

<https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-2-2432>
<https://elibrary.ru/UUUSRS>

Оригинальная статья
<https://fptt.ru>

Качество и безопасность продукции в процессе хранения в системе «вино – упаковка, укупорка»



Л. Э. Чемисова^{ORCID}, Н. М. Агеева^{ORCID}, Е. Н. Якименко^{ORCID}*

Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия^{ROR},
Краснодар, Россия

Поступила в редакцию: 02.08.2022
Принята после рецензирования: 24.10.2022
Принята к публикации: 08.11.2022

*Е. Н. Якименко: yakimenko_elena@list.ru,
<https://orcid.org/0000-0002-6062-8890>
Л. Э. Чемисова: <https://orcid.org/0000-0001-9377-5515>
Н. М. Агеева: <https://orcid.org/0000-0002-9165-6763>

© Л. Э. Чемисова, Н. М. Агеева, Е. Н. Якименко, 2023



Аннотация.

Нарушение показателей качества и безопасности вина в процессе хранения зачастую является следствием влияния упаковочных средств. Необходимость сохранения и пролонгирования стабильности основных характеристик готовой продукции в течение длительного хранения предусматривает изучение процессов, протекающих в винах в различных упаковках с использованием разных видов укупорки и приводящих к негативным последствиям.

В работе исследовано 56 образцов белых и красных сухих вин, разлитых в четыре типа упаковок, при хранении в течение 18 месяцев. Оценку действия синтетических и натуральных укупорочных средств проводили на модельных системах, имитирующих основной состав вина и подготовленных согласно требованиям ЕАЭС. Исследование содержания свободного SO_2 в винах и измерение концентрации растворенного кислорода, а также микробиологическое состояние натуральных корковых пробок осуществляли стандартными методами. Анализ летучих веществ проводили методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией в сочетании с твердофазной микроэкстракцией.

В результате исследования зафиксировали критичные изменения качества винной продукции, характеризующиеся появлением маркеров окисления в количестве, которое превышает порог восприятия в белых винах, и снижением концентрации свободного диоксида серы ниже 10 мг/дм^3 в белых и красных винах. Данные изменения в бутылках из полиэтилентерефталата происходили через 12 месяцев хранения, в многослойных пакетах и упаковках из комбинированных материалов – через 18 месяцев. Выявили переход компонентов натуральных и искусственных пробок микробиального и химического происхождения в модельные системы через 10 суток контакта. Отметили превышение допустимого уровня микробиологического загрязнения в 2 раза. Миграция микробиальных и химических веществ в вино приводит к нарушению его качества и безопасности.

Установлено влияние типа упаковки на окислительные процессы, протекающие в белых и красных сухих винах при хранении и характеризующиеся варьированием концентраций растворенного кислорода и диоксида серы. Полученные результаты рекомендовано учитывать при выборе типа упаковки и укупорки относительно наименования вина и условий его последующего оборота. Предложено ограничить срок годности вин в альтернативных видах упаковок.

Ключевые слова. Упаковка, укупорка, вино, миграция, кислород, окисление, качество, безопасность

Финансирование. Статья подготовлена в рамках выполнения Государственного задания № 0498-2022-0007.

Для цитирования: Чемисова Л. Э., Агеева Н. М., Якименко Е. Н. Качество и безопасность продукции в процессе хранения в системе «вино – упаковка, укупорка» // Техника и технология пищевых производств. 2023. Т. 53. № 2. С. 281–293. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-2-2432>

Quality and Safety of Wine during Storage: Packaging and Stopper



Larisa E. Chemisova^{ORCID}, Natalia M. Ageyeva^{ORCID}, Elena N. Yakimenko*^{ORCID}

North-Caucasian Federal Scientific Center of Horticulture, Viticulture and Winemaking^{ROR},
Krasnodar, Russia

Received: 02.08.2022

Revised: 24.10.2022

Accepted: 08.11.2022

*Elena N. Yakimenko: yakimenko_elena@list.ru,

<https://orcid.org/0000-0002-6062-8890>

Larisa E. Chemisova: <https://orcid.org/0000-0001-9377-5515>

Natalia M. Ageyeva: <https://orcid.org/0000-0002-9165-6763>

© L.E. Chemisova, N.M. Ageyeva, E.N. Yakimenko, 2023



Abstract.

Poor packaging often affects the quality and safety indicators of wine during storage. The need to preserve and prolong wine stability during long-term storage requires a comprehensive study of processes that occur in wines packaged and capped in various ways.

This research featured 56 samples of white and red dry wines, which were bottled in four types of packages and stopper for 18 months. The effect of synthetic and natural stopper methods involved a model system that simulated the main composition of wine in line with the EAEU standards. The contents of free SO₂ and dissolved oxygen, as well as the microbiology of natural corks, were studied using standard methods. The analysis of volatile substances relied on gas chromatography, mass spectrometry, and solid phase micro-extraction.

The study recorded critical changes in the quality of wine products, characterized by increased oxidation markers and low free sulfur dioxide, which fell below 10 mg/dm³. In polyethylene terephthalate bottles, these changes occurred after 12 months of storage, while it took them 18 months to develop in multilayer bags and combined packaging materials. The components of natural and artificial plugs of microbial and chemical origin entered the model systems after 10 days of contact. The microbiological contamination was twice as high as the permissible level. The migration of microbial and chemical substances into the wine samples spoiled their quality and safety.

The effect of packaging on the oxidative processes in white and red dry wines during storage resulted in different concentrations of dissolved oxygen and sulfur dioxide. The results can help wine producers to choose the most appropriate packaging and stopper means depending on the wine sort and its subsequent storage conditions. Alternative types of packaging proved to have a limited shelf life.

Keywords. Packaging, stopper, wines, migration, oxygen, oxidation, quality, safety

Funding. The research was part of State Task No. 0498-2022-0007.

For citation: Chemisova LE, Ageyeva NM, Yakimenko EN. Quality and Safety of Wine during Storage: Packaging and Stopper. Food Processing: Techniques and Technology. 2023;53(2):281–293. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-2-2432>

Введение

Производство качественных вин в РФ сосредоточено в Южном федеральном округе, являющимся крупнейшей сырьевой базой для производства винодельческой продукции. Важной и актуальной проблемой не только в России, но и в мире является сохранение и пролонгация качества и безопасности вин. Эта проблема обуславливается не только качеством сырья, из которого изготовлен продукт, но и качеством упаковочных и укупорочных средств, с которыми готовый продукт может контактировать длительное время, вплоть до его потребления.

В последнее время отмечена тенденция использования для розлива вин альтернативных видов упаковок, таких как бутылки из полиэтилен-терефталата (рис. 1), упаковки из комбинированных материалов (рис. 2) и комплексные упаковки «пакет в коробке» (далее многослойные пакеты) различных форм и размеров. Кроме того, в целях удешевления себестоимости, а также из-за санкционных обстоятельств классические стеклянные бутылки укупориваются искусственными укупорочными средствами вместо натуральной корковой пробки.



Рисунок 1. Химическое строение бутылки из полиэтилентерефталата

Figure 1. Chemical structure of a polyethylene terephthalate bottle

Рассматриваемые альтернативные упаковки имеют преимущества перед стеклянной бутылкой: небольшой вес и преодоление «хрупкости». Это важно при транспортировании готовой продукции, особенно на дальние расстояния. Упаковки из комбинированных материалов и пакеты обеспечивают хорошую защиту вина от солнечных лучей за счет своей многослойности. Бутылки из полиэтилентерефталата имеют ценовое преимущество перед остальными упаковками, что позволяет удешевить себестоимость продукции, не экономя на качестве вина.

Регламентируемые условия хранения применимы для вин в стеклянных бутылках, а для продукции, разлитой и хранящейся в других видах потребительской упаковки, требуются особые условия хранения, а также новые, объективно установленные и подтвержденные сроки годности. Обоснованные научные данные по изменению показателей безопасности и качества вин относительно вида упаковки и укупорки отсутствуют. Данный факт усугубляется тем, что вино является агрессивной жидкой пищевой средой, способной активно взаимодействовать с различными поверхностями.

Влияние особенностей таких упаковок на изменение химического состава и органолептических характеристик вин, а также их устойчивость против помутнений еще не изучены.

Исследования, выполненные французскими учеными, доказали, что вино в полимерной упаковке приобретает посторонние запахи, идентифицируемые как «пластмасса» [1]. Существует еще одна проблема, касающаяся всех указанных упаковок, – это возможность перехода веществ упаковки в продукцию.

Ученые [2, 3] отметили главное свойство упаковки – это взаимодействие между упаковкой и содержимым, а качество упаковки для напитков зависит от степени обмена веществами между упаковкой и напитком или между внешней средой и напитком. Таким образом, при контакте продукта с упаковочными и укупорочными средствами можно выделить следующие процессы:

- пермеация, т. е. проникновение веществ из внешней среды через упаковку в напиток или наоборот;
- миграция, т. е. переход компонентов упаковки в напиток;
- абсорбция, т. е. проникновение веществ напитка в структуру упаковки.

Кроме проблем с упаковкой, острой и актуальной темой является укупорка. Производители вина используют различные виды пробок: натуральные и искусственные. Винодельческие заводы стараются использовать для розлива своей продукции пробку, изготовленную из пробкового дерева. Учитывая тот факт, что пробковый дуб произрастает в Португалии, производство такой пробки сосредоточено в границах этой страны, т. е. вся корковая пробка, используемая в России, является ввозимой. Условия транспортирования и хранения такой пробки нарушаются, из-за чего происходит снижение или даже потеря качества. Кроме того, стоимость этих пробок очень высока из-за используемого при изготовлении сырья.

Кора дуба – уникальный природный материал, соединяющий в себе такие свойства, как гидрофобность, шумоизоляция и способность восстанавли-

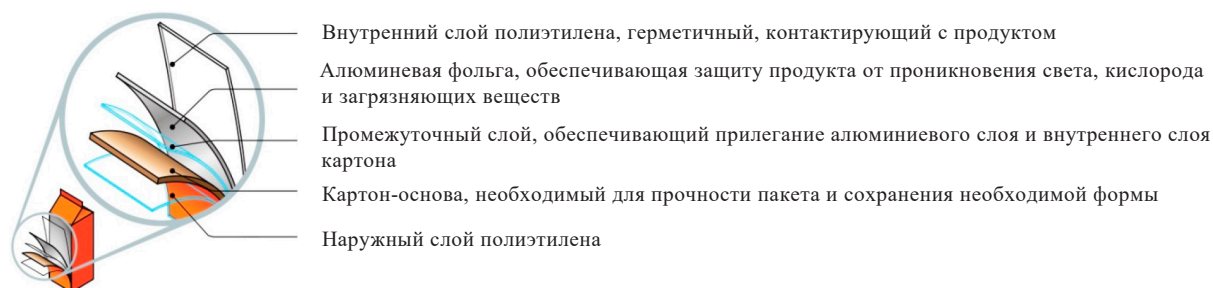


Рисунок 2. Внутреннее строение упаковки из комбинированных материалов

Figure 2. Internal structure of combined packaging

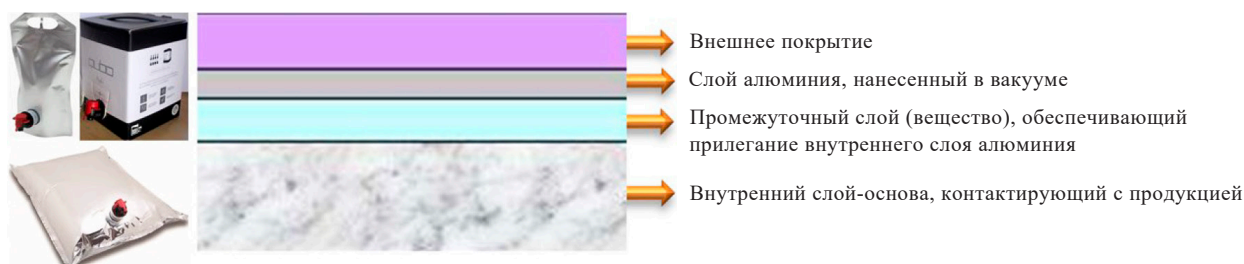


Рисунок 3. Внутреннее строение многослойного пакета комплексной упаковки

Figure 3. Internal structure of multi-layer complex packaging

Рисунок 4. Сканирующая электронная микроскопия поперечного сечения пробки *Quercus suber*Figure 4. Cork (*Quercus suber*): electron microscopy

ливать форму после деформации за счет микропористой структуры, сформированной по принципу сот (рис. 4) [3].

В связи с этим винодельческим предприятиям очень часто приходится сталкиваться с проблемой некачественной корковой пробки. Укупоривание бутылок с готовой продукцией такими пробками приводит к забраковке вин из-за нарушения их качества, розливостойкости и безопасности [4–6].

Однако существует множество мнений по поводу необходимости укупорки винодельческой продукции корковыми пробками [7–9]. Одни авторы считают, что такой изысканный напиток, особенно вина премиум-класса, должен укупориваться только натуральной (цельной) корковой пробкой, способной сохранять и даже улучшать качество продукции в процессе хранения [5, 6, 8, 9]. Другие специалисты, ссылаясь на дефекты и порчу вин (посторонние тона во вкусе и аромате, потеря внешнего вида), возникающие из-за использования корковых пробок, считают, что лучше для этих целей подойдут альтернативные виды укупорки в виде пробок из других материалов, не содержащих в себе негативных веществ и не привносящих в готовый напиток компонентов, приводящих к забраковке вин [5, 7, 10]. Консенсус по этому противоречию так и не достигнут.

Хранение (созревание) вина сопровождается рядом физико-химических процессов, при которых

химические компоненты вина претерпевают изменения за счет постоянно протекающего процесса газообмена. Некоторые из них приводят к желаемой эволюции вина – оно становится более сложным, округлым и сбалансированным. Однако могут произойти неожиданные изменения, связанные с преждевременным окислением вина, возникающим в том случае, когда вино, предположительно с потенциалом старения, окисляется и становится непригодным для питья [11]. Сложность преждевременного окисления вина, в котором также задействованы ароматические вещества, затрудняет идентификацию всех продуктов окисления и прогнозирование их появления в винах. Несмотря на то что большинство исследований было сосредоточено на изучении влияния времени после розлива вина в бутылки и на явлениях изменения цвета, идентификация маркеров изменения цвета и корреляция между маркерами и укупорочными средствами винных бутылок все еще неизвестны.

Эти явления сложны и включают изменения ароматических соединений, приводящие к образованию нескольких продуктов окисления, которые трудно идентифицировать [12, 13]. Поскольку такие условия, как окислительно-восстановительные реакции, температура, наличие кислорода, величина pH и наличие света, влияют на скорость окисления вина, то научные исследования последних лет были сосредоточены на определенных вопросах, которые играют важную роль в системе хранения и выдержки (созревания) вина. Например, упаковка и укупорка бутылок с вином, а также трансформация ароматобразующих компонентов.

Вопросы, связанные с упаковочными и укупорочными средствами вина, представляют большой интерес для проведения более глубоких исследований взаимодействия их компонентов и химических реакций, происходящих в напитке.

Исследования механизмов процессов, происходящих в винах после их розлива в различные виды упаковок, позволят прояснить факторы, ответственные за нарушение качества и сокращение срока хранения вина.

Оценка роли окислительных и биохимических процессов, протекающих в системе вино – упаковка – укупорка – хранение даст более полное представление о миграции компонентов различных видов упаковочных и укупорочных средств, а также последствий пермеации и абсорбции.

Объекты и методы исследования

В исследовании был задействован следующий комплекс объектов:

1. Образцы белых и красных сухих вин в количестве 56 штук одной даты изготовления, разлитые в четыре типа упаковок: бутылку из полиэтилентерефталата, упаковку из комбинированных материалов, комплексную упаковку «пакет в коробке» (многослойный пакет) и стеклянную бутылку, укупоренную стеклянной пробкой (по семь образцов каждого наименования вин в четырех исследуемых упаковках);

2. Укупорочные средства, взятые для опыта, были представлены натуральными корковыми пробками различных типов (натуральная, кольматированная, агломерированная и сборная) и синтетическими пробками;

3. Модельные системы (среды), используемые для экстрагирования компонентов укупорочных средств, в соответствии с требованиями Евразийского экономического союза (ТР ТС 005/2011), имели следующий состав: 20 % раствор этилового спирта и 2 % раствор лимонной кислоты.

Контроль органолептических показателей (ГОСТ 32051-2013) и массовой концентрации диоксида серы (ГОСТ 32115-2013) в опытных образцах вин осуществляли в соответствии с общепринятыми методами, изложенными в межгосударственных стандартах.

Пробоподготовку для исследования укупорочных материалов осуществляли путем контакта укупорочных средств с модельными средами. Прожительность контакта устанавливалась в зависимости от условий эксплуатации укупорочных средств с некоторой аггравацией, в соответствии с требованиями Евразийского экономического союза (ТР ТС 005/2011), и составляла не менее 10 суток.

Микробиологические исследования состояния натуральных корковых пробок проводили по стандартизованному методу (ГОСТ ISO 10718-2018). Подсчет колониеобразующих единиц дрожжей, плесеней и бактерий осуществляли в соответствии с межгосударственным стандартом (ГОСТ ISO 7218-2015).

Содержание растворенного кислорода в вине определяли автоматически анализатором кислорода (оксиметром), оснащенным датчиком LDO [13]. Его опускали в специальный стакан, входящий в комплектацию прибора, при температуре окружаю-

щей среды 20 °С и проводили прямое определение концентрации с выведением на табло прибора результата испытания.

Летучие компоненты, выделяющиеся из упаковок и пробок (натуральных и искусственных), определяли методом хромато-масс-спектрометрии. Летучие соединения экстрагировали твердофазной экстракцией следующим образом: в 25 см³ образца (вино или модельная среда) добавляли 5 г сульфата аммония и 0,25 см³ внутреннего стандарта (0,1 % раствор 2-гептанола и циклогексанола). Смесь пропускали через предварительно подготовленный патрон ISOLUTE C18/ENV+, затем его высушивали путем пропускания кислорода воздуха при комнатной температуре с последующим извлечением экстракта из патрона смесью метиленхлорида и этилацетата в пропорции 1:1. В полученный экстракт добавляли безводный сульфат натрия, перемешивали до полного его растворения и концентрировали до 0,5 см³ в потоке азота (0,5 см³/мин). Образец объемом 0,01 см³ вводили в газохроматографическую систему.

При проведении анализа был использован газовый хроматограф Clarus 600 (PerkinElmer) с масс-спектрометрическим детектором (MS) и капиллярной колонкой Elite-Wax ETR (50 м×внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 1,0 мкм, PerkinElmer). Гелий выступал в качестве газ-носителя при скорости потока 1,0 см³/мин. Впрыск производился в безразделительном режиме при температуре инжектора 280 °С. Температуру печи колонки поддерживали на уровне 100 °С в течение 1 мин, затем ее повышали до 230 °С со скоростью 10 °С/мин и до 270 °С со скоростью 10 °С/мин; выдерживали 2 мин, далее запрограммировали на 300 °С при скорости 25 °С/мин с окончательным временем выдержки 30 мин. Спектры регистрировали в режиме электронного удара (энергия ионизации 70 эВ).

Идентификация летучих соединений была достигнута путем сравнения масс-спектров с данными библиотеки системы NIST ($P > 90 \%$), а также индексов удерживания с опубликованными данными. Испытания проводились для каждого наименования вина с учетом различных упаковок и для модельных систем после контакта с укупорочными средствами.

Результаты и их обсуждение

Длительное сохранение качества вина связано с появлением приятных вкусовых нот, возникающих из-за свойств винограда, ферментирующих дрожжей и возможных ароматообразующих соединений, переходящих из бочек во время выдержки, а также их дальнейшей трансформацией в процессе хранения и созревания в упаковке. Потеря многих обонятельных нот в процессе хранения – естественное явление, ограничивающее сроки созревания и хранения вина. Многие ароматические вещества, такие как терпены

и сложные эфиры, нестабильны и разлагаются из-за кислотности вина, особенно при хранении при высокой температуре [10, 14]. Однако некоторые физические и химические факторы могут сократить срок хранения вина до нескольких месяцев или недель, когда подобные обонятельные дефекты быстро возникают в результате окислительных явлений. Они связаны с чрезмерным воздействием на вино кислорода [13]. Кроме того, на ухудшение ароматических свойств влияют различия в проницаемости для кислорода между разными типами упаковочных средств [13, 14].

Сохранение качества вина в процессе хранения зависит от содержания в нем кислорода, которым оно «насытилось» при розливе и упаковке, а также от его устойчивости к окислению [14, 15].

В вине, разлитом в бутылки, после укупорки содержится кислород из исходного наливного вина, кислород в свободном пространстве пустой бутылки, оставшийся после любой промывки газом или применения вакуума во время укупорки, и кислород внутри укупорочного средства с ячеистой структурой (если оно использовалось) (рис. 5). Последний кислород со временем будет перемещаться, причем одна его часть ускользает из бутылки в окружающую среду, а другая попадает внутрь. Со временем может быть установлено устойчивое проникновение. Скорость проникновения кислорода, диоксида серы (SO_2) и диоксида углерода через упаковку, включая пробку, влияет на срок годности как упакованных пищевых продуктов, так и напитков в бутылках, т. е. способствует или ограничивает окисление. Соответственно, проницаемость материалов для газов играет фундаментальную роль как средство оценки и прогнозирования изменения качества упакованной продукции.

Поток кислорода, который может пройти через упаковку, оценивается как скорость передачи кислорода за 24 ч. Этот параметр зависит как от толщины материала, так и от градиента парциального давления между атмосферой внешней среды и свободным пространством упаковки.

Кислород играет важную роль в виноделии, т. к. его избыток может привести к органолептическим изменениям, заключающимся в искажении аромата, деградации антоцианов и пигментов, отвечающих за цвет вина, и появлении коричневых осадков конденсированного фенольного вещества.

В связи с этим авторами (впервые) проведены сравнительные исследования количества растворенного кислорода в вине в различных упаковках (стеклянная бутылка, укупоренная стеклянной пробкой, бутылка из полиэтилентерефталата, упаковка их комбинированных материалов и многослойные пакеты) на протяжении 18 месяцев в общепринятых условиях хранения (ГОСТ 32061-2013) при температуре от 5 до 20 °C. В результате

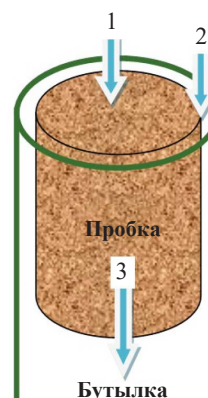
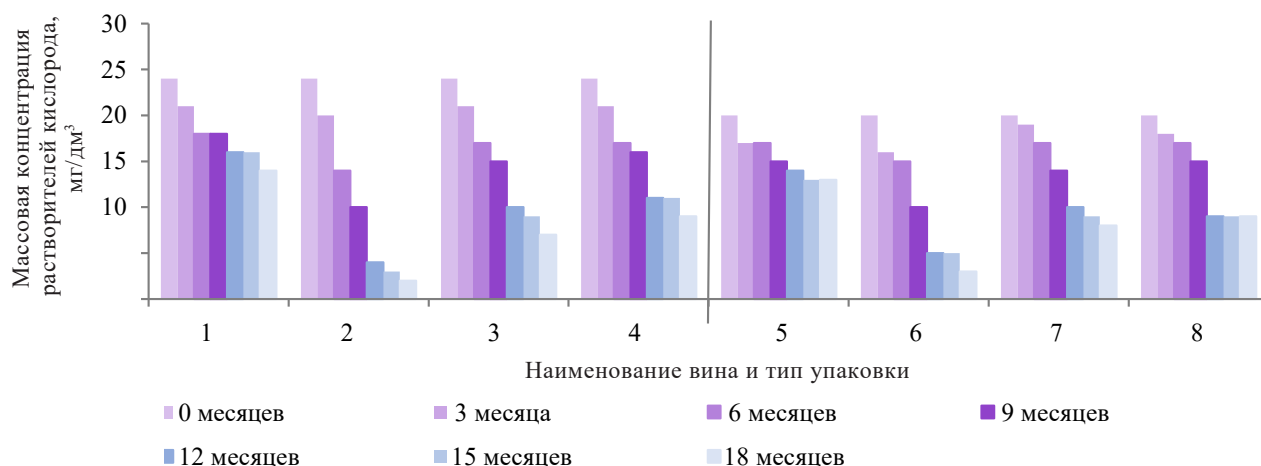


Рисунок 5. Пути попадания кислорода в вино при розливе и хранении: 1 – проникновение через поры пробки; 2 – диффузия на границе между укупорочным средством и бутылкой; 3 – кислород, выдавленный из укупорочного средства во время сжатия при укупорке бутылки

Figure 5. Oxidation during bottling and storage: 1 – through cork pores; 2 – diffusion between the cork and the bottle; 3 – oxygen squeezed out of the cork during stopper

установлено (рис. 6), что количество кислорода в течение первых трех месяцев быстро уменьшалось для всех рассматриваемых упаковок и составило 1,49–1,89 мг/дм³ для белых вин (при начальном содержании 2,03 мг/дм³) и 0,99–1,31 мг/дм³ для красных (при начальном 1,89 мг/дм³). К шести месяцам хранения содержание растворенного кислорода в белых винах в бутылках из полиэтилентерефталата превысило исходное значение и составило 2,43 мг/дм³. Рассматривая красные вина в аналогичной упаковке за тот же период (6 месяцев), можно отметить, что концентрация растворенного кислорода увеличилась до 1,69 мг/дм³, но не превысила изначальную. Можно предположить, что в красных винах за счет большего, по сравнению с белыми винами, содержания естественных антиоксидантов происходит «сдерживание» процесса окисления.

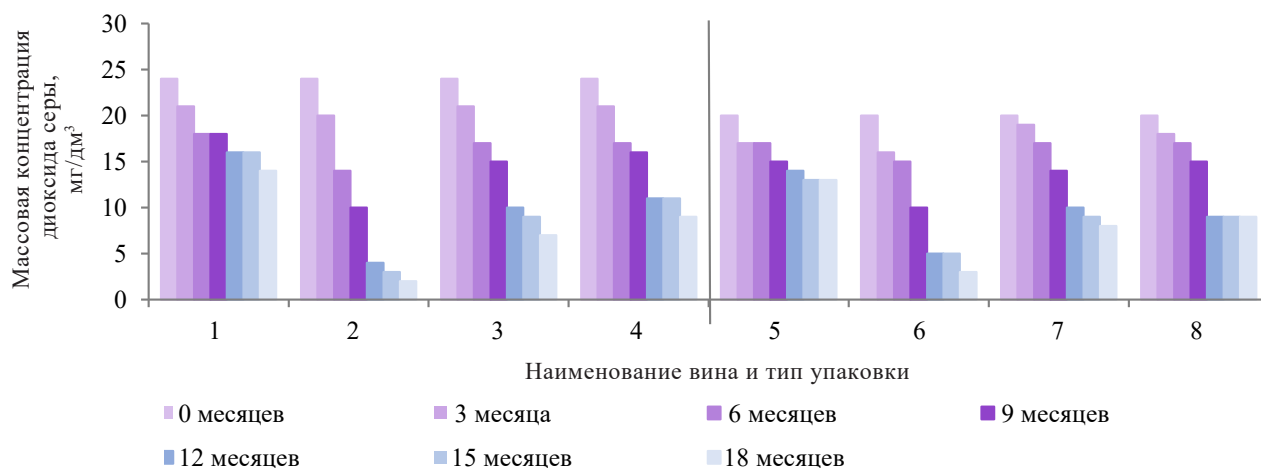
Что касается остальных альтернативных упаковок, то по истечении 12-ти месячного хранения концентрация кислорода, превышающая изначальную, была отмечена в винах в многослойных пакетах и упаковках из комбинированных материалов. Через 18 месяцев хранения наибольшая концентрация растворенного кислорода была в вине в бутылках из полиэтилентерефталата (в белых винах – 3,97 мг/дм³, в красных – 3,62 мг/дм³). Вина в бутылках из стекла со стеклянной пробкой содержали наименьшее количество растворенного кислорода, которое для белых вин составило 1,62 мг/дм³, для красных – 1,18 мг/дм³. Стеклянная бутылка наилучшим образом предохраняла вина от доступа кислорода.



1 – Сухое белое в стеклянной бутылке; 2 – Сухое белое в бутылке из полиэтилентерефталата; 3 – Сухое белое в многослойном пакете; 4 – Сухое белое в упаковке из комбинированных материалов; 5 – Сухое красное в стеклянной бутылке; 6 – Сухое красное в бутылке из полиэтилентерефталата; 7 – Сухое красное в многослойном пакете; 8 – Сухое красное в упаковке из комбинированных материалов

Рисунок 6. Изменение концентрации растворенного кислорода в вине на протяжении 18 месяцев хранения в зависимости от упаковки

Figure 6. Dissolved oxygen in wine after 18 months of storage in different packaging



1 – Сухое белое в стеклянной бутылке; 2 – Сухое белое в бутылке из полиэтилентерефталата; 3 – Сухое белое в многослойном пакете; 4 – Сухое белое в упаковке из комбинированных материалов; 5 – Сухое красное в стеклянной бутылке; 6 – Сухое красное в бутылке из полиэтилентерефталата; 7 – Сухое красное в многослойном пакете; 8 – Сухое красное в упаковке из комбинированных материалов

Рисунок 7. Изменение концентрации свободного диоксида серы в вине на протяжении 18 месяцев хранения в зависимости от упаковки

Figure 7. Free sulfur dioxide in wine after 18 months of storage in different packaging

Диоксид серы (SO_2) является широко используемым в виноделии антиоксидантом, предотвращающим потемнение вина, в том числе из-за окисления его компонентов. Помимо этого, он обладает антимикробными и антибактерицидными свойствами, а также другими важными функциями. Как правило, в винах содержание свободного SO_2 варьируется в пределах 20–30 мг/дм³. Если его концентрация упадет ниже

10 мг/дм³, то белое вино подвергнется быстротечному окислению [16].

В ходе проведенных исследований (рис. 7) концентрация свободной формы SO_2 начала снижаться как в белых, так и в красных винах к 12 месяцам хранения. Однако уровень ниже 10 мг/дм³ был отмечен только в винах в бутылках из полиэтилентерефталата. Уменьшение содержания свободного диоксида серы ниже допустимых уровней порядка 3–9 мг/дм³

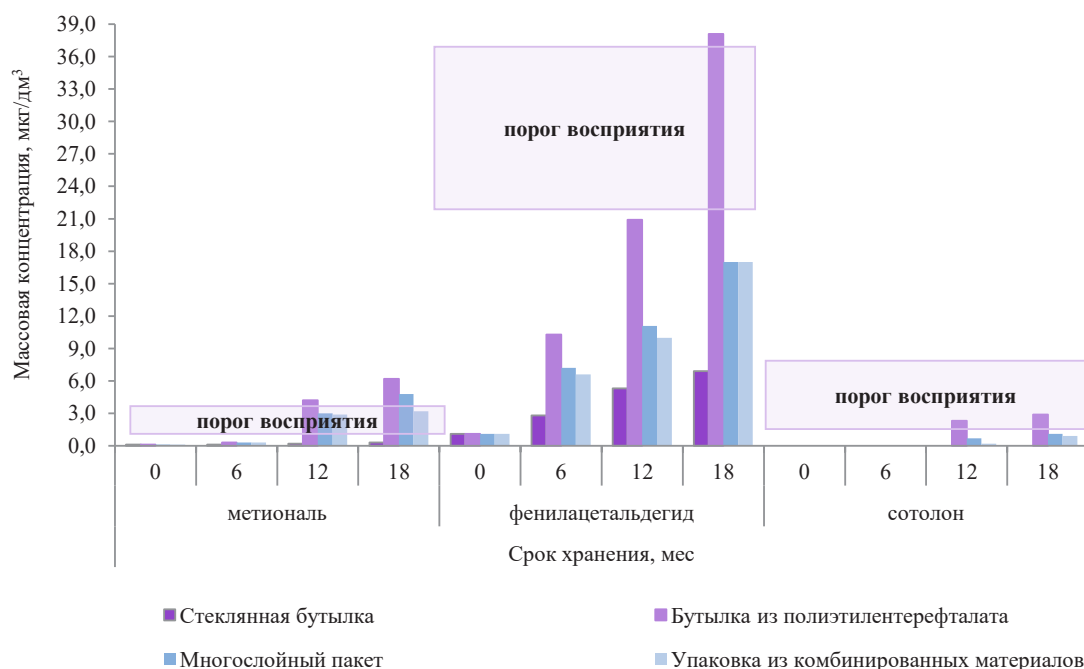


Рисунок 8. Изменение концентрации альдегидов – маркеров окисления в белом вине на протяжении 18 месяцев хранения в зависимости от упаковки

Figure 8. Aldehyde oxidation markers in white wine after 18 months of storage in different packaging

для вин в остальных упаковках (кроме стеклянной бутылки) происходило к 15 месяцам хранения, что подтверждает активность процесса переноса кислорода в эти типы упаковки. Уровень SO_2 в винах в стеклянных бутылках через 18 месяцев хранения не опустился ниже 13 мг/дм^3 . Соответственно, стеклянная бутылка в сочетании со стеклянной пробкой является наилучшим барьером проникновения кислорода в вино в процессе длительного хранения.

Необходимо отметить, что характер изменения концентрации растворенного кислорода и свободного диоксида серы как в белых, так и красных винах, был одинаковым и взаимно противоположным относительно друг друга, но в вариантах с красными винами процесс окисления был менее выражен. Это объясняется их высокими природными антиоксидантными свойствами по сравнению с белыми винами [16, 17].

В результате изучения эволюции профиля ароматических компонентов белых вин в рассматриваемых упаковках впервые установлено, что вина в бутылках из полиэтилентерефталата начали интенсивно накапливать маркеры окисления (метиональ, фенилацетальдегид и сотолон) уже на 6 месяце хранения. Контроль этих альдегидов через 12 месяцев хранения показал их увеличение и в других альтернативных упаковках (многослойный пакет и комбинированный материал). Через 18 месяцев бе-

лые вина во всех упаковках, за исключением стеклянной бутылки, содержали маркеры окисления выше порога их восприятия: метиональ в бутылке из полиэтилентерефталата – $6,2 \text{ мг/дм}^3$, в многослойном пакете – $4,8 \text{ мг/дм}^3$, в упаковке из комбинированных материалов – $3,2 \text{ мг/дм}^3$ (порог восприятия от $1,0$ до $3,0 \text{ мг/дм}^3$); фенилацетальдегид – $38,0$, $17,0$ и $17,0 \text{ мг/дм}^3$ соответственно (порог от $15,0$ до $25,0 \text{ мг/дм}^3$); сотолон – $2,9$, $1,1$ и $0,9 \text{ мг/дм}^3$ соответственно (порог от $1,0$ до $5,0 \text{ мг/дм}^3$) (рис. 8) [17, 18]. Такие вина будут забракованы по органолептическим показателям.

Помимо этого, в белых винах, разлитых в бутылки из полиэтилентерефталата, выявлено появление в более высоких концентрациях (свыше 50 мг/дм^3) легкоокисляющихся и вызывающих старение вина ароматических соединений, таких как этилпируват, фурфурол и диоксаны. Это негативно сказывается на аромате и вкусе вин.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно утверждать, что в процессе хранения вин на протяжении 18 месяцев первичное и выраженное ухудшение качества происходит из-за протекания окислительных процессов с участием кислорода, проникающего через упаковку, а не диффузии фталатов из нее. Соответственно, использование бутылок из полиэтилентерефталата для белого вина может предусматривать только кратковременное хранение – не более

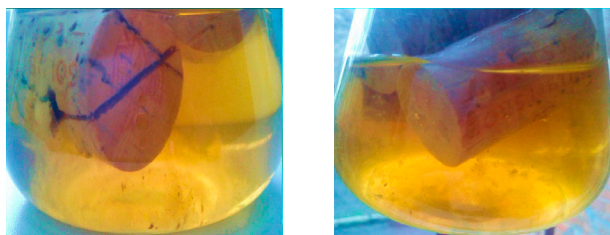


Рисунок 9. Модельные растворы после 24 часового контакта с образцами корковых пробок

Figure 9. Model solutions after 24 h of contact with cork samples

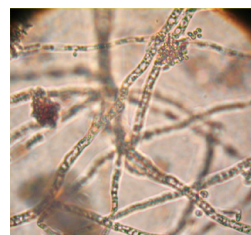


Рисунок 10. Конидии плесени, выделенные из модельных сред после контакта с корковыми пробками

Figure 10. Mold conidia isolated from model media after contact with corks

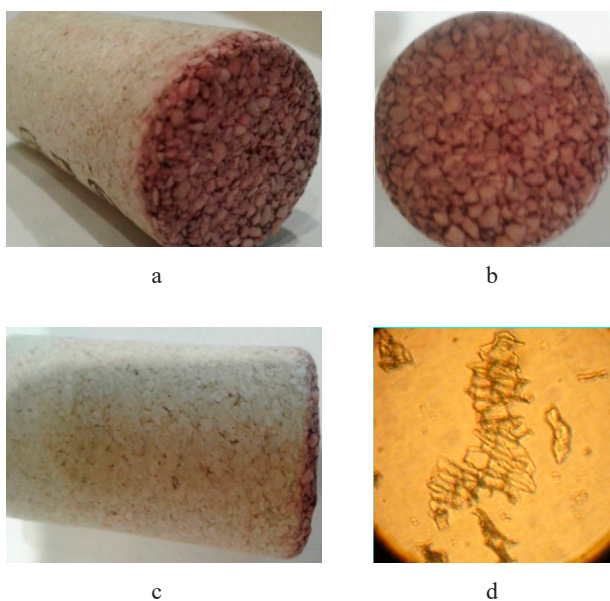


Рисунок 11. Мелкодисперсная агломерированная пробка, извлеченная из бутылки через 3 недели после укупорки: а и б – разбухание гранул пробки на поверхности соприкосновения с вином; с – капиллярность – проникновение продукции в слои пробки; д – микробиологический снимок включений в вине клеевого вещества

Figure 11. Finely dispersed agglomerated cork removed from the bottle 3 weeks after stopper: а, б – swelling of cork granules on the contact surface with wine; с – capillarity and penetration of wine into cork; д – microbiological inclusions of adhesive substance in wine

12 месяцев, а в многослойных пакетах и упаковках из комбинированных материалов – не более 18 месяцев.

Исследования последних лет касательно укупорочных корковых средств свидетельствуют о постоянном и планомерном ухудшении качества корковых пробок, поступающих на российский рынок [18–20]. Такие виды пробок, как агломерированные, в том числе мелкодисперсные и сборные, которые изготавливаются из отходов производства натуральных пробок с добавлением клея, отвечают

заданным требованиям, но рассчитаны на укупорку вин с небольшим сроком хранения (2–5 лет). Однако эти виды пробок исключают возможность «дыхания» вин, а при более длительном сроке «пребывания в бутылке» происходит частичное или полное их разрушение.

Микробиологические исследования корковых пробок показали, что уже в процессе подготовки проб проявляются дефекты внешнего вида в виде глубоких трещин по всей поверхности, большого количества червоточин и наличия сухой прожилки.

Модельные растворы после 24 ч контакта с такими образцами приобрели желтый цвет и мутность, а также содержали большое количество хлопьевидных и пластинчатых включений (рис. 9).

Посев на твердую питательную среду выделенных в ходе исследований микроорганизмов дал рост колоний плесневых грибов (рис. 10), количество которых составило более 10 КОЕ на одну пробку, что не соответствует требованиям ГОСТ 5541-2002, т. к. полученные результаты превышают предельное значение – 4 КОЕ на одну пробку.

Использование таких пробок по назначению повлечет за собой протекание биохимических процессов при хранении, в результате которых в винах появятся помутнения и осадки, вследствие чего они будут забракованы и изъяты из оборота.

На рисунке 11а и б продемонстрировано, что уже после 21-дневного контакта на поверхности соприкосновения мелкодисперсной агломерированной пробки с вином происходит разрушение клея и разбухание гранул (раскрытие торцевой поверхности пробки). Изображение 11с позволяет оценить степень капиллярности, которая была на уровне более 2 мм через 3 недели после розлива.

Микробиологическая картина осадка, выделенного из данной бутылки, свидетельствует о наличии клеевого вещества, перешедшего в вино из мелкодисперсной агломерированной пробки (рис. 11д).

Вина, имеющие потенциал для выдержки (свыше 5 лет), рекомендуется укупоривать только натуральной пробкой, состоящей на 100 % из коры пробкового

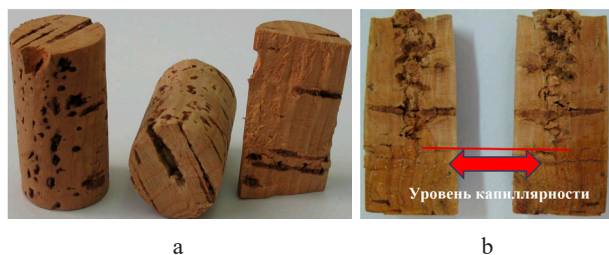


Рисунок 12. Разрез натуральной корковой пробки: а – до укупорки; б – после извлечения из бутылки

Figure 12. Cross-section of natural cork: a – before capping; b – after extraction



Рисунок 14. Результат несоответствия пробок показателям влажности и кажущейся плотности

Figure 14. Corks with bad moisture and apparent density indicators

дуба, или кольматированной – натуральной пробкой низкого качества, прошедшей процесс кольматации (забивку крупных пор и трещин поверхности пробки смесью пробковой «муки» и клея). Именно эти виды пробок дают возможность протекать «дыхательным» процессам укупоренным винам в процессе их хранения.

Результаты наших исследований по изучению влияния различных видов укупорочных корковых средств на вино свидетельствуют о том, что в последнее время количество забраковок продукции из-за корковых пробок возросло [21]. Испытания натуральных корковых пробок по ряду требований, изложенных в нормативных документах, показали, что основными видами несоответствий являются:

1. Нарушение требований нормативных документов относительно внешнего вида (наличие трещин и червоточин на поверхности, неплотное прилегание гранул и др.), что негативно сказывается на физическо-химических характеристиках изделия.

На рисунке 12 представлены снимки некачественной натуральной корковой пробки с выраженными дефектами внешнего вида до укупорки (а) и после извлечения из бутылки (б) с выраженной зоной капиллярности (проникновения вина в пробку).

2. Превышение норм нормативных документов по содержанию пробковой пыли, которая в процессе

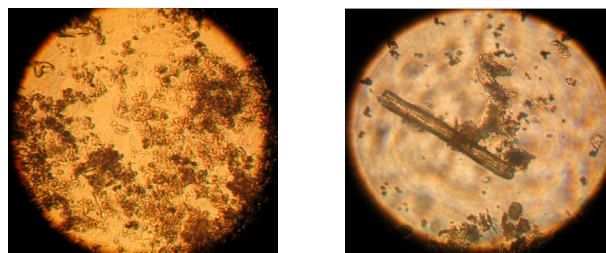


Рисунок 13. Микроскопические снимки осадков вин, содержащие частицы пыли, клеевого вещества и единичные клетки микроорганизмов, механические включения и обрывки основного и клеевого вещества корковых пробок

Figure 13. Microscopic images of wine sediments with dust particles, single microbial cells, mechanical inclusions, and cork glue

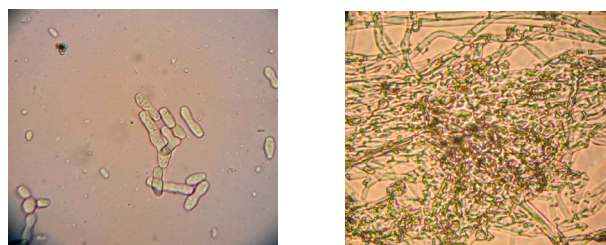


Рисунок 15. Микроорганизмы корковых пробок: а – дрожжи, б – конидии плесневых грибов

Figure 15. Microorganisms in corks: a – yeast, b – mold conidia

хранения готовой продукции способна переходить в нее и вызывать образование осадков (рис. 13).

3. Превышение установленного уровня влажности и кажущейся плотности для агломерированных и сборных пробок. Это приводит к крошению и разрушению пробки, а также к снижению и утрате укупорочных свойств. Извлечение такой пробки из бутылки может быть небезопасно из-за ее «разрыва» и возможности повреждения горлышка стеклянной бутылки (рис. 14).

4. Несоответствие по микробиологическим показателям (наличие в модельных средах) после контакта с образцами исследуемых пробок плесени и дрожжей (рис. 15).

Влияние различных укупорочных средств на состав легколетучих компонентов вина оценивали на модельной системе, за счет которой предполагалось стабилизировать потенциальные факторы влияния трансформации ароматобразующих веществ вин под воздействием компонентов, переходящих из укупорочных средств. Основные различия между пробковыми и синтетическими укупорочными средствами в полученном профиле летучих компонентов заключались в наличии в варианте с искусственными пробками бензофенона,



Рисунок 16. Различные виды искусственных пробок

Figure 16. Artificial corks

2,4-ди-трет-бутилфенола и транс-4-трет-бутилциклогексанола. Модельный раствор, контактировавший с корковыми пробками, таких веществ не содержал. Указанные вещества используются в полимерной промышленности как составляющие пластиковой упаковки или пластификатора и имеют различный класс опасности [22]. По данным [19], 4-ди-трет-бутилфенол и транс-4-трет-бутилциклогексанол впервые были идентифицированы в винах, закрытых не только синтетическими, но и корковыми микроагломерированными пробками. Это объясняется использованием большого количества клея при агломерации в процессе их изготовления.

Отрицательной составляющей, выявленной при оценке натуральных пробок на наличие трихлоранизола, стало обнаружение «трансформирующихся» или «блуждающих» тонов корковых пробок, к которым можно отнести идентифицированные гваякол (2-метоксифенол), пирокатехин (1,2-дигидроксibenзол), геосмин (Октагидро-4а,8а-диметил-4а(2Н)-нафталинол) и др. Эти вещества, в отличие от компонентов, переходящих из искусственных пробок, обладают интенсивными запахами, которые идентичны землистым, сыростным, подвальным и даже затхлым тонам.

На сегодняшний день рынок искусственных пробок стремительно развивается, особенно в свете санкционных событий. Предлагается огромное количество решений из различных материалов – это стекло, металл и различные полимеры (рис. 16). Но все эти пробки не дают винам возможности «дышать». Для некоторых наименований вин это является положительным фактором при условии использования стеклянной пробки, которая сводит к минимуму экстрагирование веществ собственного состава в укупоренный продукт, но она имеет высокую стоимость. Другие виды перечисленных пробок, помимо привнесения синтетических тонов и веществ в готовый продукт, вытекающих из особенностей материала из которого они изготовлены, имеют ряд недостатков. Все они рассчитаны на небольшой срок хранения вин (2–3 года). Кроме того, в варианте металлических пробок – это разрушение внутреннего покрытия и нарушение прилегания к горлышку

бутылки уплотнительной прокладки. В случае использования пробок из полимеров – это разрушение верхнего покрытия самой пробки и попадание ее частиц в вино.

В связи с этим необходимо отметить, что выбор укупорочных средств должен предполагать входной контроль качества, а также быть продуман относительно наименования вина и планируемых сроков хранения.

Выводы

Установлено, что тип упаковки (материал из которого она изготовлена) влияет на окислительные процессы вина, происходящие при хранении, из-за различной проницаемости кислорода. Показано, что наибольшей проницаемостью обладала бутылка из полиэтилентерефталата, которая через 18 месяцев хранения продемонстрировала увеличение содержания кислорода в винах в 2 раза. Наилучшим барьером для доступа кислорода в вино оказалась стеклянная бутылка в варианте со стеклянной пробкой, обеспечивающая увеличение концентрации растворенного кислорода при хранении 18 месяцев (в пределах 0,1–0,2 мг/дм³).

Установлено снижение концентрации свободного диоксида серы в процессе хранения: его содержание в винах во всех упаковках, кроме стеклобутылки (13 мг/дм³), к 18 месяцам хранения было наименьшим и составляло 2–9 мг/дм³. Динамика изменения концентрации диоксида серы в красных и белых винах была идентичной, но в красных винах окислительные процессы протекали менее интенсивно из-за высоких количеств естественных антиоксидантов фенольной природы.

Впервые установлено, что наибольшей концентрацией маркеров окисления белых вин обладали образцы, разлитые в бутылки из полиэтилентерефталата. Сотолон был идентифицирован к 12 месяцам хранения в белых винах в бутылках из полиэтилентерефталата – 2,3 мкг/дм³, в многослойных пакетах – 0,7 мкг/дм³, в упаковке из комбинированного материала – 0,2 мкг/дм³. В стеклянных бутылках сотолон отсутствовал.

На основании проведенных исследований рекомендовано устанавливать сроки годности для сухих вин в бутылках из полиэтилентерефталата не более 12 месяцев с даты розлива, а в многослойных пакетах и упаковках из комбинированных материалов – не более 18 месяцев при стандартных условиях хранения (температура окружающей среды 5–20 °С).

Выявлено, что некачественные натуральные корковые пробки через 10 суток контакта способны обогатить среду посторонними включениями, в том числе микробиальной природы (превышение допустимого уровня микробиологического загрязнения в 2 раза), а также привнести легколетучие вещества, которые не свойственны природе вина и

потенциально опасны для человека. Искусственные укупорочные средства за тот же период времени насыщают модельную систему химическими веществами, способствующими нарушению показателей качества и безопасности вина.

Полученные результаты позволили выделить компоненты, наличие которых необходимо учитывать при выборе упаковки, включая укупорку, в зависимости от наименования вина, предполагаемого срока хранения и/или способа распространения.

Дальнейшие исследования в данном направлении позволят снизить риск отрицательного влияния упаковочных и укупорочных средств на продукцию, установить оптимальные условия хранения вин в альтернативных видах упаковок и гарантировать потребителю качественные и безопасные вина.

Критерии авторства

Л. Э. Чемисова – разработала концепцию исследования, осуществляла проведение научного эксперимента и систематизацию полученных данных. Н. М. Агеева – осуществляла консультации в ходе эксперимента и предложила алгоритм систематизации данных, выполнила коррекцию рукописи до ее подачи в редакцию. Н. М. Якименко – провела обзор

литературных источников по исследуемой проблеме и коррекцию рукописи до ее подачи в редакцию. Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

L.E. Chemisova developed the research concept, performed the experiment, and systematized the data. N.M. Ageyeva provided scientific consultations, proposed an algorithm of data systematization, and proofread the manuscript. N.M. Yakimenko reviewed the literature and proofread the manuscript. All the authors equally took part in the research and are equally responsible for any potential plagiarism.

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this article.

References/Список литературы

1. Reynolds D, Rahman I, Bernard S, Holbrook A. What effect does wine bottle closure type have on perceptions of wine attributes? *International Journal of Hospitality Management*. 2018;75:171–178. <https://doi.org/10.1016/j.ijhm.2018.05.023>
2. Boutros M, Saba S, Manneha R. Life cycle assessment of two packaging materials for carbonated beverages (polyethylene terephthalate vs. glass): Case study for the lebanese context and importance of the end-of-life scenarios. *Journal of Cleaner Production*. 2021;314. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128289>
3. Kryuk RV, Kurbanova MG, Kolbina AY, Plotnikov KB, Plotnikov IB, Petrov AN, et al. Color sensors in smart food packaging. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2022;52(2):321–333. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-2-2366>
4. Chemisova LE. Mechanisms of cortical cork influence the biotechnological processes taking place during storage and wine maturation. *Fruit Growing and Viticulture of South Russia*. 2021;(68):332–354. (In Russ.). <https://doi.org/10.30679/2219-5335-2021-2-68-332-354>
5. Suffo M, Sales DL, Cortés-Triviño E, de la Mata M, Jiménez E. Characterization and production of agglomerated cork stoppers for spirits based on a factor analysis method. *Food Packaging and Shelf Life*. 2022;31. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100815>
6. Sánchez-González M, Pérez-Terrazas D. Dataset of mechanical properties from different types of wine stopper: Micro-agglomerated, natural cork and synthetic. *Data in Brief*. 2018;21:2103–2109. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.11.051>
7. Jackson RS. Sensory perception and wine assessment. In: Jackson RS, editor. *Wine science. Principles and applications. A volume in food science and technology*. Academic Press; 2020. pp. 883–945. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816118-0.00011-8>
8. Wine flaws: Cork taint and TCA [Internet]. [cited 2022 Jul 10]. Available from: <https://www.winespectator.com/articles/wine-flaws-cork-taint-and-tca-3346>
9. Crouvisier-Urien K, Bellat J-P, Gougeon RD, Karbowiak T. Mechanical properties of agglomerated cork stoppers for sparkling wines: Influence of adhesive and cork particle size. *Composite Structures*. 2018;203:789–796. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.06.116>
10. Ageyeva NM, Shirshova AA, Tikhonova AN. Influence of alcoholic and malolactic fermentation on the level of biogenic amines in wine. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2021;51(3):449–457. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2021-3-449-457>

11. Catania A, Lerno L, Sari S, Fanzone M, Casassa F, Oberholster A. Impact of micro-oxygenation timing and rate of addition on color stabilization and chromatic characteristics of cabernet sauvignon wines. *LWT*. 2021;149. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111776>
12. Romanini E, Colangelo D, Lucini L, Lambri M. Identifying chemical parameters and discriminant phenolic compounds from metabolomics to gain insight into the oxidation status of bottled white wines. *Food Chemistry*. 2019;288:78–85. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.02.073>
13. Hanna oxygen meters and oximeters [Internet]. [cited 2022 Jul 10]. Available from: https://nevaprofi.ru/kislorodomery,_oksимetry/article_post/214206
14. Lisantia MT, Laboyrie J, Marchand-Marion S, de Revel G, Moioa L, Riquier L, *et al.* Minty aroma compounds in red wine: Development of a novel automated HS-SPME-arrow and gas chromatography-tandem mass spectrometry quantification method. *Food Chemistry*. 2021;361. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130029>
15. Martínez-Gil A, Del Alamo-Sanza M, Nevares I. Evolution of red wine in oak barrels with different oxygen transmission rates. Phenolic compounds and colour. *LWT*. 2022;158. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113133>
16. Bueno M, Marrufo-Curtido A, Carrascón V, Fernández-Zurbano P, Escudero A, Ferreira V. Formation and accumulation of acetaldehyde and Strecker aldehydes during red wine oxidation. *Food Chemistry*. 2018;6. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00020>
17. Oliveira AS, Furtado I, Bastos ML, Guedes de Pinho P, Pinto J. The influence of different closures on volatile composition of a white wine. *Food Packaging and Shelf Life*. 2020;23. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100465>
18. Cork quality council [Internet]. [cited 2022 Jul 13]. Available from: www.corkqc.com
19. Detecting TCA in wine and corks [Internet]. [cited 2022 Jul 13]. Available from: <https://www.azosensors.com/article.aspx?ArticleID=941>
20. Chemisova LE, Ageeva NM, Saulin AP. Tendency to problems' development on the market of cork means for winemaking. *Fruit Growing and Viticulture of South Russia*. 2019;(59):92–105. (In Russ.). <https://doi.org/10.30679/2219-5335-2019-5-59-92-105>
21. National Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information [Internet]. [cited 2022 Jul 06]. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>