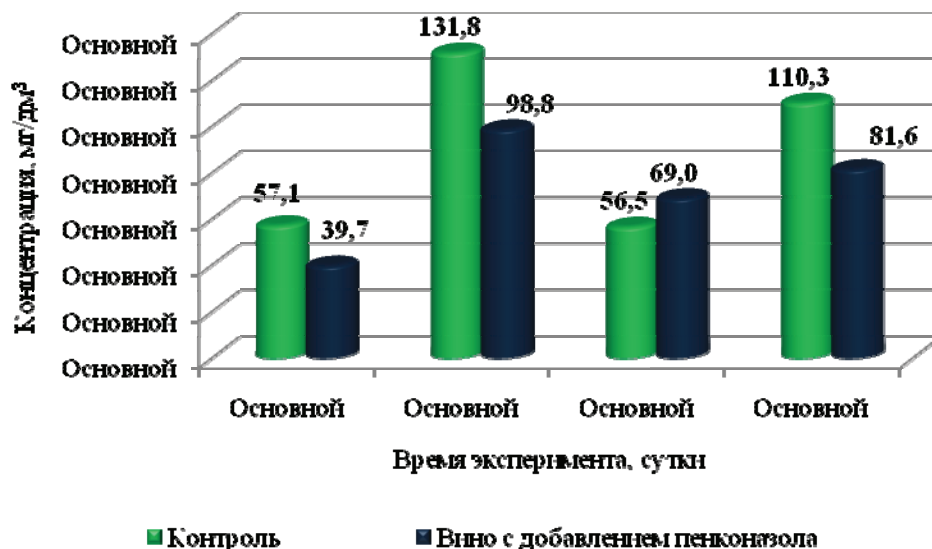


Рис. 3 – Изменение общей суммы альдегидов под действием Пенконазола

Следует отметить, что присутствие пенконазола способствовало образованию значительного количества метилкаприната, равного 33,9 мг/дм³ на 40 сутки после начала эксперимента, что и отразилось на общем содержании сложных эфиров в образце с добавлением пенконазола, которое в итоге составило 111,1 мг/дм³, что на 25,4 мг/дм³ больше, чем в контрольном образце. Таким образом, пенконазол, как сильный окислитель, способен смещать равновесие реакции этерификации, чем и объясняется увеличение содержания метилкаприната.

Следует отметить также динамику изменения массовой концентрации этиллактата. В образце белого вина с добавлением пенконазола его содержание возрастает в 2 раза уже в течение первых суток выдержки по сравнению с контролем, на 10 сутки – в 41 раз. К концу эксперимента количество этиллактата снижается до минимального (0,01 мг/дм³), что соизмеримо с его концентрацией в контрольном образце (рисунок 4).

Ацетали - продукты взаимодействия альдегидов со спиртами. В результате исследования выявлены метилацеталь и этилацеталь. Их накопление происходит медленно, и они были обнаружены к концу эксперимента. Причем, в образце белого вина с добавлением пенконазола содержание метилацетала несколько выше, чем в контрольном образце.

Изменение концентрации метанола на протяжении всего исследования носило более устойчивый характер, в обоих случаях концентрация находилась на уровне от 48,8 до 68,7 мг/дм³. Небольшое изменение содержания метанола, отличное от его концентрации в контрольном образце, наблюдалось лишь через сутки после начала эксперимента, что, возможно, связано с присутствием в вине пенконазола, который провоцирует процесс гидролиза пектиновых веществ в вине.

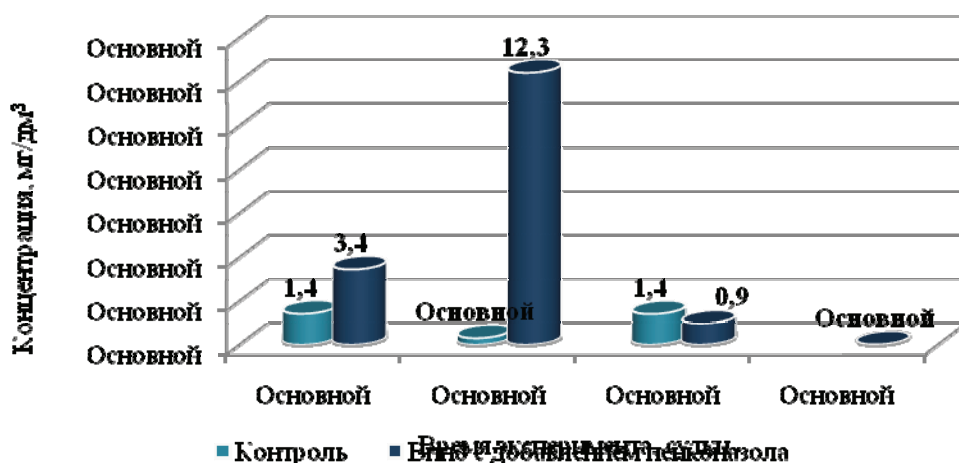


Рис. 4. Изменение массовой концентрации этиллактата под действием пенконазола

Сивушные масла являются побочным продуктом спиртового брожения углеводов. Взятые по отдельности в концентрированном виде, сивушные масла обладают резким и неприятным запахом. Однако при их разведении запахи могут меняться и придавать вину тот или иной аромат.

Сивушные масла представлены 7 ароматическими компонентами. Наиболее значимым представителем группы сивушных масел является изоамиловый спирт. Наибольшее его содержание наблюдалось в образце белого вина с добавлением пенконазола и на 40 сутки составляло $307,6 \text{ мг/дм}^3$, что на $27,8 \text{ мг/дм}^3$ больше, чем в контрольном образце (рис. 5).

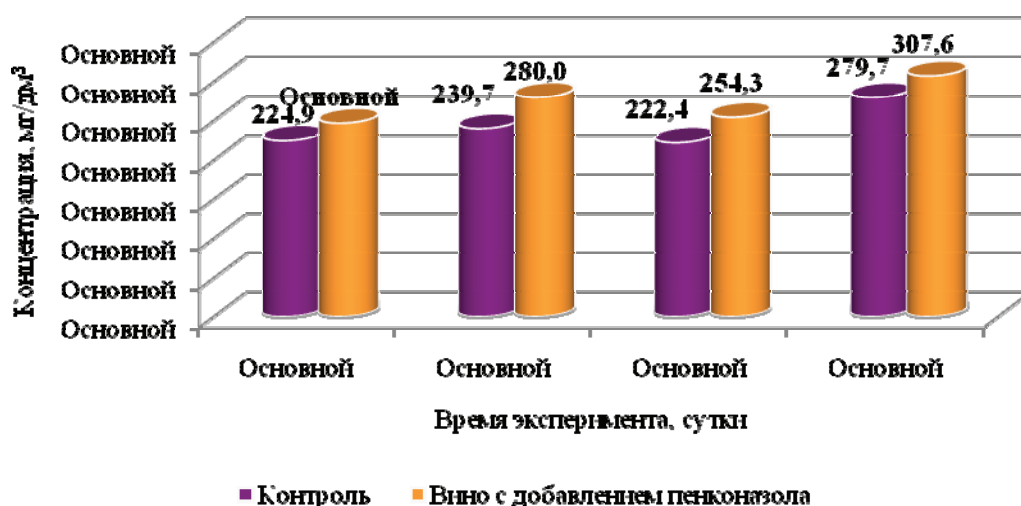


Рис. 5. Изменение концентрации изоамилового спирта в белом вине в присутствии пенконазола

Таблица 1– Изменение массовой концентрации ароматических компонентов белых вин в ходе их выдержки в присутствии пенконазола, мг/дм³

Наименование компонентов	Контрольный образец белого вина				Образец белого вина с добавкой пенконазола			
	Через 1 сутки	Через 10 суток	Через 20 суток	Через 40 суток	Через 1 сутки	Через 10 суток	Через 20 суток	Через 40 суток
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ацетальдегид	34,35	94,41	33,98	76,74	13,64	82,15	10,30	60,16
Каприновый альдегид	21,37	18,44	21,14	23,73	24,78	16,71	46,55	15,93
Фурфурол	1,44	19,03	1,42	9,88	1,34	-	12,18	5,58
ИТОГО альдегидов	57,16	131,88	56,54	110,36	39,76	98,85	69,03	81,67
Диацетил	-	-	-	0,55	-	-	-	-
Ацетоин	2,96	1,69	2,93	2,53	2,94	2,42	1,97	2,55
ИТОГО кетонов	2,96	1,69	2,93	3,08	2,94	2,42	1,97	2,55
Этилформиат	8,74	0,79	1,74	0,47	6,92	0,65	-	0,41
Метилацетат	-	-	35,66	2,48	-	-	-	3,07
Этилацетат	56,34	60,17	48,81	76,68	57,23	59,02	44,73	71,28
Этилбутират	-	-	4,09	2,49	-	-	3,33	1,15
Этилвалериат	0,32	0,36	0,31	0,55	0,44	0,48	0,37	0,65
Метилкаприлат	0,79	0,10	0,78	0,66	1,78	4,20	2,78	0,36
Этилкаприлат	1,09	-	1,08	1,96	-	-	4,63	0,26
Этиллактат	1,42	0,30	1,41	-	3,45	12,38	0,97	0,01
Метилкапринат	-	-	-	-	-	-	-	33,97
Изобутилацетат	-	-	-	0,22	-	-	-	-
ИТОГО сложных эфиров	68,72	61,72	93,90	85,68	69,82	76,74	56,83	111,14
Этилацеталь	-	-	-	0,68	-	-	-	0,53
Метилацеталь	-	-	-	4,12	-	-	-	6,68
ИТОГО ацеталей	-	-	-	4,8	-	-	-	7,21
Метанол	48,83	61,96	63,48	63,73	54,37	65,66	68,73	66,77
1-пропанол	18,60	19,78	13,80	20,04	19,41	20,63	15,02	19,25
2-бутанол	-	-	-	0,22	-	-	-	-
Изобутанол	26,42	28,66	26,13	33,76	27,23	32,71	29,54	36,32
1-бутанол	-	0,82	0,53	0,95	-	0,82	0,74	0,81
Изоамиловый	224,93	239,72	222,49	279,78	246,7	280,07	254,33	307,63
1-амилол	0,26	-	0,26	0,69	0,37	-	2,15	0,25
1-гексанол	3,19	4,56	3,16	4,28	2,8	3,71	2,75	3,41
ИТОГО сивушных масел	273,94	293,54	266,38	339,72	296,51	337,94	304,52	367,66
Уксусная кислота	320	340	330	360	400	410	430	450
Пропионовая кислота	-	1,20	-	0,02	-	-	-	0,08
Изомасляная кислота	1,42	0,58	1,41	0,71	1,34	0,80	0,58	0,98
Масляная кислота	0,90	0,34	0,89	0,46	0,77	0,43	0,37	2,44
Изовалериановая кислота	0,35	0,54	0,34	0,57	0,8	0,65	1,11	0,77
Валериановая кислота	0,48	0,26	0,48	-	0,51	0,32	1,67	0,33

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
ИТОГО алифатических кислот	323,15	342,92	333,12	361,76	403,42	412,2	433,73	454,6
Фенилэтанол	48,16	29,27	47,63	34,14	46,13	40,33	45,49	42,36
ИТОГО ароматических спиртов	48,16	30,50	47,63	34,14	49,34	40,33	45,49	42,36
ВСЕГО ароматических веществ	822,92	924,21	863,98	1003,27	916,16	1034,14	982,43	1033,96

Наблюдается также повышение содержания изобутанола на протяжении эксперимента в образце с пенконазолом по сравнению с контролем. Изменение массовой концентрации остальных представителей этой группы незначительно.

Таблица 2 – Изменение массовой концентрации ароматических компонентов белых вин в ходе их выдержки в присутствии пенконазола, мг/дм³

Ароматические вещества, мг/дм ³	Контрольный образец белого вина				Образец белого вина с добавкой пенконазола			
	Через 1 сутки	Через 10 суток	Через 30 суток	Через 40 суток	Через 1 сутки	Через 10 суток	Через 30 суток	Через 40 суток
Альдегиды	57,16	131,8	56,54	110,3	39,76	98,85	69,03	81,67
Ацетали	-	-	-	4,8	-	-	-	7,21
Кетоны	2,96	1,69	2,93	3,08	2,94	2,42	1,97	2,55
Метанол	48,83	61,96	63,48	63,73	54,37	65,66	68,73	66,77
Сложные эфиры	68,72	61,72	93,90	85,68	69,82	76,74	56,83	111,14
Сивушные масла	273,9	293,5	266,3	339,7	296,5	337,9	304,5	367,6
Алифатические кислоты	323,1	342,9	333,1	361,76	403,4	412,2	433,7	454,6
Ароматические спирты	48,16	30,50	47,63	34,14	49,34	40,33	45,49	42,36
Всего	822,9	924,2	863,9	1003,2	916,1	1034,1	980,3	1033,9

Немаловажную роль в образовании аромата и вкуса вина играют алифатические кислоты. Все наиболее важные для вин летучие кислоты, а их выявлено 6, содержались и в контрольном варианте, и в образце с добавлением пенконазола. По массовой концентрации максимальное содержание уксусной кислоты обнаружено в вине с пенконазолом и составляет 400-450 мг/дм³ в зависимости от времени выдержки, в то время как в контрольном образце ее содержание варьирует от 320 до 360 мг/дм³ (рис. 6). Изменения остальных алифатических кислот незначительны.



Рис. 6. Изменение массовой концентрации уксусной кислоты в белом вине под действием пенконазола

Содержание фенилэтилового спирта в контроле меняется на протяжении всего эксперимента от 29,2 до 48,1 мг/дм³, в образце белого вина с добавлением пенконазола его концентрация более стабильна и составляет от 40,3 до 49,3 мг/дм³ (рис. 7). По-видимому, пенконазол, как катализатор, обуславливает более интенсивный ход биохимического образования фенилаэтанола из фенилаланина.

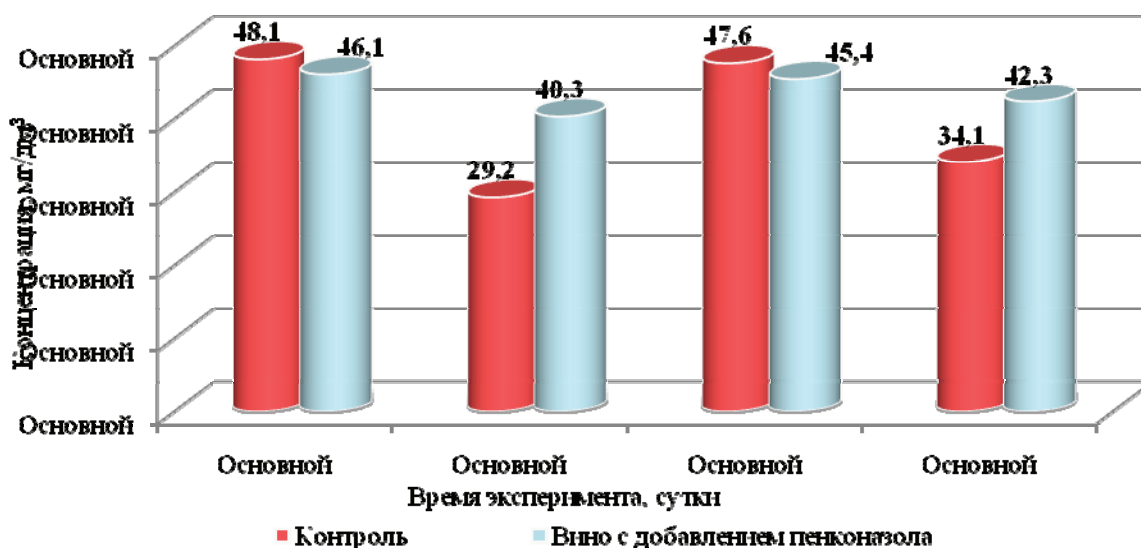


Рис. 7. Изменение массовой концентрации фенилэтанола поддействием пенконазола

Таким образом, в ходе исследований установлено, что присутствие пенконазола (рис. 8) в вине оказывает влияние на содержание ароматических компонентов в белых виноградных винах, и, следовательно, влияет на их вкус, аромат и качество. Наиболее значительную роль пенконазол оказывает на накопление ацетальдегида, капринового альдегида, уксусной кислоты, изоамилового спирта, фенилэтилового спирта и некоторых сложных эфиров в процессе хранения.



Рис. 8. Изменение общего содержания ароматических компонентов в белом вине под действием пенконазола

Выводы. Неоспоримым фактом является то, что под действием пенконазола, который, возможно, играет роль катализатора химических и ферментативных реакций, происходят превращения, способствующие изменению состава ароматических компонентов вина. При этом присутствие пенконазола в белом вине способствует увеличению общего содержания ароматических веществ на 3%. Однако повышается, в основном, массовая концентрация уксусной кислоты, что отрицательно сказывается на качестве белого вина.

Литература:

1. Антоненко, М.В. Экологизация винодельческой продукции / М.В. Антоненко, Е.Н. Гонтарева, Т.И. Гугучкина // Разработки, формирующие современный уровень развития виноделия / Под ред. Егорова, И.А. Ильиной, Т.И. Гугучкиной, Н.М. Агеевой // Краснодар: ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии, 2011. - С. 181-191.
2. Антоненко, М.В. Влияние пенконазола на состав органических кислот и физико-химические показатели виноградных вин / М.В. Антоненко, Т.И. Гугучкина, О.Н. Шелудько, Е.А. Белякова // Виноделие и виноградарство. – 2010 – № 6. – С. 20-23.
3. Антоненко, М.В. Технологические приемы производства столовых вин без остаточных количеств триазолов: Монография. – Краснодар, ГНУ Северо-Кавказский зональный НИИ садоводства и виноградарства Россельхозакадемии, 2012. – 112 с.
4. Справочник по виноделию / под ред. Г.Г. Валушко, В.Т. Косюры. - изд. 2-е, перераб. и доп. – Симферополь: «Таврида», 2000 - 624 с.
5. Воробьева, Т.Н. Оценка экологического риска применения пестицидов в виноградарстве / Т.Н. Воробьева, Г.А. Ломакина. - Краснодар: ООО «Просвещение - ЮГ», 2006. -194 с.
6. Гугучкина, Т.И. Качество виноградного сырья и экологическая безопасность винодельческой продукции / Т.И. Гугучкина, Е.Н. Якименко, М.Г. Марковский, М.В. Антоненко // Виноделие и виноградарство. - 2009. - №1. - С. 5.