

УДК 543.38: 543.544.3: 614.31:663

ГОЛУБЯТНИКОВ Н.И., МИХАЛЬКОВА С.Г.,  
КИТУС В.В., ВОЛОБУЕВА Н.С.

## **САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОБОК КОРКОВЫХ**

*В зв'язку з особливими вимогами в виноробстві до укупорочних засобів проведена одориметрична та санітарно-хімічна оцінка коркових пробок різних виробників. Для досліджень використано метод газорідинної хроматографії. Виявлена здатність до міграції з пробок таких компонентів, як ацетон та формальдегід, інколи в значних кількостях. Аналіз отриманих даних свідчить про наявність на ринку товарів як «хороших» так і «поганих» виробників коркових пробок.*

**Ключові слова:** коркові пробки, санітарно-хімічні дослідження, газова хроматографія

*В связи с особыми требованиями, предъявляемыми в виноделии к укупорочным средствам, проведена одориметрическая и санитарно-химическая оценка корковых пробок от различных производителей. Для исследований использован метод газожидкостной хроматографии. Выявлена способность к миграции из пробок таких компонентов, как ацетон и формальдегид, иногда в значительных концентрациях.*

*Анализ полученных данных свидетельствует о наличии на рынке как «хороших», так и «плохих» производителей корковых пробок.*

**Ключевые слова:** корковые пробки, санитарно-химические исследования, газовая хроматография

*In connection with the special requirements to the corks in the winemaking, was held odorometric and sanitary-chemical evaluation of the wine corks from different manufacturers. For research we used method of gas-liquid chromatography. Capability for migration from the corks such components as acetone and formaldehyde, sometimes in the significant concentrations were revealed. Analysis of data indicates the presence on sale "good" and "bad" manufacturers of wine corks.*

**Keywords:** corks, sanitary-chemical investigations, gas chromatography

### **Введение**

К вспомогательным материалам в виноделии, в том числе к укупорочным средствам, предъявляются высокие качественные требования. Стабильность основных показателей, включая изменение внешнего вида вина при его хранении в коллекции или торговой сети, во многом зависит от качества его укупорки. Пробка может быть как фактором сохранения всех достоинств вина, так и причиной его порчи [1]. В процессе длительного хранения в винах протекают различные физико-химические процессы (окислительно-восстановительные реакции, конденсация полифенолов, агрегация отдельных частиц с образованием осадков), которые могут, как улучшить, так и снизить качество и органолептические характеристики вин. Из материала пробки возможна миграция различных, в том числе и токсических веществ, которые могут влиять как на вкусовые качества вин, так и на безопасность при их потреблении. Вследствие этого

корковые пробки требуют проведения санитарно-химического контроля при их применении в виноделии.

### **Виды пробок**

Замечательные качества коры пробкового дерева были известны с древности. Изделия из пробки найдены в древнеегипетских гробницах. Древние греки закупоривали корковой пробкой амфоры с вином и оливковым маслом; в средние века из пробки пытались делать бумагу.

Пробка – уникальное сырье, которое предлагает нам природа. Она инертна, безвредна и устойчива к износу. Легкость пробки, её гибкость, эластичность, сжимаемость и непроницаемость характеризуют её как превосходный материал для закупоривания спиртных напитков и вин. Основное достоинство корковой пробки заключается в создании оптимальных условий для хранения. Несмотря на наличие альтернативных пробок из различных полимеров и других материалов, корковая пробка до сих пор считается лучшим средством для укупорки вина.

Производство натуральной пробки – процесс дорогой и трудоемкий. Корковые пробки изготавливают из обработанной коры пробкового дуба на 25-том году жизни дерева. Пробку снимают один раз в 10 лет до 200-летнего возраста дуба. Самой качественной считается пробка со 150-летнего дуба.

В мире не так уж много плантаций пробкового дуба. Только западное Средиземноморье характеризуется уникальными природными и климатическими условиями, идеальными для выращивания пробковых деревьев. Самые обширные плантации находятся в Португалии, которая производит 50% пробкового сырья.

Корковые пробки, в зависимости от условий получения и производства подразделяются на несколько видов: агломерированные, кольматированные, микрогранулированные, комбинированные и натуральные.

**Агломерированная** или «прессованная» пробка изготавливается из остатков коры пробкового дуба, которые остались после изготовления натуральной пробки. Кору измельчают до диаметра 3-7 мм, промывают и стерилизуют при высокой температуре. В обеззараженный от микроорганизмов гранулят добавляют пищевой клей и методом экструзии массу превращают в длинные заготовки цилиндрической формы. После сушки полученный материал нарезают, отбеливают и шлифуют. Затем поверхность пробки обрабатывают силиконом, наносят логотип и упаковывают.

Агломерированная корковая пробка идеальна для укупорки вин быстрого употребления. Фактором её успеха на рынке является цена и неплохие укупорочные качества.

**Кольматированные** корковые пробки, так же как и натуральные, изготавливаются из цельной коры пробкового дуба. После производства натуральной пробки автоматическая машина-сортировщик определяет её сортность. Натуральная пробка, имеющая глубокие раковины, значительную пористость, микротрещины и прочие дефекты отправляется на кольматирование. Процесс изготовления пробок этого вида состоит в том, что после дезинфекции и стерилизации полости и крупные поры пробки заполняются смесью корковых микрогранул (пробковой пыли), латекса и пищевого клея.

Кольматирование значительно улучшает механические и укупорочные свойства пробки.

**Комбинированная** т-образная пробка в основном используется для укупорки коньяков и бренди, в Европе такой пробкой также закупоривают премиальные вермуты и дорогие крепкие вина. Черенок комбинированной пробки изготавливают из натуральной или кольматированной корки. Верхняя головка пробки может быть изготовлена из пластика, дерева, металла, стекла или керамики.

**Микрогранулированная** пробка производится по относительно новой технологии индивидуального формования под давлением из отборного коркового гранулята размером 0,2- 0,5 мм с добавлением к пищевому клею органического воскообразного вещества - суберина. В отличие от обычной агломерированной пробки, пробки из микрогранул обладают более однородной структурой и имеют преимущества по показателям упругости и эластичности. При относительно невысокой стоимости микрогранулированная пробка по всем качественным показателям опережает пробку из обычного агломерата.

Для получения **натуральной** пробки производители используют наиболее ценные и толстые листы коры пробкового дуба, не имеющие видимых дефектов и изъянов. Чем меньше в пробке пористость, тем выше её сорт. Далее пробку шлифуют, полируют, обрабатывают густым водяным паром, содержащим бактерицидные добавки, затем озонируют и обрабатывают силиконом. Пробка натуральная – продукт, усовершенствованный высокими технологиями, обеспечивающими хранение вина в наилучших условиях. Данный тип пробки предназначен для дорогих марочных коллекционных вин со сроком хранения не менее 5-ти лет.

С целью предотвращения отрицательного влияния корковых пробок на вино в процессе его длительного хранения необходимо иметь объективные данные о физико-химических, микробиологических и органолептических показателях корковых пробок различных типов.

### *Экспериментальная часть*

В лабораторию токсикологии Центральной санитарно-эпидемиологической станции на водном транспорте в течение ряда лет поступают на исследование пробки корковые различных типов от разных производителей. В связи с этим, проведен анализ полученных результатов органолептической и санитарно-химической их оценки.

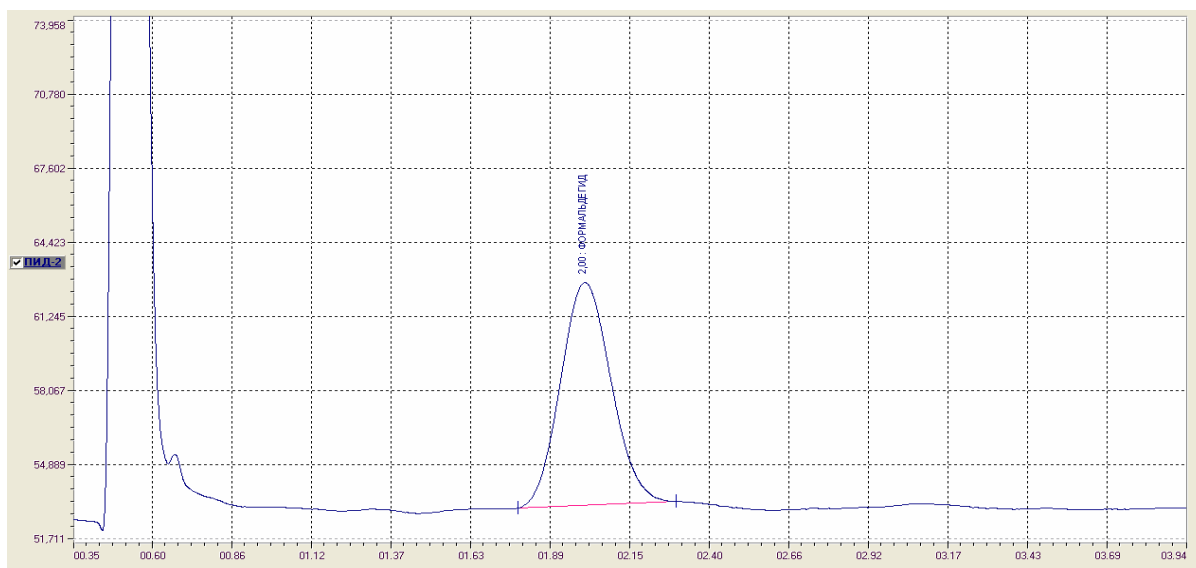
Исследование пробки корковой проводили в соответствии с «Инструкцией по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами», № 880-71, ГОСТу № 5541-2002 «Средства укупорочные корковые» и СанПиН № 42-123-4240-86 «Санитарные нормы. Допустимые количества миграции (ДКМ) химических веществ, выделяющихся из полимерных и других материалов, контактирующих с пищевыми продуктами и методы их определения».

Основной акцент был сделан на одориметрическую оценку модельных растворов (дистиллированная вода и 20% раствор этилового спирта), контактировавших с пробкой при моделировании условий эксплуатации. Экспозиция в модельных средах с учетом контактирующей поверхности - 10 суток при комнатной температуре.

В связи с тем, что пробка – природный материал, наличие каких-либо серьезных выделений газообразных веществ не ожидалось. Однако, присутствие в качестве связующего компонента «пищевого клея» неизвестной рецептуры, латекса и других добавок могло быть источником миграции летучих веществ, что и подтвердилось впоследствии. В модельной среде (дистиллированная вода) периодически выявляли ацетон и формальдегид в концентрациях, приближающихся к предельно допустимым.

Исследования проводили методом газожидкостной хроматографии на газовых хроматографах «Кристаллюкс-4000М» производства России в соответствии с нормативным документом: «Методические указания по осуществлению государственного санитарного надзора за производством и применением полимерных материалов класса полиолефинов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами», № 4149-86. Методика основана на извлечении летучих веществ из исследуемого раствора при его нагревании в герметично закрытом сосуде, с последующим отбором пробы паровоздушной смеси над раствором и хроматографировании на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором на насадочной или капиллярной колонках.

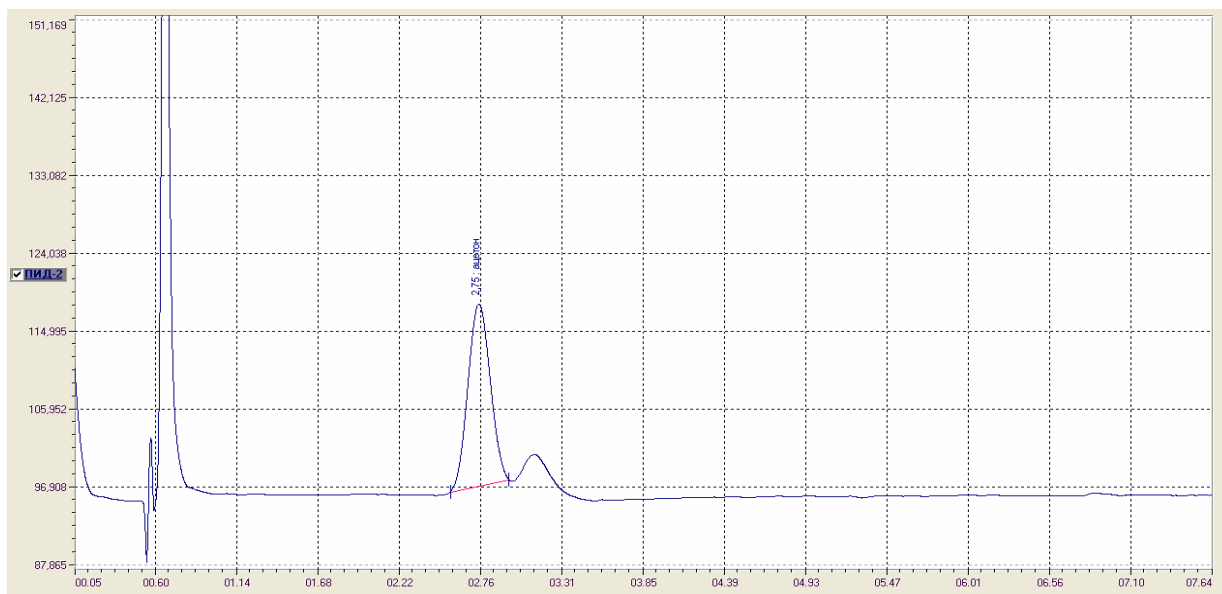
Формальдегид определяли на насадочной колонке с неподвижной жидкой фазой 1,2,3-трис(цианэтокси)пропан в количестве 15% на хроматоне N-AW (рис. 1). Предел обнаружения 0,1 мг/л. Ошибка метода  $\pm 13\%$



**Рис. 1** Хроматограмма паро-воздушной смеси водной вытяжки пробки корковой после 10-ти суточной экспозиции: формальдегид – 2,0 мин

Ацетон анализировали на капиллярной колонке Zebron ZB-Wax 60 m L x 0,53mm ID x 1,0  $\mu$ mdf – 100% полиэтиленгликоль в изотермическом режиме (рис. № 2).

Предел обнаружения – 0,01 мг/л, ошибка метода -  $\pm 10\%$  .



**Рис. 2** Хроматограмма паро-воздушной смеси водной вытяжки пробки корковой после 10-ти суточной экспозиции: - ацетон – 2,75 мин

Результаты исследований пробок корковых за период с 2000 по 2010 годы представлены в таблице 1.

Таблица 1

## Результаты исследований пробок корковых за период с 2000 по 2010 год.

Год исследования	Страна-производитель	Фирма-производитель	Органолептические показатели вытяжек						Санитарно-химические показатели	
			Вода дистиллированная			20% раствор этилового спирта			Ацетон	Формальдегид
			цвет	мутность	осадок	цвет	мутность	осадок		
<b>Агломерированная пробка</b>										
2010 г.	Португалия	«Vincor-Industria De Cortica LDA»	+++	++	+++	+++	-	++	-	0,08
2010 г.	Португалия	«Manuel Firindo & Fil Hos LTD»	-	-	-	-	-	-	-	0,10
2010 г.	Португалия	«M.O.Trading Uniperes-soal LTDA»	++	-	+	++	-	-	-	-
2010 г.	Португалия	«M.O.Trading Uniperes-soal LTDA»	-	+	-	-	-	-	0,09	<b>0,37-0,72</b>
2010 г.	Португалия	«Sa & Irmao S.A.»	+	-	-	-	-	-	0,05	-
2010 г.	Португалия	«A.Y. Florido- Sociedade Unipessol LDA»	-	-	-	-	-	-	0,01	-
2009 г.	Португалия	“Vincor-Industria De Cortica LDA”	+++	+	+	+	-	-	-	-
2008 г.	Португалия	«Vincor-Industria De Cortica LDA»	+++	++	+++	+++	++	++	-	0,07
2008 г.	Испания	Неизвестна	+	-	-	-	-	-	-	-
2008 г.	Португалия	«Alberto Jtavares Corticas»	+	-	-	+	-	-	-	0,07
2003 г.	Болгария	«Винпром Сервис Португалия Корк.»	+	-	-	-	-	-	-	-
2003 г.	Португалия	«Amorim & Irmaos»	+	-	-	-	-	-	-	-
2003 г.	Венгрия	«Naturо-Kork»	+	-	-	-	-	-	0,02	-
2003 г.	Португалия	«Amorim & Irmaos»	++	-	-	-	-	-	-	-
2001 г.	Португалия	«Ivailo Stanimirov»	++	-	-	-	-	-	-	-
2000 г.	Португалия	«Amorim & Irmaos»	++	-	-	-	-	-	-	-
2000 г.	Италия	«Sugherificio Veneto»	++	-	-	-	-	-	-	-

Год исследования	Страна-производитель	Фирма-производитель	Органолептические показатели вытяжек						Санитарно-химические показатели	
			Вода дистиллированная			20% раствор этилового спирта			Ацетон (ПДК=0,1 мг/л)	Формальдегид (ПДК=0,1 мг/л)
			цвет	мутность	осадок	цвет	мутность	осадок		
<b>Микрогранулированная пробка</b>										
2010 г.	Португалия	«M.O.Trading Uniperes-soal LTDA»	++	-	+	++	-	-	-	-
2010 г.	Португалия	«M.O.Trading Uniperes-soal LTDA»	++	+	+	++	-	-	0,06	-
2008 г.	Португалия	«Alberto Jtavares Corticas»	+	-	-	+	-	-	-	0,07
<b>Кольматированная, комбинированная пробки</b>										
2010 г.	Молдова	«Capsulit-Grup SRL»	+	-	-	+	-	-	-	-
2010 г.	Португалия	«M.O.Trading Uniperes-soal LTDA»	+	-	-	+	-	-	-	-
2008 г.	Франция	« Oened Bouchage»	+	-	-	+	-	-	-	0,1
2002 г.	Германия	«Heinrich Gultig Kork Warenfabrication GMBH»	+	-	-	-	-	-	-	-
<b>Натуральная пробка</b>										
2002 г.	Франция	«Les Bouchages Delage S.A.»	+	-	-	-	-	-	-	-

Примечание: условные обозначения - « - » - показатель отсутствует  
« + » - показатель присутствует  
«++» - показатель выражен  
«+++» - показатель ярко выражен

### **Обсуждение результатов**

Анализируя полученные данные можно заключить, что все представленные для исследований образцы пробок в той или иной мере меняли как органолептические, так и санитарно-химические показатели модельных сред.

Наиболее ярко выражено изменение всех исследуемых показателей пробки корковой агломерированной производства фирмы «Vincor-Industria De Cortica LDA» Португалия. Пробки окрашивали модельные среды в ярко-желтый цвет, появлялся значительный осадок и явно выраженная коллоидная муть. Они же являлись источниками миграции ацетона и формальдегида в концентрациях, близких к предельно допустимым.

В пробках фирмы «M.O.Trading Uniperes-soal LTDA», Португалия и фирмы «Oened Bouchage», Франция при благоприятных органолептических показателях обнаружено значительное количество формальдегида. Концентрация формальдегида в экстрактах из пробок, изготовленных фирмой «M.O.Trading Uniperes-soal LTDA» более чем в 3 раза превышала ПДК, у пробок французского производителя этот показатель находился на уровне ПДК.

Наиболее благоприятны результаты всех проведенных исследований агломерированных пробок таких производителей, как Испания (фирма не указана), фирмы «Amogim & Irmaos» Португалия, фирмы «Nатурo-Kork» Венгрия, кольматированной пробки фирмы «Heinrich Gultig Kork Warenfabrication GMBH» Германия, а также пробки натуральной фирмы «Les Bouchages Delage S.A.» Франция.

### **Выводы**

Таким образом, показано, что на рынке существуют как «хорошие», так и «плохие» производители корковых пробок. Поэтому при применении пробок для укупорки вин необходимо систематически проводить санитарно-химические исследования коркового материала с целью недопущения использования некачественных изделий. Авторитет фирмы, как добросовестного производителя является одним из факторов для приобретения и использования корковых пробок производства этой фирмы.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. **Ногниченко Л.Э.** Научное обоснование и разработка способов профилактики нарушения качества вин под действием корковой пробки в процессе хранения :. Дис. ... канд. техн. наук : 05.18.01. - Краснодар, 2009. – 203 с.

*Центральная санэпидстанция на водном транспорте,  
г. Одесса*

*Поступило в редакцию 4.02.2011*