

663.2
Р 36

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ АГРАРНИХ НАУК УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ІНСТИТУТ ВИНОГРАДУ І ВИНА «МАГАРАЧ»

РЕКОМЕНДАЦІЙ
ЩОДО ВИКОРИСТАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ
НАУКОВО-ДОСЛІДНИХ
І ДОСЛІДНО-КОНСТРУКТОРСЬКИХ РОЗРОБОК
У ВИНОРОБНІЙ ГАЛУЗІ

Ялта 2012

Під ред. д-ра техн. наук Загоруйка В.О.

Рекомендації щодо використання результатів науково-дослідних і дослідно-конструкторських розробок у виноробній галузі, отриманих за договорами з Мінагрополітикою у 2012 році. – Ялта: НІВіВ «Магарач», 2012. – 68 с.

Рекомендації підготували:

д-ра техн. наук: Кипиковська С.А., Виноградов В.О., Макаров О.С.;
д-р економ. наук Матчиня І.Г.
канд. техн. наук: Арістова Н.І., Бойко В.А., Василик О.В., Єрмолін І.В.,
Жилякова Т.О., Іванова О.В., Кульов С.В., Лутков І.П., Скорикова Т.К.,
Соловійова Л.М., Тацапук Т.М., Ткаченко М.Г., Яланецький А.Я.
співроб.: Виноградов В.О., Веденікова Т.І., В'югіна М.О., Гришин
Ю.В., Гусєва І.П., Дернова О.В., Зайцев Г.П., Кропіна Т.В.,
Максимовська В.О., Мосолкова В.Є., Ольховой Ю.Л., Солов'йов О.Ю.,
Таран Г.В., Шалімова Т.Р., Щигельська Н.О., Щербина В.А.,
Чаплигіна Н.Б.

У Рекомендаціях узагальнені дані, отримані в результаті досліджень, виконаних науковцями Національного інституту винограду і вина «Магарач» за договорами з Мінагрополітикою у 2012 році, які присвячені рішенню питань: забезпечення стабільності та якості винопродукції; мікробіологічного контролю виробництва, створення математичної моделі білих і червоних столових вин на основі оцінки їхньої біологічної цінності; позиціонування вітчизняної виноробної продукції, а також запропоновані нові методи визначення складових і контролю якості напоїв.

Рекомендації призначенні для фахівців-виноробів; методики можуть бути використані аналітичними лабораторіями галузевих підприємств та випробувальними лабораторіями системи контролюючих органів.

Друкується за постановою вченої ради НІВіВ «Магарач» (протокол № 8 від 10.12.2012 р.).

© Національний інститут винограду і вина «Магарач»

663.2
P36.

ВСТУП	4
МІКРОБІОЛОГІЧНИЙ КОНТРОЛЬ, ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ ТА ПІДВИЩЕННЯ ЯКОСТІ ВИНОМАТЕРІАЛІВ	6
Методичні вказівки щодо мікробіологічного контролю препаратів активних сухих дріжджів для виробництва ігристих вин (за договором № 50).....	6
Рекомендації з комплексної стабілізації виноматеріалів проти колоїдних і кристалічних помутнінь (за договором № 51).....	20
Рекомендації щодо регулювання кислотності у процесі виробництва шампанських та ігристих вин (за договором № 56).....	35
Банк даних щодо вмісту антиоксидантів у білих і червоних столових винах (за договором № 53).....	36
МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ КОМПОНЕНТІВ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ НАПОЇВ	38
Метод визначення вмісту масової долі кальцію у коньячних, плодових спиртах та міцних напоях для використання для вхідного контролю за якістю напоїв (за договором № 55).....	38
Валідовані методики виконання вимірювання (за договором № 52).....	45
МВВ «Визначення ваніліну, бузкового, коніферолового та синапового альдегідів в спиртах та спиртних напоях методом газової хроматографії (ГХ)»	45
МВВ «Визначення дібутилфталату у винах і виноматеріалах методом газової хроматографії (ГХ)»	55
ПЕРЕЙМЕНУВАННЯ ВИНОПРОДУКЦІЇ ВІДПОВІДНО ДО ВИМОГ ЄВРОПЕЙСЬКОГО СОЮЗУ	64
Пропозиції щодо організаційних заходів, пов’язаних з перейменуванням виноробної продукції українського виробництва, яка містить географічні назви інших країн (за договором № 48).....	64

663.2
P36.

І.І. Кропіна, 31

В С Т У П

Вступ України до Євросоюзу потребує гармонізації вітчизняної нормативної та технологічної документації з європейськими вимогами до якості та безпеки харчової продукції. В зв'язку з цим виноробна галузь потребує удосконалення системи мікробіологічного контролю чистих культур мікроорганізмів, які використовують у виробництві вин. На сьогодні більшість винзаводів України, що виробляють ігристі та шампанські вина, застосовують для вторинного бродіння препарати активних сухих дріжджів (АСД) імпортного виробництва. Однак в Україні відсутня документація, що дозволяє оцінити якість препаратів АСД, які надходять на її ринок. Препарати супроводжуються тільки гігієнічними висновками, у яких зазначені параметри безпеки, але не технологічні характеристики. У деяких випадках препарати АСД супроводжуються сертифікатами якості виробника, що не мають юридичної чиності. З урахуванням «Міжнародного виноробного кодексу» розроблені критерії оцінки якості АСД для вітчизняного виноробства та на їхній основі «Методичні вказівки оцінки якості препаратів АСД для виноробства», які призначенні для забезпечення контролю якості препаратів АСД.

Проблема стабільності готової продукції сьогодні є однією з основних у виноробній галузі, а необхідність підвищення гарантованих термінів стабільності вин вимагає нових підходів до рішення цієї проблеми. Проведено комплекс науково-дослідних робіт з комплексної стабілізації виноматеріалів проти колoidних і кристалічних помутнінь, за результатами яких розроблена технологія комплексної обробки виноматеріалів та «Рекомендації з комплексної стабілізації виноматеріалів проти колoidних і кристалічних помутнінь».

У виробництві шампанських виноматеріалах актуальним є питання регулювання кислотності, для чого використовують лимонну або винну кислоти, карбонат кальцію чи калію. Але при цьому зіштовхуються з певними проблемами, а саме: підкислення виноматеріалів лимонною кислотою може стати джерелом летких кислот при проходженні яблучно-молочного бродіння, підкислення винною кислотою, як і внесення карбонату калію чи кальцію підвищує схильність виноматеріалів до кристалічних помутнінь. Розроблені рекомендації щодо регулювання кислотності сприятимуть одержанню продукції високої якості з тривалим терміном гарантійного зберігання.

Популярність столових білих і червоних вин на споживчому ринку постійно зростає. З одного боку, численна інформація про корисність натулярних виноградних вин для здоров'я споживачів, з іншого боку – їхня масова фальсифікація та відсутність методів об'єктивної оцінки корисності вина для здоров'я диктує необхідність наукового обґрунтування цього твердження на основі створення математичних моделей білого і червоного столового вина з підвищеною біологічною активністю шляхом нарібітку банку даних щодо вмісту антиоксидантів у столових винах.

Членство України у Світовій організації торгівлі (СОТ) змінило умови імпортно-експортних процедур постачання продукції та вимоги до оцінки відповідності її контролю якості. Наразі аналітичні лабораторії галузевих та випробувальні лабораторії контролюючих органів для забезпечення якості

результатів випробування повинні бути забезпечені методиками виконання вимірювань (МВВ), які відповідають вимогам міжнародних стандартів. Отримання точних і порівнянних даних за показниками якості й безпеки вин, виноматеріалів та виноградних спиртів за допомогою нових методик на основі сучасних інструментальних експрес-методів надасть споживачеві гарантії якості продукції та забезпечить захист вітчизняного ринку від неякісної імпортної продукції. Розроблено МВВ методом газової хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням показників витримки виноградних спиртів: ваніліну, бузкового, коніферолового, синаапового альдегідів та привнесеної з тари домішки – дібутилфталату – у винах і виноматеріалах. Розроблені методики пройшли апробацію у випробувальному центрі з контролю якості харчової продукції «Магарач».

Однією з актуальних проблем стабілізації коньяків до металевих помутнінь є складність у визначенні концентрації кальцію у виробничих лабораторіях коньячних підприємств. На сьогоднішній день загальноприйнятым методом визначення кальцію є його попереднє осадження у вигляді оксалату, розчинення отриманого осаду в сірчаній кислоті з наступним титруванням оксалатіона перманганатом калію. Цей метод, що не регламентується жодним нормативним документом, є дуже складним і неточним. Запропоновано чутливий, зручний і швидкий метод визначення вмісту кальцію в коньяках, в основі якого комплексонометричне титрування кальцію трилоном Б у присутності метал-індикатора кислотного хромового темно-синього в лужному середовищі. Час проведення одного аналізу не перевищує 20-30 хвилин, високочутливий (дозволяє надійно визначати від 3 мг/дм³ кальцію з помилкою визначення, яка не перевищує 10%).

Проведено аналіз ситуації, що склалася з найменуваннями, які містять географічні вказівки інших країн та опиту інших країн, що зіткнулися з проблемою перейменувань виноробної продукції. Розроблено пропозиції щодо організаційних заходів переходу до найменувань виноробної продукції українського виробництва, яка містить географічні назви інших країн. Дані пропозиції сприятимуть позиціонуванню продуктів під новою назвою, розтягненню втрат по переходу в часі і мінімізації їх.

**МІКРОБІОЛОГІЧНИЙ КОНТРОЛЬ, ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ
СТАБІЛЬНОСТІ ТА ПІДВИЩЕННЯ ЯКОСТІ ВИНОМАТЕРІАЛІВ**

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ЩОДО МІКРОБІОЛОГІЧНОГО КОНТРОЛЮ
ПРЕПАРАТІВ АКТИВНИХ СУХИХ ДРІЖДЖІВ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА
ІГРИСТИХ ВИН

КЕРІВНИЙ ДОКУМЕНТ КД 00334830.096 -2012

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
**МЕТОДИКА ОЦІНКИ ЯКОСТІ ПРЕПАРАТІВ АКТИВНИХ СУХИХ
ДРІЖДЖІВ (АСД) ДЛЯ ВИНОРОБСТВА**

РОЗРОБНИКИ: В.О. Загоруйко, д-р техн. наук; С.А. Кишковська, д-р
техн. наук (науковий керівник); Т.М. Танащук, канд. техн. наук; Т.К.
Скорикова, канд. техн. наук; О.В. Іванова, канд. техн. наук.

УВЕДЕНО ВПЕРІШЕ

1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

1.1 Дійсні Методичні вказівки призначені для забезпечення контролю якості препаратів активних сухих дріжджів (АСД) за органолептичними, фізико-хімічними та мікробіологічними показниками при випробуванні продукції на відповідність властивостям, заявленим виробникам.

1.2 Методичні вказівки не призначені для забезпечення контролю за мікробіологічними показниками безпеки для здоров'я людини, що проводяться в порядку державного санітарно-епідеміологічного нагляду.

1.3 Методичні вказівки призначені науково-дослідним і випробувальним лабораторіям для проведення технологічної оцінки препаратів АСД, застосовуваних у виноробній галузі.

1.4 Дійсні Методичні вказівки носять рекомендаційний характер для виробничих лабораторій винзаводів і можуть бути ними використані для проведення вхідного контролю препаратів АСД.

1.5 Дійсні Методичні вказівки повинні враховуватися при перегляді чинної та розробці новстворюваної нормативної документації у виноробній галузі.

2. НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

ГОСТ 26668-85 (СТ СЭВ 3013-81)	Продукты пищевые и вкусовые. Методы отбора проб для микробиологических анализов
ГОСТ 26669-85 (СТ СЭВ 3014-81)	Продукты пищевые и вкусовые. Подготовка проб для микробиологических анализов
ГОСТ 26670-91	Продукты пищевые. Методы культивирования микроорганизмов
ГОСТ 28483-90	Дрожжи хлебопекарные сушеные. Технические условия
ДСТУ 5093 : 2008	Консерви. Готовления розчинів реактивів, фарб, індикаторів і поживних середовищ, які застосовують у мікробіологічному аналізуванні
ГОСТ 10444.12-88	Продукты пищевые. Метод определения дрожжей и плесневых грибов
ГОСТ 10444.11-89	Продукты пищевые. Методы определения молочнокислых микроорганизмов

3. МЕТОДИ ВІДБОРУ І ПІДГОТОВКИ ПРОБ ДО АНАЛІЗУ

3.1 Відбір проб

3.1.1 Відбір проб – за ГОСТ 26668.

3.1.2 Посуд, інструменти та матеріали, що контактують з продуктом під час відбору проб, стерилізують одним із таких способів:

- насиченим паром - протягом 30 хв. в автоклаві при температурі $(121 \pm 1) ^\circ\text{C}$;
- гарячим повітрям у стерилізаторі: з примусовою циркуляцією повітря за температурою $(172 \pm 2) ^\circ\text{C}$ протягом 60 хв.; без примусової циркуляції повітря за температурою $(182 \pm 2) ^\circ\text{C}$ протягом 115 хв., за температурою $(162 \pm 2) ^\circ\text{C}$ протягом 120 хв.

Допускається обробляти інструменти зануренням в етиловий спирт з подальшим фламбуванням.

3.1.3 Проби продуктів для мікробіологічних аналізів відбирають в першу чергу, до відбору проб для фізико-хімічних і органолептичних аналізів.

3.1.4 Проби від продуктів відбирають асептичним способом, що виключає мікробне забруднення продукту з навколошного середовища.

3.1.5 Проби продуктів для мікробіологічних аналізів відбирають у стерильний посуд, горло якого попередньо обпалиють в полу-м'я пальника. Проби відбирають за допомогою стерильних інструментів

3.1.6 Відбирання залежить від обсягу партії, що вказане в таблиці 1.

Таблиця 1

Кількість вибірок із партії

Обсяг партії, ящиків, шт.	Кількість, шт..	Обсяг партії, пакетів, шт.	Кількість, шт.
від 2 до 15	2	от 2 до 15	2
від 16 до 25	3	от 16 до 50	3
від 26 до 100	5	от 51 до 150	5
від 101 до 150	8	от 151 до 500	8
від 151 до 280	13	більше 501	13
від 281 до 500	30		

3.1.7 Для проведення аналізу з кожної відібраної фасованої одиниці вибірки відбирають проби масою не менше 15 г. Пробу, відібрану від окремої одиниці упаковки, називають разовою. Кількість продукту в разових пробах з кожної одиничної упаковки має бути однакова. Разові проби об'єднують, перемішують і складають середину пробу. Маса середньої проби повинна бути не менше 100 г. Середину пробу ділять на дві рівні частини. Одну частину аналізують, а іншу зберігають у скляній склянці з притерткою пробкою в холодильнику при (6 ± 2) °C протягом 2-х тижнів.

3.2 Підготовка проб

3.2.1 Підготовка проб – за ГОСТ 26669

3.2.2 Упаковку зразка оглядають і встановлюють відповідність надпису на літографічному відтиску або на етикетці, зазначеної в супровідному документі.

3.2.3 Герметично закриту тару з продуктом миють водою з детергентом, обполіскують стерильною водою, висушують і протирають тампоном, змоченим стиловим спиртом.

3.2.4 Розкриття упаковки з пробою продукту проводять таким чином, щоб була виключена можливість забруднення продукту, навколошних предметів і середовища.

3.2.5 Наважку АСД відбирають ваговим методом безпосередньо після відкриття упаковки.

3.2.6 Підготовку проби для визначення мікробіологічних показників здійснюють при дотриманні умов асептики наступним способом:

3.2.6.1 1 г АСД зважують на технічних вагах і поміщають в стерильну колбу з притерткою пробкою або ватно-марлевою пробкою з 100 см³ стерильної дистильованої води або водним розчином сахарози (цукор-пісок) з масовою концентрацією 50 г/дм³ за температурою 38 ± 2 °C (температура по рекомендації виробника АСД для проведення регідратації АСД).

3.2.6.2 Розмішують скляною паличкою або на магнітній мішалці 5 хв.

3.2.6.3 Розміщують на 20 хв. в термостат при температурі 38 ± 2 °C.

3.2.6.4 Перемішують 5 хв. при кімнатній температурі

3.2.6.5 Відбирають для аналізу 10 см³ підготовленої суспензії АСД. При необхідності роблять послідовні десятикратні розведення.

3.2.6.6 Час з моменту закінчення підготовки проби до початку висіву не повинен перевищувати 30 хв.

4 МЕТОДИ АНАЛІЗУ

4.1 Оцінка органолептических та фізичних показників препаратів АСД

4.1.1 Зовнішній вигляд, колір АСД, наявність сторонніх включень визначають візуально, запах визначають органолептично.

4.1.2 Визначення масового вмісту вологи по ГОСТ 28483.

4.2 Мікробіологічні методи аналізу.

При мікробіологічному контролі препаратів АСД використовують стандартизовані методи по ГОСТ 26670, ГОСТ 10444-11, ГОСТ 10444-12.

Апаратуру, поживні середовища, умови культивування – за ІК 10-04-05-40, ІК 10-04-05-11.

Представлені нижче методи застосовуються для визначення числа регенерованих дріжджових клітин, наявності дріжджових клітин іншого виду, ніж вказаний штам, пліснявої мікрофлори, молочнокислих бактерій та оцтовокислих бактерій.

4.2.1 Експрес-оцінка мікробіального стану АСД

4.2.1.1 Принцип методу

Попередній, орієнтовно-експресний спосіб оцінки заснований на визначенні загального вмісту клітин дріжджів заявленого штаму і оцінці чистоти АСД на присутність сторонньої мікрофлори. Загальне число клітин та наявність сторонньої мікрофлори визначається прямим мікроскопуванням препарату підготовленої проби (п.3.2).

Цей метод може бути використаний для підрахунку кількості життезадатних клітин, пофарбованих розчином метиленового блакитного (додаток п. 1.1).

Визначення систематичних груп мікроорганізмів, виявленіх у пробі препарату АСД, проводять за морфологічними ознаками при мікроскопуванні препарату.

4.2.1.2 Проведення аналізу

Для визначення кількості клітин мікроорганізмів в 1 см³ проби АСД проводять орієнтовний підрахунок або підрахунок в лічильній камері. Наносять краплю досліджуваного зразка і краплю фарби (1% водного розчину метиленового блакитного) на скло. Змішують мікробіологічною петлею, через 5 хв. мікроскопують.

Для підрахунку загальної кількості клітин дріжджів, що утворюють конгломерати, рекомендується в досліджувану пробу додавати рівну кількість сірчаної кислоти з масовою часткою 10% і ретельно її перемішувати для роз'єдання скучення клітин.

Орієнтовний підрахунок кількості клітин. Для визначення кількості клітин дріжджів заявленого штаму підраховують кількість клітин в 10 полях зору

препарату «роздавлена крапля», пересуваючи препарат по діагоналі. Потім обчислюють середню кількість клітин в одному полі зору.

При необхідності визначення кількості клітин в 1 см³ розрахунок проводять за формулою, яка використовується при перерахуванні в лічильній камері (п.4.2.1.4).

Підрахунок у лічильній камері (Тома-Цейс, Горяєва та ін.). Підраховують всі клітини мікроорганізмів, що знаходяться всередині великого квадрату, а також клітини на прикордонних лініях, якщо більша їх частина знаходитьться в даному квадраті. Якщо клітини перетинаються прикордонною лінією навпіл, то їх рахують тільки на двох суміжних сторонах квадрата, наприклад, на лівій і нижній. У кожному препараті підраховують клітини в п'яти великих квадратах, наприклад, по кутах і в центрі сітки. Занадто густі суспензії слід розбавляти водою в такому співвідношенні, при якому кількість клітин в одному великому квадраті буде не більше 30. Для достовірності результату підрахунку необхідно зробити не менше 3-4 препаратів.

При підрахунку загального числа клітин окремо рахують кількість забарвлених (нежиттєздатних) клітин.

4.2.1.3 Визначення мікробіологічної чистоти препарату АСД

Для визначення мікробіологічної чистоти препарату АСД переглядають не менше 25 полів зору, розташованих рівномірно по всьому препарату. У кожному полі зору відзначають присутність або відсутність сторонньої дріжджової мікрофлори, гіфів пліснявих грибів та бактерій, користуючись їх характеристикою, зазначеною в Додатку ІК 10-04-05-40.

При виявленні сторонньої мікрофлори роблять посіви:

- на рідкі поживні середовища для визначення фізіологічної активності мікроорганізмів за видимими змінами середовища (якісні тести);
- на щільні селективні поживні середовища для підрахунку життєздатних клітин мікроорганізмів різних груп.

4.2.1.4 Обробка результатів

Підраховуючи результати, слід враховувати вихідне розведення суспензії дріжджів, а також дворазову ступінь розведення барвником і сірчаною кислотою, якщо такі використовували при підготовці препарату.

Розрахунок числа клітин (млн.кл.) в 1 см³ досліджуваного субстрату проводять за формулою:

$$M = 50000 \cdot a \cdot n, \quad (1)$$

де: M – кількість клітин мікроорганізмів в 1 см³ суспензії;

a – сума клітин мікроорганізмів у п'яти великих квадратах (середня величина);

n – кратне розведення вихідної суспензії мікроорганізмів;

50000 – коефіцієнт перерахунку обсягу п'яти великих квадратів на 1 см³

При підрахунку кількості життєздатних і нежиттєздатних клітин в забарвлених препаратах «роздавлена крапля», отримані дані висловлюють в млн.кл./см³ або у відсотках до загальної кількості клітин дріжджів.

Отримані розрахунки використовуються для орієнтовного визначення ступеня розведення продукту при посіві на щільні живильні середовища для визначення кількості регенерованих клітин.

4.2.2 Визначення загальної кількості регенерованих клітин дріжджів

4.2.2.1 Принцип методу

Метод заснований на кількісному підрахунку всіх вирошлих колоній дріжджів, типових по мікроскопічній морфології, на селективних агаризованих поживних середовищах (Додаток, п. 2).

4.2.2.2 Проведення аналізу

Для визначення кількості дріжджів вибирають ті розведення, при посіві яких на чашках виростає не менше 15 і не більше 150 колоній.

Посів здійснюють поверхневим методом на щільне середовище. По 1 см³ досліджуваної проби АСД з приготованих розведень (за результатами експрес-оцінки мікробіального стану препарату) висівають на чашки Петрі у двох повторень для кожного розведення і негайно розтирають по поверхні шпателем Дрігальского. Чашки розміщують в терmostат догори дном та інкубують при температурі (27 ± 1) °C протягом 48 ± 72 годин.

4.2.2.3 Обробка результатів

Результати оцінюються по кожній пробі окремо. Перегляд посівів здійснюється щодня, попередній облік типових колоній проводять через 48 годин терmostатування посівів, а остаточний – через 72 години.

На поверхні щільного середовища ріст і розвиток дріжджів характеризується появою опуклих колоній білого кольору, сферичної форми з рівним краєм.

Підраховують всі вирошли колонії, підсумовують і знаходять середнє арифметичне з 2-х повторень. Допускається враховувати колонії за допомогою лупи з 5-кратним збільшенням.

Кількість мікроорганізмів в 1г АСД (M) обчислюють за формулою:

$$M = N \cdot C / m \quad (2)$$

де N – ступінь розведення наважки;

C – округлене середньоарифметичне значення числа колоній;

m – кількість інокуляту, внесене на чашку Петрі, см³.

Для визначення мікробіологічної чистоти препарату АСД поверхню чашки Петрі з посівом переглядають під лупою з 5 - кратним збільшенням. При виявленні колоній, відмінних по морфологічній картині, їх підраховують окремо і виражають у % від загальної кількості.

4.2.3 Визначення числа дріжджсівих клітин іншого виду, ніж зазначені штам (лізиновий тест)

4.2.3.1 Сутність методу

Метод заснований на кількісному підрахунку всіх вирошлих колоній дріжджів, відмінних за мікроскопічною морфологією від заявленого штаму, на щільному поживному середовищі з лізином (див. Додаток А)

4.2.3.2 Проведення аналізу

Для визначення кількості дріжджів вибирають ті розведення, при посіві яких на чашках виростає не менше 15 і не більше 150 колоній.

Посів здійснюють поверхневим методом на щільне середовище (п.4.2.2.2). Чашки розміщують в термостат догори дном та інкубують при температурі $(27 \pm 1)^\circ\text{C}$ протягом $48 \div 72$ годин.

4.2.3.3 Обробка результатів

Результати оцінюються по кожній пробі окремо. Перегляд посівів здійснюється кожного дня, попередній облік виросялих колоній проводять через 48 год. термостатування посівів, а остаточний – через 72 години.

Підраховують всі виросяли колонії і знаходять середнє арифметичне. Допускається враховувати колонії за допомогою лупи з 5-кратним збільшенням.

Кількість дріжджів в 1 г АСД (Х) розраховують за формулою 2 (п.4.2.2.3).

4.2.4 Визначення загальної кількості клітин пліснявих грибів.

4.2.4.1 Принцип методу

Метод заснований на кількісному підрахунку всіх виросялих колоній, відмінних за мікроскопічною морфологією від заявленого штаму, на селективних щільних живильних середовищах (Додаток).

4.2.4.2 Проведення аналізу

Для визначення кількості мікроорганізмів вибирають ті розведення, за посівом яких на чашках виростає від 5 до 50 колоній пліснявих грибів.

Посів здійснюють поверхневим методом на щільне середовище (п.4.2.2.3). Паралельно з цим заливають чашку Петрі середовищем для перевірки її стерильності.

Чашки розміщують в термостат догори дном та інкубують при температурі $20 \pm 1^\circ\text{C}$ протягом 10 діб.

Через 3 доби термостатування проводять попередній облік типових колоній. Якщо в посівах на щільних середовищах присутні мукорові, дуже швидко зростаючі гриби, то зняття попередніх результатів необхідно проводити дуже обережно, не допускаючи того, щоб спори цих грибів обсипалися і дали ріст вторинних колоній. Через п'ять діб проводять остаточний облік результатів посівів.

Розвиток пліснявих грибів на живильних середовищах супроводжується появою міцелію різного забарвлення.

За відсутністю росту пліснявих грибів для остаточного обліку результатів посіви тримають на контролі протягом 10 діб.

4.2.4.3 Обробка результатів

Результати оцінюються по кожній пробі окремо.

Колонії, які виросяли, підраховують, підсумовують і знаходять середнє арифметичне з них. Допускається враховувати колонії за допомогою лупи з 5-кратним збільшенням.

Кількість дріжджів в 1 г АСД (Х) розраховують за формулою 2 (п.4.2.2.3).

4.2.5 Визначення загальної кількості молочнокислих та оцтовокислих бактерій

4.2.5.1 Принцип методу

Метод заснований на висіві певної кількості проби продукту і (або) його розведені у рідкі або агаризовані селективні поживні середовища, культивуванні

посівів при оптимальних умовах і, при необхідності, визначені морфологічних і біохімічних властивостей виявлених мікроорганізмів і їх підрахунку.

4.2.5.2 Проведення аналізу

Для визначення фізіологічного стану виявлених молочнокислих бактерій у препаратах АСД проводять посів 1 см³ проби препарату АСД на рідке живильне середовище (Додаток). Попередньо для виключення росту дріжджової мікрофлори в середовище для культивування додають сорбат калію (400 мг/дм³). Інкубування для визначення присутності МКБ проводять в анаеробних умовах (під агаровою пробкою) при температурі $27 \pm 1^\circ\text{C}$, спостереження ведуть до 14 діб до появи видимих змін (помутніння середовища під пробкою, з'явлення повітряної камери під пробкою).

Для визначення фізіологічного стану виявлених оцтовокислих бактерій проводять посів 1 см³ проби препарату АСД на рідке живильне середовище (Додаток) та інкубують в аеробних умовах за температурою $27 \pm 1^\circ\text{C}$ протягом 7 діб до появи видимих змін (помутніння середовища, плівка на поверхні середовища).

Для визначення присутності та підрахунку кількості бактерій проводять посів 0,1-0,2 см³ проби препарату АСД на щільні агаризовані селективні середовища не менше ніж у 2-х повторень. Для виключення росту дріжджової мікрофлори в охолоджене до 50-45°C середовище після стерилізації додають розчин сорбату калію (400 мг/дм³). Інкубування проводять при температурі $27 \pm 1^\circ\text{C}$, спостереження ведуть до 10 діб. Попередній підрахунок колоній на агаризованих середовищах проводять через 48 годин.

Посіви на агаризованих середовищах переглядають під лупою з 5-кратним збільшенням.

У зв'язку з тим, що колонії МКБ і УКБ мають схожі морфологічні ознаки, для встановлення відмінностей між ними рекомендується застосовувати один з наступних прийомів:

- до складу агаризованих середовищ додають 4% CaCO₃. При зростанні на таких середовищах навколо колоній МКБ спостерігається поява світлих зон;

- проба на каталазу. Метод заснований на здатності УКБ на відміну від МКБ утворювати каталазу;

- посів на диференційно-діагностичне середовище з індикатором .

Для підтвердження належності характерних колоній до молочнокислих бактерій і оцтовокислих бактерій також відвивають не менше 5 колоній і досліджують їх забарвлення по Граму, рухливість, на наявність каталази за ГОСТ 10444.11.

4.2.5.3 Обробка результатів. Визначення найбільш вірогідного числа (НВЧ) мікроорганізмів в 1 г продукту визначають, виходячи з кількості позитивних пробірок з посівами за ГОСТ 26670.

При зростанні на щільних живильних середовищах спостерігається зростання точкових (менше 1 мм) і дрібних (1-2 мм), близькучих, прозорих, сферичних з рівним краєм колоній. Підтвердження наявності бактерій проводять по морфологічній характеристиці клітин відвітих колоній при мікроскопуванні із збільшенням 600-1000.

Кількість бактерій в 1г АСД (Х) розраховують за формулою 2 (п.4.2.2.3).

5. ОРГАНОЛЕПТИЧНІ, ФІЗИЧНІ ТА МІКРОБІОЛОГІЧНІ НОРМАТИВИ ДЛЯ ПРЕПАРАТІВ АСД

Показники в табл. 2 і 3 заявлені у відповідності з вимогами Міжнародної організації винограду і вина (МОВВ) і прописані в Міжнародному виноробному кодексі.

Таблиця 2

Органолептичні та фізичні показники АСД

Назва показника	Характеристики	Метод
Зовнішній вигляд	Гранули різної форми (циліндричної, овальної, круглої), порошкоподібна маса	візуально
Колір	Світло-жовтий або світло-коричневий	візуально
Запах	Властивий сушеним дріжджам без стороннього запаху	органолептично
Сторонні включення, %	Не допускаються	візуально
Масова кількість вологи, %, не більше	8	За ГОСТ 28483

Таблиця 3

Мікробіологічні показники АСД

Назва показника	Норма
Кількість регенерованих клітин, що менше КУО*/г	10^{10}
Кількість дріжджових клітин іншого виду, ніж зазначений штам, не більше КУО/г	10^5 (0,001 %)
Кількість клітин пліснявої мікрофлори, не більше КУО/г	10^3 (0,00001 %).
Кількість клітин молочнокислих бактерій, не більше КУО/г	10^5 (0,001 %)
Кількість клітин оцтовокислих бактерій, не більше КУО/г	10^4 (0,0001%)

*КУО – колонію утворююча одиниця

6. АПАРАТУРА, РЕАКТИВИ, МАТЕРІАЛИ І ЖИВИЛЬНІ СЕРЕДОВИЩА

Допускається застосування засобів вимірювань, допоміжного обладнання з аналогічними метрологічними та технічними характеристиками, а також реактивів, матеріалів і поживних середовищ за якістю не нижче вказаних.

6.1. Апаратура

Автоклав медичний ВК-75 – по ГОСТ 19569;
Лупа – по ГОСТ 25706;
Мікроскоп світловий біологічний – за діючою НД по ГОСТ 8284-67;
Потенціометр (рН-метр лабораторний) – по ГОСТ 9245;
Шафа сушильна стерилізаційна ШСС-250 – по ТУ 64-1-909;
Рахункова камера Тома-Цейса, Горяєва – по ТУ 64-1-816-77;
Термостат сухоповітряний електричний ТС-80-М-2 – по ТУ 64-1-1382;
Дистиллятор – по ГОСТ 15150.

6.2. Живильні середовища і реактиви

Агар мікробіологічний – згідно ГОСТ 17206-96;

Вода дистильована – згідно ГОСТ 6709-72;

Гідроокис натрію – згідно ГОСТ 11078-78;

Кислота соляна – згідно ДСТУ 2904-94 (ГОСТ 857-95);

Глюкоза – згідно ГОСТ 6038-79;

Сахароза – згідно ГОСТ 5833-75;

Пептон – згідно ГОСТ 13805;

Твін-80 – згідно ТУ 6-14-938-79;

Метиленовий синій – згідно ТУ 2463-044-0501520;

Натрію сорбат – згідно ТУ 6-09-08-993-74;

Дріжджовий автолізат – згідно ТУ 9154-003-46781511-00;

Дріжджовий екстракт – згідно ФС 42-386 ВС-91;

L-лізинмоногідроксипропіонат – згідно ГОСТ Р 51095-97;

Бромокрезолпурпур – згідно ТУ 6-09-1386-76;

MnSO₄ · 5H₂O – згідно ГОСТ 4523-77;

MgSO₄ · 7 H₂O – згідно ГОСТ 4523-77;

Натрію ацетат – згідно ГОСТ 199-78;

DL молочна кислота – згідно ГОСТ 490-79;

Калій фосфорнокислий 1-заміщений – згідно ГОСТ 4198-75;

Калій фосфорнокислий 2-заміщений – згідно ГОСТ 4198-75;

Натрію нітрат – згідно ГОСТ 19906-74;

Калію хлорид – згідно ГОСТ 4568-95;

Сірчанокисле залізо – згідно ГОСТ 4148-78.

6.3. Матеріали

Вата медична гігроскопічна – згідно ГОСТ 5556-81;

Марля медична – згідно ДСТУ EN 14079:2009;

Колби плоскодонні конічні або круглі – згідно ГОСТ 1770-74;

Піпетки різної місткості 2 класу точності – згідно ГОСТ 20292-74;

Пробірки типів П1 и П2 – згідно ГОСТ 25336-82;

Штативи для пробірок;

Шпателі;

Чашки Петрі діаметром 90 - 100 мм – згідно ГОСТ 25336-82;

Циліндри і стакани мірні на 100, 250, 500 см³ – згідно ГОСТ 1770-74;

Флакони скляні градуйовані місткістю 200, 500 см³ – згідно ГОСТ 10782-85;

Папір фільтрувальний – згідно ГОСТ 12026;

Воронки скляні 4, 6, 8, 10 и 15 см – згідно ГОСТ 25336;

Крапельниці згідно ГОСТ 25336;

Палички скляні – згідно ГОСТ 25336;

Спиртівки скляні або металеві – згідно ГОСТ 25336;

Скло предметне розміром 26 × 76 мм, товщиною 1,1-1,4 мм – згідно ГОСТ 9284;

Скло покривне розміром 14×14 товщиною 0,15-1,7мм – згідно ГОСТ 6672;

Спирт-реактифікат етиловий – згідно ДСТУ 4221:2003;

Ексикатор – згідно ГОСТ 25336;

Лампи бактерицидні БУФ-15, БУФ-30 – за діючою НД;

Петля мікробіологічна – згідно ТУ 9439-005-39484474-2001

ДОДАТКИ

ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНІВ РЕАКТИВІВ І ПОЖИВНИХ СЕРЕДОВИЩ

Для приготування розчинів реактивів і поживних середовищ використовують дистильовану воду, якщо немає спеціальних вказівок, і реактиви кваліфікації "х.ч." або "ч.д.а."

Необхідне значення pH розчинів і поживних середовищ встановлюють за допомогою розчину гідроксиду натрію, розчин концентрації (NaOH) = 0,1 моль/дм³ або розчину соляної кислоти, розчин концентрації (HCl) = 0,1 моль /дм³.

Значення pH розчинів визначають потенціометрично за температури (20 ± 1) °C.

Орієнтоване визначення pH розчинів і поживних середовищ допускається проводити за допомогою індикаторного паперу.

1. ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНІВ

1.1 Приготування метиленового блакитного.

Розчиняють 3 г фарби в 100 см³ етилового спирту з об'ємною часткою 96%. Через 2-3 дні з нього готують розбавлені водні розчини у відношенні 1:10, 1:40, 1:300. Водні розчини готують розбавленням спиртового розчину стерильною водою безпосередньо перед використанням.

1.2 Розчин твін-80

1,0 г або 4,0 г твіну-80 розчиняють відповідно в 99 куб. см або в 96 куб. см фізіологічного розчину, фільтрують через ватномарлевий фільтр і стерилізують за температурою (121 ± 1) °C протягом 15 хв. Зберігають за кімнатною температурою не більше 14 діб.

1.3 Розчин сорбату натрію

7,5 г гідрокарбонату натрію або 3,8 г карбонату натрію розчиняють у 80 см³ підігрітої до (55 ± 5) °C води, потім у цей розчин додають 5 г сорбінової кислоти і доводять об'єм розчину до 100 см³. Розчин зберігають в холодильнику за температурою (4 ± 2) °C не більше 30 діб.

1.4 Розчини індикаторів бромокрезолу червоного і бромкрезолу зеленого

По 0,1 г кожного індикатора розтирають у ступці з 3,7 см³ 0,05 н розчину їдкого натрію, змивають дистильованою водою у мірну колбу місткістю 25 або 250 см³ і, доводячи об'єм до мітки, отримують 0,4 або 0,04% - ні розчини індикаторів.

2. ПРИГОТУВАННЯ ПОЖИВНИХ СЕРЕДОВИЩ

2.1 Універсальні поживні середовища (дріжджі, УКБ, МКБ)

2.1.1 Солодове сусло – по IK 10-04-05-40-89

Неохмелене пивне сусло фільтрують через паперовий складчастий фільтр. Водопровідною водою розводять сусло до масової частки сухих речовин, яка становить для вирощування дріжджів – 7-8 %; для молочнокислих бактерій – 3-5 % (pH 5,0-6,0). Середовище фільтрують через паперовий фільтр до бліску. Ущільнюють середовище додаванням 2%-ного агар-агару.

Середовище стерилізують за температурою (116 ± 1) °C протягом 20 хв., або текучим паром за температурою (100 ± 1) °C три доби по 30 хв.

2.1.2 Виноградне сусло – за IK 10-04-05-40-89

Виноградний свіжий сік нагрівають до кипіння, фільтрують через паперовий складчастий фільтр і стерилізують текучим паром за температурою (100 ± 1) °C одноразово протягом 40 хв.

2.1.3 Розбавлене виноградне сусло – по IK 10-04-05-40-89

Виноградне сусло фільтрують через паперовий складчастий фільтр. Водою розводять сусло до масової частки сухих речовин, яка зазвичай становить 50 ± 5 г/дм³ і додають за обсягом 1 % дріжджового автолізату. Стерилізують текучим паром за температурою (100 ± 1) °C одноразово протягом 40 хв.

2.1.4 Вино з цукром – по IK 10-04-05-40-89

Готують з білого сухого вина або обробленого купажу виноматеріалів з додаванням вакуум-сусла або сахарози до масової концентрації цукру в середовищі від 20 до 50 г/дм³ і піддають пастеризації при 70 °C протягом 30 хв.

2.1.5 YM – агар (Malt Wickerham) – за International Oenological Codex

Склад :	Агар-агар –	15 г
	Дріжджовий екстракт –	3 г
	Солодовий екстракт –	3 г
	Пептон –	5 г
	Глюкоза –	10 г
	Вода	до 1000 см ³

Перед використанням середовище автоклавують за 1,0 atm протягом 20 хв.

2.1.6 OGA – за International Oenological Codex

Склад:	Дріжджовий автолізат –	5 г
	Глюкоза	– 20 г
	Агар-агар	– 15 г
	Вода	до 1000 см ³

Автоклавують за 1,0 atm. на протязі 20 хв.

2.2 Середовища для культивування дріжджових клітин іншого виду, ніж зазначеній штам (плівчасті дріжджі)

Лізиновий тест – за International Oenological Codex

Дріжджі культивують на середовищі з лізином наступного складу:

Агар-агар –	20 г
L-лізинмоногідрохлорид –	5 г
Глюкоза –	1 г
Бромокрезолпурпур	– 0,015 г
Вода .	до 1000 см ³
pH	6,8±0,2

Автоклавують за 1,0 atm протягом 20 хв.

2.3 Середовища для культивування молочнокислих бактерій

2.3.1 Яблучне сусло – за IK 10-04-05-40-89

У свіжий або консервований яблучний сік додають при необхідності цукор до масової концентрації 100-120 г/дм³. Масова концентрація титрованих кислот 6,0 +

7,0 г/дм³. При зайвій кислотності сік розбавляють водою. Стерилізують за температурою (100 ± 1) °C одноразово текучим паром протягом 40 хв.

2.3.2 Яблучно-солодове сусло – за IK 10-04-05-40-89

До складу середовища входять: солодове сусло з масовою концентрацією сухих речовин 50 г/дм³ - ½ об'єму і яблучне сусло - ½ об'єму. Середовище стерилізують текучим паром при температурі (100 ± 1) °C одноразово протягом 40 хв. Ущільнюють середовище додаванням 2%-ного агару-агару.

2.3.3 Диференційно-діагностичне середовище з індикатором

Для окремого визначення оцтовокислих і молочнокислих бактерій служить рідке або щільне живильне середовище, що складається з дріжджової води, з додаванням 10%-ного дріжджового автолізату (рН 7), і з додаванням змішаного індикатору (бромкрезол червоний і бромкрезол зелений - 1:1). Молочнокислі бактерії утворюють молочну та оцтову кислоти, в результаті чого реакція середовища стає кислою і колір індикатору змінюється від синього через жовто-зелений до жовтого.

При розвитку оцтовокислих бактерій утворюється аміак, який змінює лужність середовища і змінює її колір з синього у фіолетовий. Для зниження зростання цвілі, яка інтенсивно росте на суслі і сусло-агарі, рекомендується додавати етиловий спирт, довівши його концентрацію до об'ємної частки 4%. Приготування розчинів індикаторів - по ДСТУ 5093:2008.

2.3.4 Середовище ATB (середовище Гарві). Середовище призначається для культивування молочнокислих бактерій роду *Leuconostoc*.

Склад:	Пептон – 10 г
	Дріжджовий екстракт – 5 г
	Томатний сік – 250 см ³
	MnSO ₄ · 4H ₂ O – 0,05
	MgSO ₄ · 7 H ₂ O – 0,2 г
	Глюкоза – 10 г
	Вода – до 1000 см ³

pH середовища доводять до 4,8. Стерилізують середовища текучим паром 3 дні підряд по 30 хвилин або в автоклаві за (112 ± 1) °C протягом 20 хв.

2.3.5 Середовище MRS - за International Oenological Codex

Склад:			
Агар-агар	– 15 г	MnSO ₄ · 4H ₂ O	– 0,05
пептон	– 10 г	MgSO ₄ · 7 H ₂ O	– 0,2 г
м'ясна вода	– 10 г	Твін 80	– 1 см ³
дріжджовий екстракт	– 5 г	DL молочна кислота	– 5 г
ацетат натрію	– 5 г	Томатний сік	– 20 см ³
K ₂ HPO ₄	– 2 г	Глюкоза	– 20 г
цитрат натрію	– 2 г	Вода	– до 1000 см ³

pH середовища доводять (HCl або NaOH) до 4,8

У середовище додають також сорбат натрію (400 мг/дм³) або безпосередньо перед розливом у чашки Петрі 0,2 см³ 0,25% спиртового розчину півариціну. Стерилізують середовище текучим паром 3 дні поспіль по 30 хв. або в автоклаві (112 ± 1) °C протягом 20 хв.

2.4 Середовища для культивування плісневих грибів Czapecz-Dox/s – за International Oenological Codex (рН - 3,5)

Склад:	Агар-агар	– 15 г
	Сахароза	– 30 г
	NaNO ₃	– 3 г
	K ₂ HPO ₄	– 1 г
	MgSO ₄	– 0,5 г
	KCl	– 0,5 г
	FeSO ₄	– 0,01 г
	Сорбат калію	– 0,4 г
	Вода	– до 1000 см ³

Стерилізація при (120 ± 1) °C протягом 20 хв.

Перед розливом у чашки Петрі додати 0,1 см³ 0,25% спиртового розчину пеніциліну.

2.5 Поживні середовища для культивування оцтовокислих бактерій.

2.5.1 Вино з суслом – за IK 10-04-05-40-89

До складу середовища входять по 1/3 об'єму червоного столового сухого вина, виноградного сусла і водопровідної води. Середовище фільтрують і розливають у пробірки. Пастеризують за (75 ± 1) °C одноразово 30 хв.

Перед розливом у чашки Петрі можна додати 20 од/см³ мономіцину. У присутності цього антибіотика молочнокислі бактерії не розмножуються.

2.5.2 Act/s – за International Oenological Codex

Склад:	Агар-агар	– 20 г
	Дріжджовий екстракт	– 5 г
	Казеїн	– 5 г
	Глюкоза	– 10 г
	pH	– 4,5
	Вода	– до 1000 см ³

Стерилізація при (120 ± 1) °C протягом 20 хв.

У середовище додають також сорбат натрію (400 мг/дм³) або безпосередньо перед розливом у чашки Петрі 0,2 см³ 0,25% спиртового розчину півариціну.

РЕКОМЕНДАЦІЇ З КОМПЛЕКСНОЇ СТАБІЛІЗАЦІЇ ВИНОМАТЕРІАЛІВ ПРОТИ КОЛОЇДНИХ І КРИСТАЛІЧНИХ ПОМУТНІНЬ

РОЗРОБНИКИ: В.О. Виноградов, д-р техн.наук; С.В. Кульов, канд.техн.наук;
Н.Б. Чаплигіна

1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

Проблема стабільності готової продукції в наш час є однією з основних для виноробної галузі. Необхідність значного підвищення гарантованих строків стабільності вин обумовлена виходом України на зовнішній ринок, вимагає нових підходів до рішення цієї проблеми. Основне завдання сучасних способів стабілізації вин полягає не тільки в забезпеченні гарантійних строків зберігання, але й в одержанні готової продукції високої якості, у її конкурентоспроможності як на внутрішньому, так і на зовнішньому ринку.

Для стабілізації виноробної продукції розроблене й впроваджено в промисловість велика кількість технологічних прийомів і допоміжних матеріалів. Однак дотепер не існує надійного способу обробки виноматеріалів, що гарантує їхню стабільність протягом досить тривалого терміну (1,5-3 року).

Із практики виноробства добре відомо, що у винах, особливо білих столових, часто виникають помутніння, викликані присутністю високомолекулярних речовин (білків, полісахаридів, поліфенолів, ліпідів), а також їхніх комплексів, здатних утворювати колоїдні розчини, які, головним чином, і визначають стан вина як рівноважної гетерогенної системи. Вони малостійкі, їхній вміст і склад значною мірою залежать від фізико-хімічних і технологічних факторів. Тому колоїдні помутніння вин є найбільш частими в практиці виноробства й часом важко усунути. Вони становлять понад 50% всіх помутнінь вин.

Роль колоїдів у виноматеріалах найбільш помітна при переливаннях, перекачуваннях, аерації, термічних обробках, транспортуванні й інших технологічних процесах, коли порушується їхня гетерогенна рівновага, що супроводжується коагуляцією й випаданням колоїдів або деструкцією їхніх молекул.

Перебороти агрегативну нестійкість колоїдної системи вина можна лише шляхом адсорбції іонів або молекул на частках дисперсного середовища, тобто шляхом обробки виноматеріалів допоміжними оклеювальними речовинами (бентоніт, двооксид кремнію, желатин тощо).

При існуючій на виноробних підприємствах технології проведення обробок виноматеріалів, як правило, неможливо досягти миттєвого рівномірного розподілу інгредієнтів відразу в повному обсязі, що приводить або до місцевих переобклеювань, або до недообклювань обробленого виноматеріалу.

Уникнути цих проблем і домогтися гарантованої стабільності вина можна шляхом застосування потокової обробки виноматеріалів на установці марки ВДІ-10, розробленій в НІВіВ "Магарач", де створені всі умови для миттєвої обробки

виноматеріалів реагентами. Жодне інше обладнання не дозволяє дотримувати умови миттєвості й рівномірності розподілу реагентів по всьому обсязі оброблюваного виноматеріалу, за рахунок чого досягається гарантована стабільність виноробної продукції на певний період часу.

Іншою проблемою виноробної галузі є кристалічні помутніння. У період реалізації готової виноробної продукції частою причиною їхніх помутнінь, на думку деяких дослідників до 70-80%, є кристалічні осади, утворені солями винної кислоти (гідротартрат калію, тетрагідротартрат кальцію й ін.).

Для попередження кристалічних помутнінь вин найбільш діючої дотепер залишається обробка виноматеріалів штучним холодом. Стабілізацію вин холодом здійснюють у результаті охолодження виноматеріалу до необхідної температури в теплообмінних апаратих, витримкою й наступною фільтрацією за температурою охолодження.

При цьому ефективність обробки виноматеріалів холодом прямо, як показали дослідження, залежить від підготовки виноматеріалу до обробки, його фізико-хімічного складу, відсутності захисних колоїдів. Відомо, що колоїди вина утворять просторово-розгалужену структуру, у якій "зависають" кристали солей винної кислоти. Захисні колоїди також блокують мікрокристали винного каменю, перешкоджаючи їхньому росту, у результаті чого стає неможливим видалити з виноматеріалу надлишковий вміст солей винної кислоти - тартрати. Методи фільтрації, що широко рекомендуються для видалення колоїдів з виноматеріалу, не дають бажаного результату. НІВіВ "Магарач" розроблена й успішно застосовується на ДП НВАО "Масандра" технологія підготовки виноматеріалів до обробки холодом, що базується на попередній перед обробкою холодом потокової обробці виноматеріалу реагентами за допомогою дозуючої установки ВДІ-10 (випускається серійно ПКФ "Техно-Т", м. Ніжин).

2. ОБЛАСТЬ ЗАСТОСУВАННЯ

Дійсні рекомендації поширюються на обробку виноматеріалів і вин для додання їм розливості й установлюють режими й способи обробки з метою стабілізації вина проти колоїдних і кристалічних помутнінь.

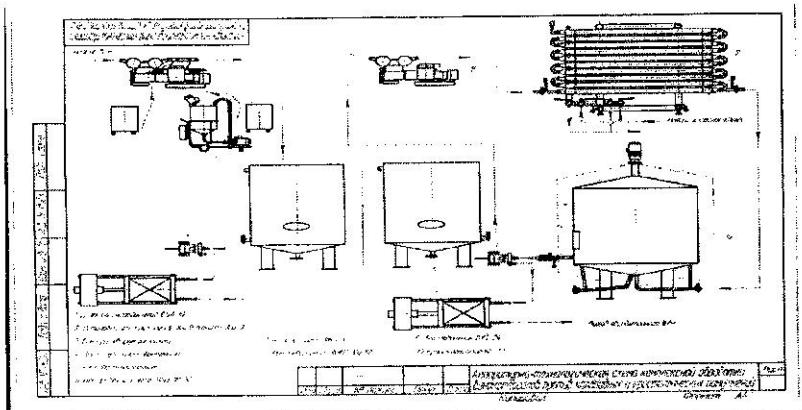
3. АПАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА КОМПЛЕКСНОЇ СТАБІЛІЗАЦІЇ ВИНОМАТЕРІАЛІВ ПРОТИ КОЛОЇДНИХ КРИСТАЛІЧНИХ ПОМУТНІНЬ

В основу апаратурно-технологічної схеми для комплексної стабілізації виноматеріалів покладені результати раніше проведених наукових досліджень по розробці дозуючого обладнання марки ВДІ-10 (пат. № 5526, 45170 А, № 28616А), установки для готування суспензії бентоніту холодним способом марки УСБ-0,5 (пат. № 44756, № 80829), а також по розробці обладнання для обробки виноматеріалів проти кристалічних помутнінь (кри сталізатора типу КВ із конвектором).

Основні параметри машин і апаратів, що входять в апаратурно-технологічну схему комплексної стабілізації виноматеріалів (продуктивність, місткість, кількість реагентів, що задають одночасно, температура виноматеріалу, що

подається на обробку, частота обертання конвектора кристалізатора) визначені на підставі результатів НДР і аналізу технологічних процесів з урахуванням процесів коагуляції й седиментації високомолекулярних дестабілізуючих речовин вина, а також з урахуванням умов, необхідних для процесу кристалізації з виноматеріалу надлишкового вмісту солей винної кислоти.

Апаратурно-технологічна схема для комплексної стабілізації виноматеріалів проти колоїдних і кристалічних помутнінь (рис.1) складається з таких машин і апаратів:



- дозатор інгредієнтів трипозиційний ВДІ-10 – 1 шт.;
- резервуар відстійника – 1 шт.;
- фільтр-прес – 2 шт.;
- поршневий насос ВНПБ – 10/32 – 1 шт.;
- трубчастий теплообмінний апарат – 1 шт.;
- кристалізатор – 1 шт.;
- установка для готовування суспензії бентоніту холодним способом УСБ-0,5.

На обробку з метою досягнення розливостійкості направляються виноматеріали й вина, приготовлені за діючими технологічними інструкціями і доведені до встановлених для них показників (тип, кондіції тощо).

Обробку виноматеріалів і вин відповідно до апаратурно-технологічної схеми проводять із застосуванням наступних технологічних операцій: обробка бентонітом у сполученні з желатином; освітлення; зняття з осадів з фільтруванням; охолодження; витримка на холоді - 18-20 годин; фільтрування за температурою охолодження.

Відповідно до схеми виноматеріал, що надійшов на обробку насосом-дозатором ВДІ-10, перекачується в резервуар-відстійник, одночасно в потік уводиться розчин желатину й суспензія бентоніту; через добу виноматеріал знімається з осаду, фільтрується й подається поршневим насосом через трубчастий теплообмінник-охолоджувач у кристалізатор. Через 18-20 годин

виноматеріал із кристалізатора подається на фільтрування при температурі охолодження й потім надходить на розлив.

Для даної схеми розчин желатину готується звичайним способом. Суспензія бентоніту готується на установці УСБ-0,5 холодним способом (розділ 3).

Основна відмінність цієї схеми від існуючої зараз на виробництві полягає в попередній доробці виноматеріалу потоковим способом за допомогою установки ВДІ-10 розчином желатину й суспензією активованого бентоніту, приготовленої холодним способом на установці УСБ-0,5, а також виноматеріалу у спеціальному кристалізаторі типу КВ, поставленого конвектором - пристроєм, що дозволяє на порядок збільшити швидкість дифузійного процесу кристалізації солей винної кислоти. Необхідно відзначити, що проведені як у лабораторних умовах так і у виробництві експерименти по дослідженню режимів перемішування різних реагентів на якість обробки свідчить про те, що при обробці виноматеріалів желатином істотним технологічним фактором є швидкість дифузії: необхідно миттєво обробити весь обсяг вина, досягти задану однорідність системи до витікання часу реакції желатину з фенольними речовинами виноматеріалів, або рівномірно підвищити його концентрацію до заданої у всьому оброблюваному обсязі, миттєво.

При обробці виноматеріалів бентонітом, ЖКС та іншими інгредієнтами істотною є лише загальна вимога до рівномірного перемішування оброблюваного обсягу, при цьому час процесу не має значення.

При існуючій на виноробних підприємствах технології проведення обробок виноматеріалів неможливо досягти миттєвого рівномірного розподілу реагентів відразу в повному обсязі, що приводить або до місцевих переобклеювань, або до недоробок виноматеріалу й знижує якість обробки.

Уникнути цих проблем і домогтися гарантованої стабільності вина можна тільки шляхом застосування потокової обробки виноматеріалів на установці ВДІ-10, де створені всі умови для миттєвої обробки виноматеріалів реагентами. Жодна інша технологія не дозволяє здійснити цю умову. При дотриманні умови миттєвості й рівномірності розподілу реагентів по всьому обсязі оброблюваного виноматеріалу досягається гарантована стабільність виноробної продукції.

Також, якщо перед подачею на обробку холодом не обробити виноматеріал проти колоїдних речовин, то наявна у вині так звана колоїдна сітка утруднює ріст і седиментацію кристалів солей винної кислоти – тартратів, що утворюються у вині при обробці холодом. Витрати холоду на обробку таких виноматеріалів різко збільшуються.

Спеціальний кристалізатор типу КВ містить у собі пристрій (конвектор), завдяки якому на порядок збільшується швидкість дифузійного процесу кристалізації солей винної кислоти, що викликають кристалічні помутніння вина, тому що процес із молекулярного типу переходить у конвективний.

Необхідно відзначити, що після обробки виноматеріалів на потоковій установці ВДІ-10 час витримки виноматеріалів на холоді зменшується вдвічі, обсяг осадів при знятті виноматеріалів з холоду менше за рахунок збільшення їхньої щільності, вони легко утилізуються. Витрати фільтр-картону при

фільтруванні виноматеріалів, оброблених на потоковій установці ВДІ-10, знижуються на 40%.

4. ОСНОВНІ ЕТАПИ КОМПЛЕКСНОЇ СТАБІЛІЗАЦІЇ ВИНОМАТЕРІАЛІВ. ДОЗУВАННЯ ІНГРЕДІЄНТІВ І РЕЖИМИ ОБРОБКИ

4.1 Технологія комплексної стабілізації виноматеріалів проти колоїдних і кристалічних помутнінь містить у собі наступні основні операції:

- обробка виноматеріалів під час перекачування його за допомогою установки для дозування інгредієнтів у потоці марки ВДІ-10;
- освітлення й короткочасна (16-18 годин) витримка обробленого виноматеріалу в резервуарі-відстійнику;
- зняття виноматеріалу з осаду з наступним фільтруванням;
- охолодження виноматеріалу в теплообмінному апарату (доцільно охолодження виконувати за один прохід виноматеріалу: для білих столових виноматеріалів до температури мінус 3°C, для червоних - до температури мінус 5°C;
- обробка виноматеріалу у кристалізаторі з наступною витримкою на холоді протягом 16-18 годин;
- фільтрування виноматеріалу за температурою охолодження.

4.2 При перекачуванні виноматеріалу за допомогою установки для дозування інгредієнтів у потоці марки ВДІ-10 у нього вводиться розчин желатину (доза 10-25 мг/дм³) і 20% сусpenзія бентоніту (доза - 100-200 мг/дм³).

4.3 Сусpenзія бентоніту, приготована на установці УСБ-0,5, являє собою 100%-ву однорідну масу, розмір часток якої не перевищує 8 мкм. За даним способом готування сусpenзії бентоніту вона набуває високі адсорбційні властивості завдяки високій питомій поверхні взаємодії. Це дозволяє значно знизити дозу сусpenзії бентоніту для обробки виноматеріалів до 100 мг/дм³.

При обробці виноматеріалів з використанням активованої сусpenзії бентоніту осади утворяться в незначній кількості й мають характер ущільненої маси. Після обробки виноматеріалів відзначена чітка границя розподілу осаду й продукту. Осади після такої обробки легко віддаляються й утилізуються.

4.4 Обробка виноматеріалів сусpenзією бентоніту не завжди приводить до стабілізації їх до колоїдних помутнінь. У зв'язку з цим одночасно з подачею в потік виноматеріалу сусpenзії бентоніту за допомогою дозатора установки ВДІ-10 вводиться розчин желатину, з розрахунку 10-25 мг/дм³.

4.5 Освітлення виноматеріалу відстоюванням здійснюється протягом 18-24 годин, після чого проводять його фільтрування на кизельгурому фільтрі через шар діatomіту.

4.6 Після фільтрування виноматеріал направляється на охолодження в теплообмінник - охолоджувач, потім - у кристалізатор. На днищі кристалізатора попередньо перед початком обробки, вручну, задається винний камінь (50-100 мг/дм³ виноматеріалу).

4.7 Обробка виноматеріалу у кристалізаторі здійснюється протягом 18-24 годин, після чого проводиться його фільтрування на кизельгурому фільтрі через шар діatomіту або на фільтр-пресі через шар фільтруального картону.

5. ГОТУВАННЯ СУСПЕНЗІЇ БЕНТОНІТУ НА УСТАНОВЦІ УСБ-0,5

Готування сусpenзії бентоніту проводиться відповідно до "Технологічної інструкції з використання на винзаводах установки для готування сусpenзії бентоніту" ТІ У 00334830-068-2004.

5.1 Характеристика бентонітів для обробки виноматеріалів

Бентонітові глини (бентоніти) являють собою алюмосилікати, що складаються переважно з монтморилоніта. Завдяки великій адсорбційній здатності й каталітичній активності бентонітові глини застосовують для посвітлення сусел, виноматеріалів і вин, а також для стабілізації виноматеріалів і вин проти білкових помутнінь.

Бентоніти розділяються на лужні (натрієві) і лужно-земельні (кальцій-магнієві).

Для освітлення сусел, а також для освітлення й стабілізації виноматеріалів і вин рекомендується застосовувати лужні (натрієві) бентоніти наступних родовищ: Асконського (асканель В) (Грузія), Огланлинського (Туркменістан), Акзамарського (Узбекистан), Дашуковського й Горбського (Україна) тощо, що відповідають вимогам ОСТ 18-49-71 Бентоніти для виноробної промисловості. Бентоніти, імпортовані із країн ЄС, а також відповідним вимогам інших стандартів можна використати після відпрацювання режимів готування сусpenзії.

Зберігати бентоніт необхідно в сухому приміщенні.

5.2 Підготовка установки

Установка повинна бути розміщена поруч із прийомним резервуаром, призначеним для зберігання готової сусpenзії бентоніту, з будь-якої сторони. Довжина шлангу для вивантаження сусpenзії бентоніту з установки повинна дозволяти зробити вивантаження сусpenзії в прийомний резервуар. Один кінець шлангу за допомогою затиску закріпити на вихідному патрубку установки, інший кінець – закріпити у баці з мішалкою за допомогою спеціальної скоби для забезпечення циркуляції сусpenзії в установці.

Вставити вилку приєднувального кабелю в розетку.

Відключити тумблером електроконтактний термометр на весь період готування сусpenзії бентоніту.

Зробити короткочасний пуск приводу мішалки для перевірки її працездатності й правильності обертання. При цьому повинен зайнятися відповідний індикатор на пульті керування.

5.3 Готування водної сусpenзії бентоніту

При готуванні 20%-ної сусpenзії бентоніту в бак з мішалкою заливають 80 л води (повне завантаження). Для готування сусpenзії застосовують воду із твердістю не вище 6°.

Зважують 20 кг бентоніту порошкоподібного або роздробленого на шматки з геометричними розмірами часток не більше 5 мм (повне завантаження).

Вкллючають привід мішалки й дезінтегратора, тим самим забезпечуючи циркуляцію води. Зважена кількість бентоніту поступово (невеликими порціями по 1-3 кг) засипають у бак у циркулюючу воду. Залпове засипання бентоніту не допускається через можливість запресовування робочих органів установки.

Після засипання всієї кількості бентоніту роблять циркуляцію сусpenзї в установці протягом 1 хвилини до досягнення повної однорідності. У такий спосіб одержують 100 кг 20%-ної сусpenзї бентоніту.

У випадку використання порошку бентоніту високого очищення період структурування сусpenзї дуже малий (не більше 1 хв.), сусpenзї губить плинність, що може привести до запресування установки й трубопроводів. У цьому випадку готовлять 10%-ну сусpenзї бентоніту із часом циркуляції в межах від 10 секунд до 1 хвилини (визначається пробними готуваннями) з негайним розвантаженням.

Для готування 10%-ної сусpenзї бентоніту заливають у бак 90 літрів води й поступово засипають 10 кг бентоніту (повне завантаження).

Для підвищення адсорбційних властивостей бентоніту допускається попереднє активування його кальцинованою содою (Na_2CO_3). У цьому випадку для готування сусpenзї бентоніту використають замість води 0,2%-ний водяний розчин кальцинованої sodи.

Установка дозволяє готовити сусpenзї бентоніту на виноматеріалі без використання води. У цьому випадку концентрація сусpenзї бентоніту може доходити до 40% зі збереженням плинності.

Для готування 40%-ної винної сусpenзї бентоніту заливають у бак 60 літрів виноматеріалу й включивши мішалку й циркуляцію поступово порціями по 5 кг засипають 40 кг бентоніту. Циркуляцію сусpenзї здійснюють протягом 1 хвилини до досягнення повної однорідності.

Також, при необхідності, можна приготувати інші концентрації винної сусpenзї бентоніту в межах від 5 до 40%.

5.4 Пробна обробка

Для встановлення оптимальної дози бентоніту проводять пробну обробку.

При проведенні пробної обробки беруть приготовлену сусpenзї бентоніту, використовувану для виробничої обробки.

Пробну обробку проводять у циліндрах місткістю по 250 см³ із притертими пробками. У кожний циліндр вносять по 200 см³ випробуваного вина (сусла).

Перед початком обробки перевіряють, чи треба водну сусpenзї бентоніту розбавляти випробуваним матеріалом. Для цього в цилінди з оброблюваним матеріалом вносять піпеткою по 2-3 см³ 20%-ної водної сусpenзї бентоніту. Після ретельного перемішування уведена сусpenзї повинна рівномірно розподілятися в повному обсязі випробуваного матеріалу з утворенням пластівців. Якщо цього не відбувається й сусpenзї осідає на дно циліндра, то пробну обробку проводять сусpenзїю, розведену рівним обсягом вина (1:1) для одержання 10%-ної винно-водної сусpenзї бентоніту.

Приготовану водну сусpenзїю негайно вносять піпеткою в цилінди з оброблюваним матеріалом послідовно в кількості 1,2,3,4 см³ (за пробною обробкою винно-водної сусpenзїї в цилінди вносять відповідно 2,4,6,8 см³ і т.д.), ретельно розмішують і дають спокій па добу. Після цього по прозорості вина (сусла) і характеру осаду встановлюють мінімальну дозу бентоніту для обробки з метою освітлення.

У такий же спосіб проводиться пробна обробка винної сусpenзїї бентоніту.

Для визначення оптимальної дози бентоніту, необхідної для стабілізації проти білкових помутнінь, пробну обробку проводять аналогічно. При цьому після 24-годинного відстоювання оброблені зразки, починаючи з першого посвітлення циліндра, фільтрують через фільтр-картон і перевірюю на розливостійкість.

Кращою вважається та мінімальна доза бентоніту, після обробки якої виноматеріал не каламутні, отже, він є стійким до білкових помутнінь.

Потім вираховується необхідна кількість сусpenзїї бентоніту для виробничої обробки.

Приклад 1. Пробне обkleювання проводилося 20%-ю водною або винною сусpenзїєю. Кращий результат, отриманий у другому циліндрі, у якому на 200 см³ оброблюваного матеріалу уведено 2 см³ сусpenзїї. Отже, на 1000 дал матеріалу потрібно 20%-ної водної сусpenзїї бентоніту:

$$\frac{2.1000}{200} = 10 \text{ дал}$$

Приклад 2. Пробне обkleювання проводилося 10%-ю винно-водною або винною сусpenзїєю бентоніту. Кращий результат отриманий у другому циліндрі, у якому на 200 мл оброблюваного матеріалу уведено 4 мл сусpenзїї. Отже, на 1000 дал матеріалу потрібно 20%-ної водної сусpenзїї бентоніту:

$$\frac{4.1000}{200.2} = 10 \text{ дал}$$

5.5 Виробничча обробка

5.5.1 Необхідна кількість 2%-ної сусpenзїї бентоніту змішують із оброблюваним матеріалом у проміжній тарі (підстава й ін.) і негайно вводять у ємність при безперервному перемішуванні. Після внесення бентоніту перемішування продовжують до рівномірного розподілу сусpenзїї в оброблюваному матеріалі.

5.5.2 У випадку використання всього кількості приготовленої сусpenзїї бентоніту, поміщеної в прийомний резервуар, роблять наступне:

- у прийомний резервуар ведуть рівну кількість оброблюваного виноматеріалу й перемішують;
- від'єднують бак з мішалкою від дезінтегратора й до входу приєднують спеціальний патрубок (з комплекту ЗІП);
- шлангом з'єднують випускний штуцер прийомного резервуара із вхідним штуцером дезінтегратора;
- включають привід установки. Після ретельного перемішування винно-водної сусpenзїї бентоніту готова для негайного застосування. Перекачування винно-водної або винної сусpenзїї бентоніту в резервуар з оброблюваним виноматеріалом здійснюються за допомогою дезінтегратора установки.

5.5.3 У випадку використання установки для дозування інгредієнтів марки ВДІ-10 необхідно приготувати в установці необхідну кількість 10%-ної сусpenзїї бентоніту (див. п.5.2).
З'єднати шлангом з D_y16 вихідний патрубок бака установки із вхідним патрубком дозатора бентонітової сусpenзїї установки для дозування інгредієнтів у потоці марки ВДІ-10, далі по інструкції для ВДІ-10.

При необхідності обробку суспензією бентоніту сполучають із обклеюванням жовтою кров'яною сіллю й желатином, при цьому у всіх випадках комплексних обробок спочатку (не менш ніж за 4 години) вносять ЖКС.

5.5.4 У випадку обробки суспензією бентоніту сусла йому дають відстоїтися протягом 12-24 год., після чого знімають із осаду й направляють на шумування.

5.5.5 Освітлення виноматеріалу (вина) залежно від його характеру, розміру резервуара й температурних умов триває до 10 діб. При обробці за допомогою установки марки ВДІ-10 – 1-2 доби. Після обробки виноматеріал (вино) знімають із осаду з одночасною фільтрацією.

5.6 Використання осадінням бентоніту

Після декантажії освітлення виноматеріалу (вина) або сусла осади бентоніту пресують. Отримані при цьому пресові фракції вина або сусла залежно від якості використають у виробництві ординарних вин або спрямовують на утилізацію.

Відпресовані щільні осади, отримані при обробці сусел і виноматеріалів (вин), підлягають знищенню.

При наявності на підприємстві виробництва плодово-ягідних вин осади бентоніту промивають водою (без пресування) і промивні води використають для закладки в купажі. Обсяг промивних вод і вміст у них цукру й спирту актируються при участі винороба, лаборанта, бухгалтера й затверджуються головним виноробом підприємства.

Змішування осадів бентоніту із дріжджовими й іншими гушовими осадами не допускається. Дозволяється об'єднання осадів бентоніту за групами: від сусла, столових вин, кріплених вин.

5.7 Облік осадів бентоніту

Осади бентоніту враховуються за обсягом в декалітрах. Об'єм, що вводять при обробці виноматеріалів, водної суспензії бентоніту повинен бути відбитий у купажному аркуші, що фіксує проведення зазначененої операції.

Обробку сусла бентонітом відбувають у технологічному й лабораторному журналах.

При обробці вина бентонітом кондіції вина визначають після освітлення.

У рідких осадах бентоніту кондіції визначають у середній пробі після перемішування.

Осади бентоніту актируються і прибуткують у книзі кількісного обліку вина й виноматеріалів. Їх ураховують по групах: від сусла, столових виноматеріалів, кріплених виноматеріалів. Рух осадів відбувається у первинних документах так само, як це передбачено для обліку виноматеріалів.

Вихід виноматеріалів або сусла з відпресованих осадів бентоніту оформляють актом за підписами винороба, бухгалтера й лаборанта. Акт затверджується головним виноробом підприємства.

Відпресовані щільні осади бентоніту, отримані від обробки виноматеріалів (вин) і сусла, списують і знищують на підставі акту за підписами винороба, лаборанта й бухгалтера й затвердженого головним інженером (виноробом) підприємства як безповоротні відходи з відбиттям у книзі кількісного обліку.

6. ГОТУВАННЯ РОЗЧИНУ ЖЕЛАТИНУ

6.1. Желатин для обробки виноматеріалів і вин повинен відповідати вимогам ГОСТ 11293-1989.

6.2. Для обробки желатину використають виноматеріали, приготовлені відповідно до технологічної інструкції з виробництва вина відповідного типу й марки, а також ДСТУ 4805:2007. Виноматеріали оброблені. Технічні умови.

6.3. Для визначення кількості желатину, необхідного для обробки даної партії, проводять пробну обробку середньої проби виноматеріалів.

6.4. Відбір середньої проби виноматеріалів

6.4.1 Середню пробу виноматеріалів, що підлягають обробці желатином, відбирають від однорідної партії відповідно до вимог ДСТУ 6040:2008.

6.5 Випробування виноматеріалів у лабораторних умовах

6.5.1 Середню пробу виноматеріалів відразу після відбору піддають лабораторному випробуванню на схильність до колоїдних помутнінь згідно чинним затвердженім методам по визначення розливості кісті виноматеріалів і вин.

6.5.2 Оптимальну дозу желатину для обробки виноматеріалів визначають на підставі результатів пробної обробки. Для проведення пробної обробки спочатку в лабораторних умовах готовлять водяний розчин желатину масової концентрації 10 г/дм³. Із цією метою необхідне навіщення желатину заливають холодною водою (6 частин води на 1 частину желатину) і залишають для набрякання протягом не менш 12 г. (для проходження процесу діалізу). Набряклий желатин розчиняють, доливаючи невеликими порціями при постійному перемішуванні підігріті до температури (42,5±2,5)°C воду з розрахунку одержання розчину масової концентрації 10 г/дм³.

Пробну обробку необхідно проводити в умовах (температура, вологість), у яких перебуває підлягаючій обробці виробнича партія виноматеріалу. Її здійснюють свіжоприготовленим водяним розчином желатину вищевказаної концентрації, зі строком зберігання не більше 24 г.

Границю припустима доза желатину розраховуючи на суху речовину не повинна перевищувати 500 мг/дм³.

Спочатку в 10 циліндрів місткістю по 250 см³ відмірюють по 200 см³ випробованого виноматеріалу й негайно в кожний циліндр піпеткою вносять водяний розчин желатину послідовно 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,4; 2,0; 4,0; 6,0; 10 см³, що відповідає 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 100; 200; 300; 500 мг/дм³ желатину. Потім вміст циліндрів ретельно перемішують шляхом енергійного збочтування протягом (1,0-1,5) хв. і дають спокій на 8-24 г. для освітлення відстоюванням.

Кількість мірних циліндрів і дози желатину в межах діапазону (10-500 мг/дм³) можуть бути як відмінними від зазначених.

6.5.3 Після освітлення відстоюванням усі оброблені зразки виноматеріалу фільтрують через фільтр-картон марки Т, перевіряють на розливості кісті і оцінюють органолептично. Критерієм оцінки вибору оптимальної дози желатину повинне служити забезпечення стійкості виноматеріалу до випробуваних видів помутнінь, відсутність переобклейовання при мінімальній витраті желатину й збереженні або поліпшенні органолептичних властивостей виноматеріалу.

Приклад: У виробничих умовах необхідно обробити 1000 дал виноматеріалу. Пробну обробку проводили водяним розчином желатину масової концентрації 20 мг/дм³. Згідно із критерієм оцінки вибору оптимальної дози кращий результат отриманий у восьмому циліндрі, у який на 200 см³ виноматеріалу було введено 4,0 см³ водяного розчину желатину, що відповідає дозі 200 мг/дм³. Отже, для обробки всього обсягу виноматеріалу потрібно взяти $\frac{200 \times 10000}{1} = 2$ кг желатину й приготувати з нього $\frac{4 \times 1000}{200} = 200$ дал водяного розчину масової концентрації 10 г/дм³ за технологією, викладеною в п.5.5.2 даних рекомендацій.

6.5.4 Взаємодія желатину з фенольними речовинами й полісахаридами виноматеріалів завершується протягом декількох секунд за умовою використання установки марки ВДІ-10.

6.5.5 При використанні для дозування розчину желатину установки марки ВДІ-10 подача розчину узгоджується з обсягом виноматеріалу, що перекачується.

Приклад: 2000 дал виноматеріалу перекачується протягом 2 годин основним насосом установки ВДІ-10. За цей час повинен бути повністю дозований розчин желатину обсягом 60 дм³. Подача насоса-дозатора розчину желатину встановлюється на значення 30 дм³/г.

Насос-дозатор розчину желатину працює стійко, починаючи з подачі 30 дм³/г. Тому загальна кількість дозуючого розчину желатину повинна бути не менш 60 дм³.

6.5.6 Водний розчин желатину рекомендовано готувати в заміряному резервуарі, виготовленому з неіржавіючої сталі або з антикорозійним покриттям. Резервуар повинен бути забезпечений механічною мішалкою будь-якого типу, виготовленою з некорозійного матеріалу і градуйованою шкалою.

6.5.7 При використанні установки ВДІ-10 для потокової обробки виноматеріалів, готовий розчин желатину ретельно профільтровується через сітку № 01 за ГОСТ 6613-86.

7. ОБРОБКА ВИНОМАТЕРІАЛІВ ХОЛОДОМ

7.1 Технологічний процес обробки виноматеріалів холодом складається з таких етапів:

- попереднє внесення кристалів бітартратата калію в кристалізатор;
- охолодження виноматеріалу в потоці з наступним скеруванням у кристалізатор;
- обробка виноматеріалу в кристалізаторі з короткочасною витримкою;
- холодне фільтрування виноматеріалів за температурою обробки.

7.2 Технологічний процес обробки виноматеріалів холодом здійснюється в такий спосіб.

На дно кристалізатора ручним способом з розрахунку обробки всієї партії в кількості від 25 до 50 мг/дм³ вносяться спеціально приготовані й фракціоновані кристалічні зародки бітартратата калію (артикул 52021 "Розжарюва-контакт", виробник фірма Делер-Україна – Эрбле Гайзенхайм) для стимуляції утворення центрів кристалізації.

7.3 Істотний вплив для досягнення надійної стабілізації вин проти кристалічних помутнінь чинить температура охолодження виноматеріалів у процесі обробки холодом, а також швидкість охолодження вин.

Необхідно охолоджувати вино до температури, що перевищує температуру крапки його замерзання на 0,5÷1,0°C, не допускаючи утворення кристалів льоду, з максимальною інтенсивністю щоб уникнути явища гістерезису й уповільнення випадання солей винної кислоти (тривалість охолодження повинна бути не більше 4 хв.).

Для обчислення температури замерзання вина на практиці користуються наступною залежністю:

$$T(^\circ C) = \frac{(Об'ємна частка етилового спирту, \% - 1)}{2}$$

7.4 Охолоджений виноматеріал після теплообмінника надходить у кристалізатор через мішалку-конвектор. Під дією мішалки-конвектора бітартрат калію переноситься не лише у напрямку руху потоку виноматеріалу, але й у його поперечному перерізі. Створюється подушка із кристалів винного каменю, через яку проходить весь вступника в кристалізатор виноматеріал. У результаті за рахунок виключення фази утворення зародків кристалізації виннокислих солей і наявності готових центрів кристалізації час процесу кристалізації бітартратата калію різко скорочується. Крім того, завдяки наявності мішалки-конвектора дифузійний процес виділення тартратів з молекулярного переходить у конвективний. При конвективній дифузії перенос тартратів відбувається як за рахунок руху молекул, так і за рахунок переносу більших часток, що складаються з багатьох молекул. Внаслідок цього за конвективною дифузією швидкість росту кристалів тартратів у багато разів перевершує швидкість їхнього росту при молекулярній дифузії. Обробка виноматеріалу мішалкою-конвектором здійснюється протягом 4 г, після чого конвектор відключається. Далі виноматеріал короткочасно (протягом 8-12 г) витримується у кристалізаторі, після чого подається на холодне фільтрування.

7.5 Заключний етап обробки виноматеріалів – холодне фільтрування на фільтр-пресі через фільтр-картон (наприклад, марки КСМ, Росія) при температурі обробки виноматеріалу.

8. ВИМОГИ ДО ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ

8.1 При проведенні комплексної обробки виноматеріалів проти колоїдних і кристалічних помутнінь застосовують типове технологічне обладнання, прийняте у виноробній промисловості, за винятком кристалізатора КВ-6. Типи (марки) апаратів, резервуарів і агрегатів, їхня потужність (продуктивність) і підприємства й фірми виготовлювачі наведені в каталогах технологічного обладнання, що випускають вітчизняною промисловістю для виноробної галузі.

8.2 Резервуари й апарати для витримки й обробки виноматеріалів повинні бути постачені надійними запірними апаратурами, контрольно-вимірювальними приладами, запобіжними клапанами, засобами автоматизації обліку й контролю технологічного процесу, повинні мати надійне внутрішнє покриття, а також повинні бути випробувані на герметичність.

8.3 Деталі й вузли технологічного обладнання, що стикаються із продуктом, повинні бути виготовлені з матеріалів, наведених у РД-01-1994 "Перелік конструкційних, антикорозійних і допоміжних матеріалів, дозволених Міністерством з охорони здоров'я України для застосування у виноробній промисловості України".

8.4 Мийка обладнання здійснюється щодня наприкінці робочої зміни за допомогою холодної води, що подається під напором.

8.5 Найбільш забруднені місяця відмивають 1-5%-ним розчином каустичної соди.

8.6 Загальна дезінфекція, ретельне збирання приміщення і обладнання проводяться не рідше двох разів на місяць.

8.7 Приміщення повинне відповісти вимогам санітарних норм і правилам, пропонованим до приміщень по виробництву харчових продуктів.

9. МЕТОДИ КОНТРОЛЮ

9.1 Температура виноматеріалу при виході з теплообмінного апарату контролюється за допомогою термометра за ГОСТ 16920-93.

9.2 Тиск фільтрування виноматеріалу на фільтр-пресі контролюється за допомогою манометрів типу ОБМ1-16, ТУ 25-03-70, установленого на вході виноматеріалу у фільтр-прес.

9.3 Методи відбору проб - за ДСТ 14137-1974. "Вина, виноматеріали, коньяки й коньячні спирти. Правила приймання й відбору проб".

9.4 Прозорість виноматеріалу оцінюють візуально або з використанням приладу. При візуальній оцінці виноматеріал повинен відповісти категорії "прозорий" або величина його мутності, певна інструментально, не повинна перевищувати 1 формазинну одиницю (ф.о.).

9.5 Методи визначення розливості виноматеріалу і його схильності до помутніння полягають у створенні умов, які провокують і стимулюють виникнення різних видів помутнінь.

Виноматеріал є розливостійким, якщо всі проведені випробування не виявили схильність його до помутніння. З появою схильності виноматеріалу до помутніння проводиться його обробка відповідно до діючих нормативних документів.

9.6 Схильність виноматеріалів і вин до необоротних колоїдних помутнінь, обумовлена наявністю в них комплексу біополімерів, що складає з білків, фенольних речовин і полісахаридів, визначається за допомогою танінового модифікованого тесту або експрес - тестів. (Методи технохімічного контролю у виноробстві / Під ред. Гержикової В.Г., 2 вид. - Сімферополь: Тавріда, 2009.- 304 с.).

Якщо величина мутності не перевищує 1 ф.о. або зразок відповідає категорії "прозорий" - зразок є стійким до необоротних колоїдних помутнінь. Якщо величина мутності перевищує 1 ф.о. або випадає осад, що не розчиняється в розчині соляної кислоти, виноматеріал є схильним до необоротних колоїдних помутнінь.

9.7 Схильність виноматеріалів і вин до оборотних колоїдних помутнінь, обумовлена наявністю в них комплексу біополімерів, що складаються з низькомолекулярних білків, полісахаридів і фенольних речовин, визначається за

допомогою тесту з охолодженням, а також за допомогою тесту з нагріванням і охолодженням (Методи технохімічного контролю у виноробстві / Під ред. Гержикової В.Г., 2 вид. - Сімферополь: Тавріда, 2009.- 304 с.).

9.8 Схильність виноматеріалів і вин до кристалічних помутнінь, обумовлена утворенням нерозчинних солей калію й кальцію з органічними кислотами з яких найпоширенішими є помутніння, викликані бітартратом калію $KHC_4H_4O_6$ і тартратом кальцію $Ca_2C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ визначається за допомогою тесту із внесенням запалу бітартрату калію. У пробірку з 10 cm^3 досліджуваного виноматеріалу або вина вводять кілька кристалів бітартрату калію, що поміщають у термостат при температурі мінус $(3,5 \pm 0,5)^\circ C$ для столових виноматеріалів і вин і мінус $(7,5 \pm 0,5)^\circ C$ для кріплених виноматеріалів і вин і витримують протягом 1-2 діб. Якщо прозорість не змінилася й осад не випав, виноматеріал або вино стійкі й кристалічні помутніння. Поява кристалічного осаду, що розчиняється в розчині сірчаної кислоти, свідчить про схильності виноматеріалу або вина до випадання винного каменю.

Якщо при додаванні декількох крапель сірчаної кислоти, осад не зникає, а помутніння підсилюється – виноматеріал або вино схильні до кристалічних кальцієвих помутнінь.

Для визначення стійкості виноматеріалів і вин до кристалічних помутнінь використається також кондуктометричний тест (Методи технохімічного контролю у виноробстві / Під ред. Гержикової В.Г., 2 вид. – Сімферополь: Тавріда, 2009. – 304 с.).

10. ВИМОГИ БЕЗПЕКИ Й ОХОРОНИ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

10.1 Виробниче обладнання, що входить в апаратурно-технологічну схему комплексної стабілізації виноматеріалів, повинне відповісти вимогам ГОСТ 12.2.003-91, ГОСТ 12.3.002-75, ГОСТ 12.3.009-76.

10.2 Еквівалентний рівень звуку (шумове навантаження) на робочому місці під час експлуатації не повинен перевищувати 80 ДБ "А" відповідно до вимог ДСН 3.3.6.037-99 та ГОСТ 12.1.003-83.

10.3 Еквівалентний корегований рівень загальної вібрації на робочому місці під час експлуатації не повинен перевищувати 92 ДБ відповідно до вимог ДСН 3.3.6.039-99 та ГОСТ 12.1.012-90.

10.4 Підводка енергоносіїв повинна здійснюватися відповідно до вимог діючих СНiП (будівельних норм і правил), ППЕ (Правил пристрою електроустановок) і експлуатуватися відповідно до вимог "Правил технічної експлуатації електроустановок споживачів" і "Правил техніки безпеки при експлуатації електроустановок споживачів".

10.5 Всі машини й апарати, що входять в апаратурно-технологічну схему, повинні бути заземлені відповідно до вимог ППЕ та ДНАОП 0.00.1.21-81.

10.6 Пожежна безпека повинна відповісти вимогам ГОСТ 12.1.004- 91.

10.7. Приміщення, у якому виробляється монтаж і експлуатація обладнання, що входить в апаратурно-технологічну схему, повинне бути оснащене приточно-витяжною вентиляцією відповідно до вимог ГОСТ 12.4.021-75. Категорія приміщення по пожежонебезпеці "Д" по СНiП 2.09.02-85.

10.8 Стічні води при виробництві повинні піддаватися очищенню й відповідати вимогам СанПіН 4630-88.

10.9 Охорона ґрунту від забруднень побутовими й промисловими відходами повинна здійснюватися відповідно до вимог СанПіН 4690-88.

10.10 Бентонітові й кристалічні опади, відпрацьований фільтр-картон піддаються утилізації.

11. НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

ГОСТ 12.2.007.0-1975. Изделия электрические. Общие требования безопасности.

ГОСТ 177-1988. Водорода перекись. Технические условия.

ГОСТ 1770-1974Е. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.

ГОСТ 3347-91. Насосы центробежные для жидких продуктов. ОТУ.

ГОСТ 6709-1972. Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 11293-1989. Желатин. Технические условия.

ГОСТ 12290-1989. Картон фильтровальный для пищевых жидкостей. ТУ.

ГОСТ 24104-1988Е. Весы лабораторные общего назначения и образцовые. ОТУ.

ГОСТ 25336-1982Е. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и формулы.

ГОСТ 29227-1991. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

ДСТУ 4396:2005 Виноматериалы для закладки на выдержку. Технические условия.

ДСТУ 4805: 2007 Виноматериалы обработлені. Технічні умови.

ДСТУ 4806: 2007 Вина. Загальні технічні умови.

ДСТУ 6040:2008. Продукція виноробства. Правила приймання та методи відбирання проб

ОСТ 18-49-1971. Бентониты для винодельческой промышленности.

ОСТ 18-208-1974. Танин для винодельческой промышленности.

СОУ 29.53-37-796:2010. Насосы для виноробної промисловості. Типи. Основні параметри. Правила приймання та методи випробування.

СОУ 29.53-37-797:2010. Фільтри для виноробної промисловості. Типи. Основні параметри. Правила приймання та методи випробування.

ТІ У 00334830-068-2004. Технологична інструкція з використання на винзаводах установки для готування суспензії бентоніту.

Технологическая инструкция по обработке виноматериалов и вин на предприятиях винодельческой промышленности. Правила транспортирования виноматериалов и вин, утвержденная 17.11.67 г.

Технологическая инструкция по обработке сусел и вин бентонитом, утвержденная 27.12.68 г.

Правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителем, утвержденные Госэнергонадзором СССР 21.12.84 г.

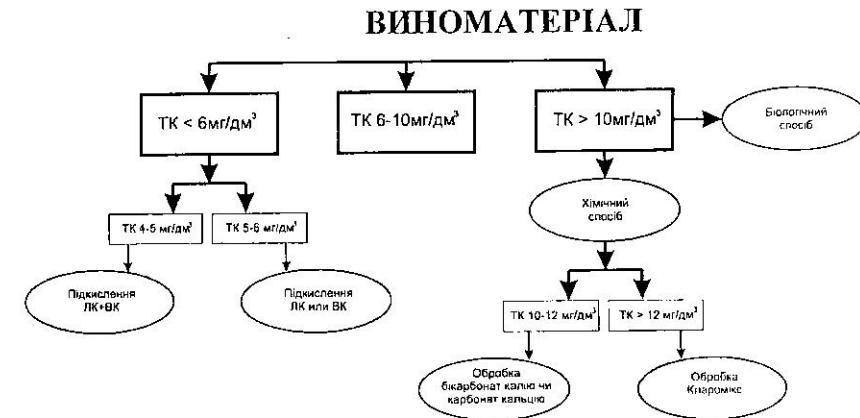
РД 00334830.020-2000. Методические указания. Рекомендации по режимам переработки винограда и обработки белых столовых виноматериалов с целью обеспечения их стабильности.

РД-01-1994. Перечень конструктивных, антикоррозионных и вспомогательных материалов, разрешенных Минздравом для применения в винодельческой промышленности Украины.

РЕКОМЕНДАЦІЙ ЩОДО РЕГУЛЮВАННЯ КИСЛОТНОСТІ У ПРОЦЕСІ ВИРОБНИЦТВА ШАМПАНСЬКИХ ТА ІГРИСТИХ ВИН

РОЗРОБНИКИ: О.С. Макаров, д-р техн. наук; І.П. Лутков, канд. техн. наук; Д.В. Єрмолін, канд. техн. наук; Т.Р. Шалімова

Рекомендаций щодо регулювання кислотності в процесі виробництва шампанського України та ігристих вин представлено схематично (у вигляді алгоритму регулювання кислотності виноматеріалів в процесі виробництва шампанського України та ігристих вин в залежності від вихідної кислотності (ТК – титрована кислотність, ЛК – лимонна кислота, ВК – винна кислота).



Якщо масову концентрацію титрованих кислот у виноматеріалах необхідно підвищити на $1 \text{ г}/\text{дм}^3$ підкислення слід проводити лимонною або винною кислотою, якщо на $2 \text{ г}/\text{дм}^3$, то підкислення слід проводити лимонною та винною кислотою, взятими в рівній пропорції. Зниження масової концентрації титрованих кислот можна проводити хімічним і біологічним методами. У разі застосування хімічних сполук для зниження органічних кислот: при зниженні масової концентрації не більше ніж на $2 \text{ г}/\text{дм}^3$ необхідно проводити обробку бікарбонатом кальцію або карбонатом кальцію, якщо більш ніж на $2 \text{ г}/\text{дм}^3$ – препаратором Клеромікс.

БАНК ДАНИХ ЩОДО ВМІСТУ АНТОКСИДАНТІВ У БІЛИХ І ЧЕРВОНИХ СТОЛОВИХ ВИНАХ

РОЗРОБНИКИ: М.Ткаченко, канд. техн. наук; Л.Соловйова, канд. техн. наук; Б.Виноградов; Ю.Гришин

Сформовано банк даних за вмістом антиоксидантів у білих і червоних столових винах. Об'єктами дослідження були виробничі зразки вітчизняних та зарубіжних білих, рожевих та червоних столових вин, які були представлені на міжнародних конкурсах вино продукції (Ялта. Золотий грифон); експериментальні та виробничі білі, рожеві та червоні виноматеріали та вина, виготовлені із сортів винограду Ркакітілі, Каберне-Совіньон, Каберне фран, Мерло в умовах мікрорайонів в НІВіВ „Магарач” та виробництва АФ „Магарач”, НВАО „Масандра” тощо. Всього 177 зразків білих, рожевих та червоних столових виноматеріалів і вин.

У таблиці 1, 2 наведено опрацьовані дані за типами вин.

Таблиця 1

Фенольні сполуки столових вин

Тип вина	Масова концентрація, мг/дм ³					
	оксібензойні кислоти	оксікоричні кислоти	флаван-3-оли	флаваноли	антокіані	сума моно-мерних фенольних речовин
1	2	3	4	5	6	7
Червоні столові вина						
Ординарні	2,000–63,040	6,710–132,570	19,340–159,630	2,000–59,050	13,700–612,400	0,140–0,600
Напівсухі	31,330–40,240	72,100–114,150	44,470–51,750	17,140–29,190	57,056–57,352	0,230–0,395
Напівсолодкі	29,330–77,750	70,200–125,370	31,900–87,010	9,800–28,920	43,130–220,646	0,231–0,651
Витримані	26,290–129,350	13,350–89,240	18,470–153,150	3,400–36,490	7,880–178,290	0,110–0,421
Марочні	54,100–87,000	33,460–81,750	51,520–150,110	10,940–17,710	13,010–28,460	0,189–0,288
Білі столові вина						
Ординарні	1,56–13,62	7,78–117,13	9,13–59,22	0,40–2,79	–	0,021–0,223

Закінчення табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
Напівсухі	2,62–6,23	8,56–118,38	13,62–46,37	–	–	0,029–0,171
Напівсолодкі	2,12–6,93	1,75–288,90	10,43–45,68	2,03–12,84	–	0,015–0,353
Витримані	2,67–27,5	4,78–34,14	12,13–27,01	0,60–0,88	–	0,033–0,093
Марочні	1,22–14,73	25,60–39,64	7,10–21,45	0,51	–	0,052–0,184
Спеціальні	38,18–58,12	58,12–79,00	35,88–58,42	2,79–2,97	–	0,076–0,201

Таблиця 2

Антиоксидантна активність столових вин

Тип вина	Показники		
	Масова концентрація фенольних речовин, г/дм ³	Індекс Фоліна-Чокальтеу	Антиоксидантна активність, г/дм ³
Червоні столові вина			
Ординарні	0,263–4,553	37,130–107,940	4,881–11,180
Напівсухі	1,991–2,280	50,730–58,360	5,473–8,410
Напівсолодкі	1,408–3,061	39,440–89,380	0,773–4,113
Витримані	0,417–3,924	10,660–121,460	9,010–11,630
Марочні	2,215–3,537	56,280–91,320	10,646 – 11,892
Білі столові вина			
Ординарні	0,169–0,389	5,496–9,580	0,814–1,106
Напівсухі	0,249–0,498	6,280–12,740	0,099–0,454
Напівсолодкі	0,165–0,508	7,284–12,750	1,051–1,060
Витримані	0,257–0,543	6,508–13,908	1,470–1,911
Марочні	0,334–0,427	8,524–10,570	0,139–0,835
Спеціальні	0,777–2,200	19,812–55,900	2,937–6,140

МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ КОМПОНЕНТІВ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ НАПОЇВ

МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ МАСОВОЇ ДОЛІ КАЛЬЦІЮ У КОНЬЯЧНИХ, ПЛОДОВИХ СПІРТАХ ТА МІЦНІХ НАПОЯХ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ ДЛЯ ВХІДНОГО КОНТРОЛЮ ЗА ЯКІСТЮ НАПОЇВ

КЕРІВНИЙ ДОКУМЕНТ КД 00334830.097 – 2012

Методические указания

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ КАЛЬЦИЯ В КОНЬЯЧНЫХ, ПЛОДОВЫХ СПИРТАХ И КРЕПКИХ НАПИТКАХ

РАЗРАБОТЧИКИ: А.Яланецкий канд. техн. наук; А.Васылык канд., техн. наук;
А.Соловьёв; Н. Шмигельская; Г. Таран
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ РЕДАКТИРОВАНИЕ: Е. Дерновая

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика выполнения измерений (МВИ) предназначена для определения концентрации кальция в коньячных, плодовых спиртах, коньяках и других крепких напитках методом комплексонометрического титрования.

Методика выполнения измерений предназначена для использования в производственных лабораториях предприятий производителей, учебных и научных учреждениях, лабораториях государственных служб, которые осуществляют сертификацию и контроль качества пищевых продуктов, а также для таможенных лабораторий.

2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения массовой концентрации кальция осуществляются в диапазонах от 0,5 мг/дм³ до 100 мг/дм³.

Относительная погрешность метода $\delta \leq 10\%$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

3 АППАРАТУРА И МАТЕРИАЛЫ

3.1 Посуда и оборудование

- 3.1.1 Весы аналитические 2 класса точности – по ГОСТ 24104.
- 3.1.2 Пипетки автоматические с переменным объемом 2-20 мкл , 10-100 мкл, 0,1-1 см³ и 1-5 см³ – по ГОСТ 29227.
- 3.1.3 Колбы мерные вместимостью 25, 50, 100, 500 и 1000 см³ – по ГОСТ 1770.
- 3.1.4 Колба Кельдаля по ГОСТ 25336.
- 3.1.5 Колбы конические 100 см³ по ГОСТ 25336.
- 3.1.5 Микробюretка на 2 см³ по ГОСТ 25336.

3.1.6 Термометры по ГОСТ 28498.

3.1.7 Плитка электрическая – по действующим нормативным документам.

3.2 Реактивы и материалы

3.2.1 Вода дистиллированная – по ГОСТ 6709.

3.2.2 Раствор перекиси водорода, 30% – по ГОСТ 177-88.

3.2.3 Раствор водного аммиака, 25% – по ГОСТ 3760.

3.2.4 Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) – по ГОСТ 10652.

3.2.5 Аммоний хлористый технический – по ГОСТ 2210.

3.2.6 Индикатор кислотный хромовый темно-синий ТУ 6-09-38-70

3.2.7 Натрия диэтилдитиокарбамат, ч.д.а. – по ГОСТ 8864.

3.2.8 Четыреххлористый углерод, ч.д.а. – по ГОСТ 20288.

Допускается применение других средств измерения, материалов, реактивов и оборудования отечественного или импортного производства с характеристиками, не ниже указанных.

4 СУЩНОСТЬ МЕТОДА

В основу определения положен метод комплексонометрического титрования кальция раствором трилона Б в присутствии металло-индикатора кислотного хромового темно-синего в щелочной среде.

Проведение анализа состоит из трех этапов:

- обесцвечивание образца;
- устранение мешающего влияния ионов тяжелых металлов;
- создание подходящей среды и титрование.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 Общие требования безопасности – по ГОСТ 12.3.002 и НПАОП 15.9-1.20.

5.2 Освещение помещения для проведения должно соответствовать требованиям СНиП II-4.

5.3 Охрану труда работников обеспечивают проведением мероприятий по ГОСТ 12.3.002.

5.4 Производственные помещения оборудуют вентиляцией в соответствии с СНиП 2.04.05.

5.5 Микроклимат производственных помещений – по ДСП 3.3.6.042.

5.6 При работе с электроприборами необходимо придерживаться требований ДНАОП 0.00-1.21 и ДСТУ 7237.

6 ПОДГОТОВКА К ИСПЫТАНИЮ

6.1 Приготовление растворов

6.1.1 Приготовление раствора трилона Б с концентрацией 0,01М.

Раствор трилона Б готовится из фиксанала, который разбавляют дистиллированной водой до соответствующей концентрации.

6.1.2 Приготовление буферного раствора с pH 11.

В мерную колбу объемом 1 дм³ вносят 10г хлористого аммония и растворяют его в 800 см³ раствора 25%-ного аммиака, затем доводят объем до метки дистиллированной водой.

6.1.3 Приготовление индикатора кислотного хромового темно-синего.

Индикатор кислотный хромовый темно-синий готовится растворением 500 мг в 100 см³ в водном растворе этанола (1:5).

6.2 Отбор проб

Отбор проб исследуемой продукции производят в соответствии с ДСТУ 6040:2008.

7 ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЯ

7.1 Обесцвечивание образца

10 см³ исследуемого образца помещают в колбу Кельдаля и выпаривают на электрической плитке до половины первоначального объема. Затем при помощи пипетки осторожно вносят 2 см³ 30%-ного раствора перекиси водорода. Продолжают выпаривать содержимое колбы до объема 1-2 см³.

После обесцвечивания образца, избыток перекиси водорода удаляют добавлением 2 см³ 25%-ного водного аммиака порциями по 0,2-0,3 см³ непосредственно в кипящий раствор при помощи пипетки, которая не должна касаться горячих стенок колбы.

Полное разрушение перекиси водорода фиксируют по прекращению выделения мелких пузырьков газа, а также по запаху избытка аммиака. Обесцвеченный раствор разбавляют дистилированной водой до объема 8-10 см³. pH полученного раствора контролируют индикаторной бумагой – его значение должно находиться в пределах 8...9.

Все операции по обесцвечиванию проводятся в вытяжном шкафу с соблюдением правил техники безопасности.

7.2 Устранение влияния тяжелых металлов

К полученному раствору на кончике шпателя добавляют небольшое количество сухого ДЭДТК (диэтилдитиокарбамата натрия). При наличии меди раствор окрашивается в соломенно-желтый цвет.

Смесь переносят в делительную воронку и трижды экстрагируют четыреххлористым углеродом порциями по 5, 3 и 2 см³. Отсутствие окраски во второй или третьей порции указывает на полноту удаления ионов меди. Если при добавлении ДЭДТК раствор не окрасился, то операцию удаления мешающих ионов можно опустить (не проводят).

Водную фазу после экстракции переносят в коническую колбу для титрования.

7.3 Проведение испытания. Создание среды и титрование.

В полученную после экстракции водную фазу добавляют 1 см³ аммиачного буферного раствора с pH 11. Затем прибавляют 3-5 капель индикатора хромового темно-синего и титруют 0,01 М раствором трилона Б из микробюретки. Титрование проводят до перехода окраски индикатора от розовой до синей. Для удобства титрование рекомендуется проводить на белом фоне.

8 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Расчет содержания кальция (мг/дм³) производят по формуле:

$$C_{Ca} = \frac{V_1 \times 0,01 \times 20,05 \times 1000}{V}, \text{ где } \quad (1)$$

0,01 – молярная концентрация трилона Б,

20,05 – эквивалент кальция,

V_1 – объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование, см³

V – объем коньяка, взятого для анализа (обычно 10 см³),

1000 – коэффициент пересчета на 1 дм³.

9 КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

9.1 Оперативный контроль сходимости

Оперативный контроль сходимости совершают путем сравнения разности результатов двух параллельных измерений (ρ_1 и ρ_2) с нормативом оперативного контроля сходимости (d):

Сходимость результатов считают удовлетворительной если:

$$|\rho_1 - \rho_2| \leq d, \quad (2)$$

$$d = Q(P, n) \times \sigma_{\text{нк}}(\Delta) \quad (3)$$

где $Q(P, n) = 2,77$ при $n = 2$, $P = 0,95$;

$\sigma_{\text{нк}}(\Delta)$ – показатель сходимости (характеристика составляющей погрешности результатов анализа, рассчитана для каждого диапазона концентраций кальция).

При превышении норматива оперативного контроля сходимости измерение повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причину, которая приводит к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют ее. Среди основных причин можно выделить следующие: недостаточное обесцвечивание образца, неполное удаление мешающих ионов металлов, сильные перепады температуры в лабораторном помещении.

9.2 Оперативный контроль воспроизводимости.

9.2.1 Образцами для контроля являются пробы продукции. Пробу анализируют по вышеописанной методике определения массовой концентрации кальция в двух разных лабораториях или в одной лаборатории, но в разных условиях (разными операторами, с использованием разных единиц способов измерения, разных реактивов). Оперативный контроль воспроизводимости проводят путем сравнения разности результатов двух измерений (ρ_1 и ρ_2) с нормативом оперативного контроля воспроизводимости (D):

Воспроизводимость результатов измерений признают удовлетворительной, если:

$$|\rho_1 - \rho_2| \leq D \quad (4)$$

$$D = Q(P, m) \times \sigma_{\text{вс}}(\Delta) \quad (5)$$

где $Q(P, m) = 2,77$ при $m = 2$, $P = 0,95$;

$\sigma_{\text{вс}}(\Delta)$ – показатель воспроизводимости (характеристика случайных составляющих погрешности результатов анализа, рассчитанная для каждого диапазона концентраций кальция).

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости измерение повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, которые приводят к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

9.2.2 Периодичность контроля воспроизводимости устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ.

9.3 Контроль погрешности результатов измерений

9.3.1 Контроль погрешности результатов измерений с использованием арбитражного метода

9.3.1.1 Образцами для контроля погрешности являются образцы с определенной массовой концентрацией кальция при помощи арбитражного метода.

Контроль погрешности измерений с использованием арбитражного метода осуществляют путем сравнения результатов контрольной процедуры, которая равна разнице между результатом контрольного измерения массовой концентрации кальция в образце для контроля - \bar{X} и значением массовой концентрации кальция в образце для контроля, определенного при помощи арбитражного метода - C , в процентах от среднеарифметических значений (\bar{X} и C), с нормативом оперативного контроля погрешности (K).

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$|\bar{X} - C| \leq K, \quad (6)$$

где K – характеристика погрешности результатов анализа, при $P = 0,95$, рассчитана для каждого диапазона концентраций кальция. Норматив значения K соответствует значению максимально возможной погрешности арбитражного метода $\Delta\rho_a$ в соответственном диапазоне измерений, т.е.:

$$K = \Delta\rho_a, \quad (7)$$

При превышении норматива оперативного контроля погрешности измерение повторяют с применением другой пробы. При повторном превышении указанного норматива определяют причины, которые приводят к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

9.3.1.2 Периодичность контроля устанавливается самой лабораторией с учётом фактического состояния работ. При смене партии реактивов, средств измерения проведение оперативного контроля погрешности обязательно.

9.3.2 Контроль погрешности с применением метода разбавления пробы

9.3.2.1 Образцами для контроля являются реальные пробы продукции. Отбирают две аликвоты пробы, первую из которых анализируют в соответствии с методикой. Вторую часть разбавляют в R раз, а потом анализируют в соответствии с методикой. Разбавление R должно быть не меньшим чем 1,5 и должно выбираться таким образом, чтобы результат анализа с разбавлением не выходил за нижнюю границу каждого диапазона измерения анализируемого вещества с учетом погрешности измерений.

9.3.2.2 Метод оперативного контроля погрешности с применением метода разбавления пробы заключается в сравнении результатов измерения массовой концентрации вещества в разбавленной в R раз пробе \bar{X}' , умноженной на коэффициент разбавления – R , и в реальной пробе – \bar{X} , с нормативом оперативного контроля погрешности K_R .

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$|R \times \bar{X}' - \bar{X}| \leq K_R \quad (8)$$

где K_R – характеристика погрешности результатов анализа, при $P = 0,95$, рассчитанная для каждого диапазона концентраций кальция.

$$K_R = \Delta_R = R \times \Delta\rho, \quad (9)$$

$$K_R = 12 \times \Delta\rho, \text{ при } R = 2, \quad (10)$$

При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют с применением другой пробы. При повторном превышении указанного норматива определяют причины, которые приводят к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

9.3.2.3 Периодичность контроля устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ. При смене партии реактивов, средств измерения проведение оперативного контроля погрешности обязательно.

10 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений представляют именованным числом. Значения массовой концентрации кальция выражают в миллиграммах на дециметр кубический. Вместе с результатом измерений указывают количество одиночных измерений, усреднением которых получен результат, и принятый уровень доверительного интервала.

Характеристики погрешности выражают числом, которое содержит не больше двух значимых цифр. Числовое значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и абсолютная погрешность. Например: $(38 \pm 1,4) \text{ мг}/\text{дм}^3$.

Результаты измерений оформляются протоколом. Протокол печатается на белой бумаге стандарта А4 и должен храниться в лаборатории на протяжении двух лет.

Пример: Определение массовой концентрации кальция в коньяке "Магарач" КВ методом комплексонометрического титрования

Объём коньяка, взятого для анализа – 10 см^3 .

Объём раствора трилона Б, пошедшего на титрование – $0,18 \text{ см}^3$.

Концентрация кальция (C_{Ca} , $\text{мг}/\text{дм}^3$) была рассчитана для коньяка по формуле:

$$C_{Ca} = \frac{V_1 \times 0,01 \times 20,05 \times 1000}{V},$$

(1)

где $0,01$ – молярная концентрация трилона Б,

$20,05$ – эквивалент кальция,

V_1 – объём раствора трилона Б, пошедшего на титрование, см^3 ,

V – объём коньяка, взятого для анализа (обычно 10 см^3),

1000 – коэффициент пересчёта на 1 дм^3 .

Расчет концентрации кальция:

$$C_{Ca} = \frac{0,18 \times 0,01 \times 20,05 \times 1000}{10} = 3,61.$$

Концентрация кальция в коньяке "Магарач" КВ составила $C_{Ca} = 3,61 \text{ мг}/\text{дм}^3$.

ПЕРЕЧЕНЬ НОРМАТИВНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

В этом руководящем документе использовались ссылки на такие нормативные документы:

ДСТУ, ГОСТ, НПАОІ	Наименование НД	Пункт МВИ
ДСТУ 6040:2008	Продукція виноробна. Правила приймання та методи відбирання проб	6.2
ДСТУ 7237:2011	ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты	5.6
ГОСТ I2.3.002-75	ССБТ. Процессы производственные. Общие требования безопасности	5.3; 5.1
ГОСТ 177-88.	Водорода перекись. Технические условия.	3.2.2
ГОСТ 1770-74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия	3.1.3
ГОСТ 2210-73	Аммоний хлористый технический. Технические условия.	3.2.5
ГОСТ 3760-79	Аммиак водный. Технические условия.	3.2.3
ГОСТ 6709-72	Вода дистиллированная. Технические условия	3.2.1
ГОСТ 8864-71	Реактивы натрия N,N-диэтилдитиокарбамат 3-водный. Технические условия.	3.2.8
ГОСТ 10652-73	Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N"-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия	3.2.4
ГОСТ 20288-74	Углерод четыреххлористый. Технические условия.	3.2.9
ГОСТ 24104-2001	Весы лабораторные. Общие технические условия	3.1.1
ГОСТ 28498-90	Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний	3.1.6
ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81)	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть I. Общие требования	3.1.2
ТУ 6-09-3870-84	Хромовый темно-синий, индикатор (Кислотный хромовый темно-синий; 2-(5-Хлор-2-гидроксифенил)-азо-1,8-дигроксинафталин-3,6-дисульфокислоты динатриевая соль)	3.2.6
ДНАОП 0.00-1.21-98	Правила технічної експлуатації електроуста-новок споживачів	5.6
НПАОП 159-120-80	Правила техніки безпеки та виробничої санітарії у виноробній промисловості	5.1
СНиП II-4-79	Естественное и искусственное освещение (Природное и штучное освещение), затверждені Держбудом СРСР 27.06.79 № 100	5.2
СНиП 2.04.05-91	Отопление, вентиляция и кондиционирование (Опаленія, вентиляція та кондиціонування), затверждені Держкомітетом СРСР з будівництва й інвестицій 28.11.91	5.4
ДСТУ 3.3.6.042-99	Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень, затвердженні МОЗ України 01.12.99 № 42.	5.5

ВАЛІДОВАНІ МЕТОДИКИ ВИКОНАННЯ ВИМІРЮВАННЯ МВВ «ВИЗНАЧЕННЯ ВАНІЛІНУ, БУЗКОВОГО, КОНІФЕРІЛОВОГО ТА СИНАПОВОГО АЛЬДЕГІДІВ В СПІРТАХ ТА СПІРТНИХ НАПОЯХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ (ГХ)»

КЕРІВНИЙ ДОКУМЕНТ КД 00334830.098-2012

РОЗРОБЛЕНО: Національний інститут винограду і вина «Магарач»

РОЗРОБНИКИ: Н. Арістова, канд. техн. наук; Б. Виноградов; І. Гусева; О. Дернова; Т. Жилякова, канд. біол. наук; Ю. Ольховой; А. Семенчук; Л. Соловйова, канд. техн. наук

АТЕСТОВАНО: Державним підприємством «Всеукраїнський державний науково-виробничий центр стандартизації, метрології, сертифікації та захисту прав споживачів (Укрметртестстандарт) Держспоживстандарту України»

УВЕДЕНО В ПЕРШЕ

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Ця методика виконання вимірювань (МВВ) призначена для визначення масової концентрації ваніліну, бузкового, коніферілового, синапового альдегідів методом газової хроматографії та поширюється на спирти, спиртні напої, коньяки та коньячні спирти, вина і виноматеріали.

Методика виконання вимірювань призначена для використання у виробничих лабораторіях підприємств виноробної галузі, лабораторіях державних служб, що здійснюють сертифікацію й контроль якості харчових продуктів, а також митних лабораторіях.

2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОХИБКИ ВИМІРЮВАННЯ

Вимірювання масової концентрації компонентів здійснюється в діапазоні від 0,1 мг/дм³ до 50 мг/дм³.

При концентрації компонентів від 0,1 мг/дм³ до 1,0 мг/дм³ включно відносна похибка методу δ складає не більше 15 %; від 1,0 мг/дм³ до 50 мг/дм³ включно відносна похибка δ складає не більше 10 % мг/дм³ при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

3 ЗАСОБИ ВИМІРЮВАННЯ, ДОПОМОЖНІ ПРИСТРОЇ, РЕАКТИВИ, МАТЕРІАЛИ

3.1 Засоби вимірювання

3.1.1 Ваги лабораторні першого класу точності (межа зважування від 10 мг до 20 г) - згідно з ГОСТ 24104.

3.1.2 Піпетки градуовані 4-1-1-1, 4-1-1-5 - згідно з ГОСТ 29227.

3.1.3 Колби мірні 1-50-1, 1-100-1 - згідно з ГОСТ 1770.

3.1.4 Склянки хімічні - згідно з ГОСТ 25336.

3.1.5 Газовий хроматограф Agilent Technologies 6890 з мас-спектрометричним детектором 5973, інжектором з можливістю поділу потоку для роботи з капілярними колонками – згідно з чинним НД.

3.1.6 Комп'ютер або інтегратор з програмним забезпеченням

3.2 Реактиви й матеріали

3.2.1 Хлористий метилен, х.ч., Sigma-Aldrich, кат. № 34856 (Dichloromethane 99,8%) – згідно з чинними нормативними документами.

3.2.2 Газ-носій — гелій, ос. ч., з об'ємною часткою гелію не менше 99,999% – згідно з чинними нормативними документами.

Дозволено застосування інших засобів вимірювань, матеріалів і реактивів з характеристиками, не гіршими, ніж наведені.

3.2.3 Ванілін, ч. для ВЕРХ, Fluka, кат. № 94750.

3.2.4 Бузковий альдегід, ч. для ВЕРХ Sigma-Aldrich, кат. № S760-2.

3.2.5 Коніфероловий альдегід, ч. для ВЕРХ Sigma-Aldrich, кат. № 382051-5G.

3.2.6 Синаповий альдегід, ч. для ВЕРХ Sigma-Aldrich, кат. № 382159-1G – згідно з чинним НД.

3.2.7 Колонка хроматографічна капілярна DB-1MS 30 м x 0,20 мм x 0,33 мкм. Дозволено застосування капілярних колонок з технічними характеристиками, що забезпечують розділення, не гірше наведеного на рисунку 1 (додаток А) – згідно з чинними нормативними документами.

3.3 Допоміжні пристрої

3.3.1 Мікрошиприц місткістю 10 мм³ – згідно з ГОСТ 24861.

3.3.2 Віали місткістю 2 см³ з ковпачком з тефлоновою ущільнюальною мембраною – згідно з чинними нормативними документами.

3.3.3 Термометр рідинний з діапазоном вимірювання від 10 °C до 40 °C (похибка не більше 0,2 °C) – згідно з ГОСТ 28498.

Дозволено використовувати апаратуру, матеріали і реактиви з характеристиками не гіршими, ніж зазначені вище.

4 СУТНІСТЬ МЕТОДУ

Метод ґрунтуються на газохроматографічному розділенні компонентів дослідної проби у капілярній колонці і наступному їх детектуванні мас-спектрометричним детектором у режимі SIM (метод селективного іона) (молекулярна маса іонів: ванілін – 151, бузковий альдегід – 182, коніфероловий альдегід – 178, синаповий альдегід – 208). Реєстрація окремих іонів відбувається в часовому діапазоні виходу зазначених компонентів. Тривалість проведення хроматографічного дослідження одного зразка не перевищує 35 хв.

Проба подається в хроматографічну колонку за допомогою дозуючого пристрою (автосамплер Agilent Technology 7683B).

5 ВИМОГИ БЕЗПЕКИ

5.1 Під час проведення робіт необхідно керуватися вимогами НПАОП 15.9-1.20.

5.2 При роботі з електроприладами необхідно дотримуватись вимог – згідно з НПАОП 0.00-1.21 і ГОСТ 12.2.007.0.

5.3 Визначення масової концентрації альдегідів необхідно проводити в лабораторному приміщені, яке забезпечене припливно-витяжною вентиляцією,

та температури від 15 °C до 25 °C (при відносній вологості повітря на більше ніж 75 %).

6 ВИМОГИ ДО КВАЛІФІКАЦІЇ ПЕРСОНАЛУ

До роботи допускається хімік з вищою фаховою освітою, який пройшов курс підготовки з роботи на газовому хроматографі з мас-спектрометричним детектором.

7 ПІДГОТОВКА ДО ВИКОНАННЯ ВИМІРЮВАННЯ

7.1 Підготовка хроматографа до виконання вимірювання

7.1.1 Підготовку хроматографа до виконання вимірювання здійснюють відповідно до настанов щодо експлуатації хроматографа.

7.1.2 Підготовку хроматографічної колонки до виконання вимірювання здійснюють відповідно до інструкції з експлуатації колонки.

7.2 Підготовка градуювальної характеристики

Градуювальні розчини містять ванілін, бузковий, коніфероловий і синаповий альдегіди у хлористому метилені.

7.2.1 Приготування градуювального розчину із масовою концентрацією альдегідів 1000 мг/дм³

На аналітичних вагах зважують 100 мг альдегідів (згідно 3.2.7-3.2.9), кількісно переносять навішення у мірну колбу місткістю 100 см³ (згідно 3.1.4) і доводять до мітки хлористим метиленом.

7.2.2 Приготування градуювального розчину із масовою концентрацією альдегідів 100 мг/дм³

Аліквоту 5 см³ розчину, приготовленого згідно 7.2.1 поміщають у мірну колбу місткістю 50 см³ (згідно 3.1.4) і доводять до мітки хлористим метиленом.

7.2.3 Приготування градуювальних розчинів із масовою концентрацією альдегідів 1, 2, 5 мг/дм³

Аліквоту 1, 2 і 5 см³ розчину, приготовленого згідно 7.2.2, поміщають у мірну колбу місткістю 100 см³ (згідно 3.1.4) і доводять до мітки хлористим метиленом. Отримані градуювальні розчини містять відповідно 1, 2 і 5 мг/дм³ кожного з альдегідів.

7.2.4 Строк придатності градуювальних розчинів

Градуювальні розчини зберігають в морозильній камері за температури мінус 20 °C в герметично закритих віалах. Термін зберігання 6 міс.

7.3 Відбирання проб

Відбирання проб вина, коньяку та коньячних спиртів здійснюють згідно з ДСТУ 6040.

7.4 Підготовка проби

7.4.1 Із середньої проби, що надійшла в лабораторію для досліджень, відбирають піпеткою у віалу місткістю 2 см³ дослідну пробу об'ємом 1 см³ і цільно закривають ковпачком. Віалу попередньо сполоскують дослідженням зразком.

Вина, коньяки та коньячні спирти аналізують прямим вводом дослідної проби в хроматограф.

7.4.2 Для проведення контролю відтворності проби, що надійшли у лабораторію для досліджень, ділять на дві рівні частини і з кожної частини оточують пробу відповідно до 7.5.1.

8 ВИКОНАННЯ ВИМІРЮВАННЯ

8.1 Умови проведення газохроматографічного аналізу

Хроматографічний аналіз проб і градуювальних розчинів здійснюють в умовах, наведених в додатку.

Дозволено проведення дослідження в інших умовах хроматографування, що забезпечують розділення компонентів, не гірше наведеного на рисунку (додаток).

Правильність вибору параметрів хроматографічної колонки і температурної програми перевіряють, вводячи в інжектор хроматографа контрольний зразок для перевірки хроматографічного розділення піків. Цей контрольний зразок повинен включати до свого складу всі цільові мікрокомпоненти.

8.2 Проведення вимірювань для побудови градуювальної характеристики

8.2.1 Градуювальні дихлометанові розчини альдегідів витримують до введення в хроматограф за температури $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ в кімнаті.

8.2.2 Прилад градуюють за градуювальними дихлометановими розчинами альдегідів методом абсолютноого градуювання, застосовуючи три градуювальні з масовою концентрацією мікрокомпонентів, що перекриває діапазон вимірюваних концентрацій. Масова концентрація компонентів у градуювальному розчині повинна бути близькою до вмісту компонентів у дослідній пробі.

8.2.3 Для будування градуювальної залежності застосовують метод найменших квадратів та засоби обчислювальної техніки (комп'ютери, електронні таблиці, відповідні програми для обробки та візуалізації даних).

Записують хроматограми кожного градуювального розчину. Реєструють час утримування і площини (висоти) піків альдегідів. Вимірювання кожного рівня концентрацій повторюють. Перевіряють, використовуючи комп'ютерні програми або вираховуючи, згідно з ДСТУ ГОСТ 8.207, значення СКВ (середній квадратичний відхилення) площин (висот) піку кожного мікрокомпоненту. Якщо результати двох паралельних досліджень не співпадають (СКВ більше 8 %), проводять третє введення зразка. Якщо результати співпадають, то градуювання завершено. Якщо результати нездовільні, аналізують причини, що привели до цього і усувають їх.

Градуювання хроматографа виконують за контрольним зразком так часто, як це дозволяє критерій контролю якості — відносна різниця градуювальних коефіцієнтів для поточного та попереднього дослідження, яка не повинна перевищувати 10 %. В якості контрольного зразка використовують градуювальну суміш альдегідів.

8.3 Визначення масової концентрації альдегідів у пробах

До введення в хроматограф пробу витримують за температури $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ в кімнаті не менше 30 хв.

У випаровувач (інжектор) мікрошприцом за допомогою автосемплена вводять 1 mm^3 зразка і проводять хроматографічне розділення суміші в умовах, наведених у 8.1. Реєструють піки, що відповідають кожному з альдегідів градуювального розчину. Проводять два паралельних дослідження зразка. Оперативний контроль збіжності здійснюють згідно з 10.1. У разі перевищення нормативу оперативного контролю збіжності дослідження повторюють.

8.4 Контроль розподільної здатності колонки

Вибрані умови хроматографування (згідно 8.1) повинні забезпечувати такий ступінь повноти розділення піків, щоб відношення різниці між висотою меншого ін двох піків і висотою мінімуму між піками, вимірюваними від нульової лінії, до висоти меншого із двох піків, перевищувало 0,5.

9 ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАННЯ

Результати вимірювань оброблюють використовуючи програмне забезпечення персонального комп'ютера, який входить до складу комплекту хроматографа, відповідно до інструкції з експлуатації.

Ідентифікацію піків проводять за часом утримання стандартних речовин.

За результат вимірювання беруть середнє арифметичне значення двох паралельних визначень, допустима різниця між якими не повинна перевищувати норматив оперативного контролю збіжності d_n , значення якого наведено в таблиці 1, та обчислене з такою кількістю значимих цифр, щоб остання цифра результату була першою значимою цифрою границі абсолютної похибки.

Результати вимірювань вмісту компонентів виражають в міліграмах на дециметр кубічний проби.

Результат розначення вмісту кожного компонента в пробі вина, коньяку або коньячного спирту представляють у вигляді:

$$(\rho \pm \Delta_\rho) \text{ mg/dm}^3, P = 0,95, \quad (1)$$

де ρ — середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень масової концентрації компоненту, mg/dm^3 ;

Δ_ρ — абсолютноя похибка вимірювання вмісту компоненту: $\Delta_\rho = 0,01\delta^* \rho$, де δ — довірчі границі відносної похибки вимірювання вмісту відповідного компоненту, % (таблиця 1).

Таблиця 1

Похибка вимірювань і нормативи контролю				
Компонент	Діапазон вимірювання	Довірчі границі відносної похибки вимірювань,	Збіжність, d_n , $n=2, P=0,95, \%$	Відтворність, D_n , $n=2, P=0,95, \%$
Масова концентрація альдегідів, mg/dm^3	Від 0,1 до 1,0 вкл. понад 10,0 до 50 вкл.	± 15 ± 10	15 10	20 15

10 КОНТРОЛЬ ПОХИБКИ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАННЯ

10.1 Оперативний контроль збіжності

Оперативний контроль збіжності проводять після одержання кожного результату вимірювання, який є середнім арифметичним двох паралельних вимірювань. Оперативний контроль збіжності здійснюють шляхом порівняння розбіжності результатів двох паралельних вимірювань (ρ_1 і ρ_2) з нормативом оперативного контролю збіжності (d):

Збіжність результатів визнають задовільною, якщо

$$|\rho_1 - \rho_2| \leq d, \quad (2)$$

$$d = Q(P, n) \times \sigma_m(\bar{\Delta}) \quad (3)$$

де $Q(P, n) = 2,77$ при $n = 2$, $P = 0,95$

$\sigma_m(\bar{\Delta})$ – показник збіжності (характеристика складової похиби результатів аналізу, розрахована для кожного діапазону концентрацій альдегідів).

При перевищенні нормативу оперативного контролю збіжності вимірювання повторюють. При повторному перевищенні зазначеного нормативу з'ясовують причини, що приводять до незадовільних результатів контролю, і усувають їх. Серед основних причин можна виділити наступні: недостатній ступінь дегазації елюентів через несправність вакуумного дегазатора, зношування або забруднення деталей інжектора, сильні коливання температури в лабораторному приміщенні.

10.2 Операційний контроль відтворюваності

10.2.1 Зразками для контролю є проби продукції. Пробу аналізують за вищевикладеною методикою визначення масової концентрації вищих спиртів, альдегідів, ефірів у двох різних лабораторіях або в одній лабораторії, але в різних умовах (різними операторами, з використанням різних одиниць засобів вимірювання, різних хроматографічних колонок, реактивів). Операційний контроль відтворюваності проводять шляхом порівняння розбіжності результатів двох вимірювань (ρ_1 і ρ_2) з нормативом оперативного контролю відтворюваності (D).

Відтворюваність результатів вимірювань визнають задовільною, якщо

$$\rho_1 - \rho_2 \leq D \quad (4)$$

$$D = Q(P, m) \times \sigma_\theta(\bar{\Delta}) \quad (5)$$

де $Q(P, m) = 2,77$ при $m = 2$, $P = 0,95$

$\sigma_\theta(\bar{\Delta})$ – показник відтворюваності (характеристика випадкової складової похиби результатів аналізу, розрахована для кожного діапазону концентрацій вищих спиртів, альдегідів, ефірів).

При перевищенні нормативу оперативного контролю відтворюваності вимірювання повторюють. При повторному перевищенні зазначеного нормативу з'ясовують причини, що приводять до незадовільних результатів контролю, і усувають їх.

10.2.2 Періодичність контролю відтворюваності встановлюється самою лабораторією з урахуванням фактичного стану робіт.

10.3 Контроль похиби результатів вимірювань

10.3.1 Контроль похиби результатів вимірювань з використанням арбітражного метода

10.3.1.1 Зразками для контролю похиби є зразки з визначеною масовою концентрацією альдегідів за допомогою арбітражного методу.

Контроль похиби вимірювань з використанням арбітражного методу здійснюють порівнянням результату контролальної процедури, що дорівнює різниці між результатом контролального вимірювання масової концентрації альдегідів в зразку для контролю \bar{X} і значенням масової концентрації вищих спиртів, альдегідів, ефірів в зразку для контролю визначеного за допомогою арбітражного

методу C , у відсотках від середньоарифметичних значень (\bar{X} і C), з нормативом оперативного контролю похиби (K).

Точність контролального вимірювання визнають задовільною, якщо:

$$|\bar{X} - C| \leq K, \quad (6)$$

де K – характеристика похиби результатів аналізу, при $P = 0,95$, розрахована для кожного діапазону концентрацій вищих спиртів, альдегідів, ефірів. Норматив значення K відповідає значенню максимально можливої похиби арбітражного методу $\Delta\rho_a$ у відповідному діапазоні вимірювань, тобто:

$$K = \Delta\rho_a \quad (7)$$

При перевищенні нормативу оперативного контролю похиби вимірювання повторюють із використанням іншої проби. При повторному перевищенні зазначеного нормативу з'ясовують причини, що приводять до незадовільних результатів контролю, і усувають їх.

10.3.1.2 Періодичність контролю встановлюється самою лабораторією з урахуванням фактичного стану робіт. При зміні партій реактивів, засобів вимірювання проведення оперативного контролю похиби обов'язково.

10.3.2 Контроль похиби з використанням методу розведення проби

10.3.2.1 Зразками для контролю є реальні проби продукції. Відбирають дві пінквоти проби, першу з яких аналізують відповідно до методики. Другу частину розбавляють в R раз, а потім аналізують відповідно до методики. Розведення R повинно бути не меншим ніж 1,5 і повинне вибиратися таким чином, щоб результат аналізу з розведенням не виходив за нижню межу кожного діапазону вимірювання аналізованої речовини з урахуванням похиби вимірювань.

10.3.2.2 Метод оперативного контролю похиби з використанням методу розведення проби полягає в порівнянні результату вимірювання масової концентрації речовини в розведеній в R раз пробі \bar{X}' , помноженим на коефіцієнт розведення – R , і в реальній пробі – \bar{X} , з нормативом оперативного контролю похиби K_R . Точність контролального вимірювання визнають задовільної, якщо:

$$|R \times \bar{X}' - \bar{X}| \leq K_R \quad (8)$$

де K_R – характеристика похиби результатів аналізу, при $P = 0,95$, розрахована для кожного діапазону концентрацій вищих спиртів, альдегідів, ефірів

$$K_R = \Delta_R = \sqrt{R} \times \Delta\rho, \quad (9)$$

$$K_R = \sqrt{2} \times \Delta\rho, \text{ при } R = 2 \quad (10)$$

При перевищенні нормативу оперативного контролю похиби експеримент повторюють із використанням іншої проби. При повторному перевищенні зазначеного нормативу з'ясовують причини, що приводять до незадовільних результатів контролю, і усувають їх.

10.3.2.3 Періодичність контролю встановлюється самою лабораторією з урахуванням фактичного стану робіт. При заміні хроматографічної колонки, засобів вимірювання проведення оперативного контролю похиби обов'язково.

11 ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАНЬ

Результати вимірювань представляють іменованим числом, значення масової концентрації альдегідів виражають у міліграмах на дециметр кубічний, разом з

результатом вимірювань указують кількість одиничних вимірювань, усередненням яких отриманий результат, та прийнятий рівень довірчого інтервалу.

Характеристики похибки виражаютъ числом, що містить не більше двох значимих цифр. Числове значення результату вимірювання повинне закінчуватися цифрою того ж розряду, що й абсолютна похибка. Наприклад ($3,0 \pm 0,3$) мг/дм³.

Результати вимірювань оформляються протоколом. Протокол друкується на білому папері стандарту А4 і повинен зберігатися в лабораторії протягом 2 років.

НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цьому керівному документі використані посилання на такі нормативні документи:

ДСТУ, ГОСТ, НПАОП	Найменування НД	Пункт МВВ
ДСТУ ГОСТ 8.207:2008	ГСИ . Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения	8.2.3
ДСТУ 6040:2008	Продукция виноробства. Правила приемки и методы отбора проб	7.3
ГОСТ 12.2.007.0-75	ССБТ. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности (ССБП). Виды электротехнической. Загальні вимоги безпеки)	5.2
ГОСТ 1770-74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия	3.1.3
ГОСТ 24104-2001	Весы лабораторные. Общие технические условия	3.1.1
ГОСТ 24861-2005	Шприцы инъекционные одноразового применения. Общие технические условия	3.3.1
ГОСТ 25336-82	Посуда и оборудование лабораторное. Типы, основные параметры и размеры	3.1.4
ГОСТ 28498-90	Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний	3.3.3
ГОСТ 29227-91	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования	3.1.2
НПАОП 0.00-1.21-81	Правила технічної експлуатації електроустановок споживачів і правила техніки безпеки при експлуатації електроустановок споживачів	5.2
НПАОП 15.9-1.20-80	Правила техніки безпеки та виробничої санітарії у виноробній промисловості	5.1

ДОДАТКИ

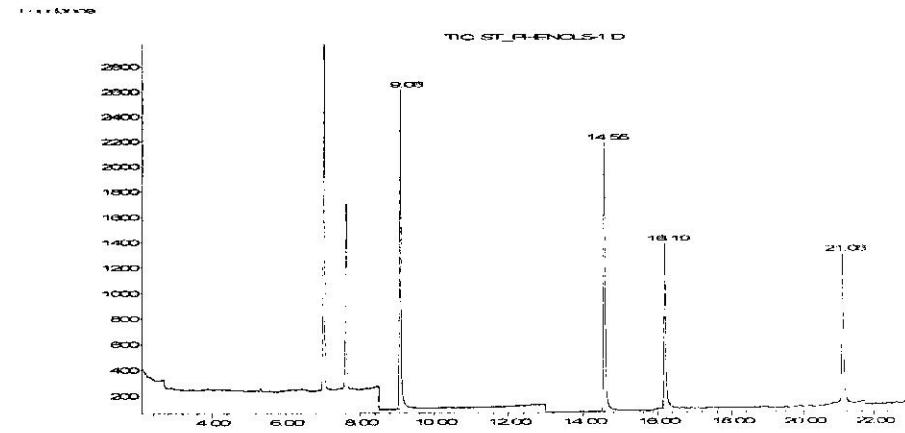
УМОВИ ПРОВЕДЕННЯ АНАЛІЗУ

Методика виконання вимірювань масової концентрації альдегідів була здійснена на хроматографі фірми Agilent Technologies (модель 6890) з мас-спектрометричним детектором 5973, укомплектованим автоматичним дозатором 7683. Для проведення аналізу була використана хроматографічна капілярна колонка DB-1MS розміром 30м x 0,20мм x 0,33 мм.

Умови проведення хроматографічного аналізу:

- програма термостата 100 – 215 °C, 5°C/хв, 215-300 °C, 15°C/хв;
- температура випаровувача (інжектора) 280 °C;
- коефіцієнт поділу потоку 10:1;
- температури: квадруполія – 150 °C, джерело іонів - 230 °C;
- об'ємна витрата потоку газу-носія (гелій) 1 см³/хв; об'єм проби 1 мкл.

Хроматограма градуувального розчину альдегідів 100 мг/дм³ (час виходу піків, хв): ванілін (9,06), бузковий альдегід (14,59), коніфероловий альдегід (16,23), сипаповий альдегід (21,15)



**МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ ВИМІРЮВАНЬ «ВИЗНАЧЕННЯ
ДИБУТИЛФТАЛАТУ У ВИНАХ І ВИНОМАТЕРІАЛАХ МЕТОДОМ
ГАЗОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ (ГХ)»**

КЕРІВНИЙ ДОКУМЕНТ КД 00334830.099-2012

РОЗРОБЛЕНО: Національний інститут винограду і вина «Магарач»
РОЗРОБНИКИ: Н. Арістова, канд. техн. наук; Б. Виноградов; І. Гусєва;

О. Дернова; Т. Жилякова, канд. біол. наук (науковий керівник);
ІО. Ольховой; А. Семенчук; Л. Соловйова, канд. техн. наук

АТЕСТОВАНО: Державним підприємством «Всеукраїнський державний
науково-виробничий центр стандартизації, метрології, сертифікації та захисту
прав споживачів (Укрметртестстандарт) Держспоживстандарту України»

УВЕДЕНО ВПЕРШЕ

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Ця методика виконання вимірювання (МВВ) призначена для визначення
масової концентрації дібутилфталату методом газової хроматографії і
поширюється на вина і виноматеріали.

2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОХИБКИ ВИМІРЮВАННЯ

Вимірювання масової концентрації компонентів здійснюється в діапазоні від
0,01 мг/дм³ до 1 мг/дм³.

Відносна похибка методу δ не більш 10 % при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

3 ЗАСОБИ ВИМІРЮВАННЯ, ДОПОМОЖНІ ПРИСТРОЇ, РЕАКТИВИ, МАТЕРІАЛИ

3.1 Засоби вимірювання

3.1.1 Вага лабораторна першого класу точності (межа зважування від 10 мг до
20 г) - згідно з ГОСТ 24104.

3.1.2 Піпетки градуювальні 4-1-1-1, 4-1-1-5 - згідно з ГОСТ 29227.

3.1.3 Колби мірні 1-100-1 - згідно з ГОСТ 1770.

3.1.4 Склянки хімічні - згідно з ГОСТ 25336.

3.1.5 Газовий хроматограф Agilent Technologies 6890 з мас-спектрометричним
детектором 5973, інжектором з можливістю поділу потоку для роботи з
капілярними колонками - згідно з чинним нормативними документами.

3.1.6 Комп'ютер або інтегратор з програмним забезпеченням.

3.2 Реактиви й матеріали

3.2.1 Газ-носій – гелій, ос. ч. з об’ємною часткою гелію не менше 99,999% -
згідно з чинними нормативними документами.

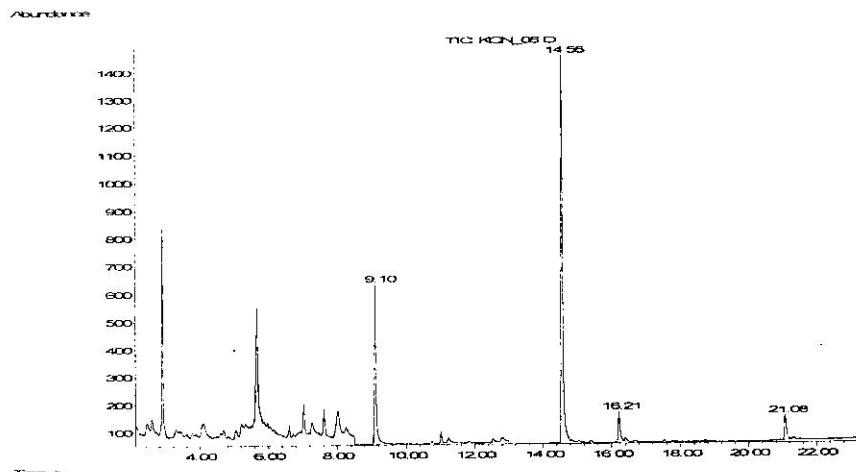
3.2.2 Стандартна градуювальна суміш фталатів Semivolatile Calib Mix Supelco,
кат. № 5-02049, 1000 мг/дм³ - згідно з чинними нормативними документами.

3.2.3 Колонка хроматографічна капілярна DB-1MS 30 м x 0,20 мм x 0,33 мкм.
Дозволено застосування капілярних колонок з технічними характеристиками, що
забезпечують розділення, не гірше наведеного на рисунку 1 (додаток А) – згідно з
чинними нормативними документами.

3.3 Допоміжні пристрої

3.3.1 Мікрошприць місткістю 10 мм³ – згідно з ГОСТ 24861 .

Хроматограма коньяку «Крим колекційний»
вміст альдегідів, мг/дм³: ванілін (2,51), бузковий альдегід (7,97), коніфериловий
альдегід (1,41), синаповий альдегід (1,75)



3.3.2 Віали місткістю 2 см³ з ковпачком з тефлоновою ущільнювальною мембраною – згідно з чинними нормативними документами.

3.3.3 Термометр рідинний з діапазоном вимірювання від 10 °C до 40 °C (похибка не більше 0,2 °C) – згідно з ГОСТ 28498.

Дозволено використовувати апаратуру, матеріали і реактиви з характеристиками не гіршими, ніж зазначені вище.

4 СУТНІСТЬ МЕТОДУ

Метод ґрунтуються на газохроматографічному розділенні компонентів дослідної проби у капілярній колонці і наступному їх детектуванні масспектрометричним детектором у режимі SIM (метод селективного іона) (молек. маса іона дібутилфталата – 149). Тривалість проведення хроматографічного дослідження одного зразка не перевищує 25 хв.

Проба подається в хроматографічну колонку за допомогою дозуючого пристрою (автосамплер Agilent Technology 7683).

5 ВИМОГИ БЕЗПЕКИ

5.1 Під час проведення робіт необхідно керуватися вимогами НПАОП 15.9-1.20.

5.2 При роботі з електроприладами необхідно дотримуватись вимог – згідно з НПАОП 0.00-1.21 і ГОСТ 12.2.007.0.

5.3 Визначення масової концентрації дібутилфталату необхідно проводити в лабораторному приміщенні, яке забезпечено приливно-витяжною вентиляцією, за температури від 15 °C до 25 °C (при відносній вологості повітря на більше ніж 75 %).

6 ВИМОГИ ДО КВАЛІФІКАЦІЇ ПЕРСОНАЛАУ

До роботи допускається хімік з вищою фаховою освітою, який пройшов курс навчання з роботи на газовому хроматографі з мас-спектрометричним детектором.

7 ПІДГОТОВКА ДО ВИКОНАННЯ ВИМІРЮВАННЯ

7.1 Підготовка хроматографа до виконання вимірювання

7.1.1 Підготовку хроматографа до виконання вимірювання здійснюють відповідно до настанов щодо експлуатації хроматографа.

7.1.2 Підготовку хроматографічної колонки до виконання вимірювання здійснюють відповідно до інструкції з експлуатації колонки.

7.2 Підготовка градуювальної характеристики

Градуювальні розчини містять дібутилфталат. Розчинником у градуювальних розчинах є хлористий метилен.

7.2.1 Приготування градуювального розчину із масовою концентрацією дібутилфталату 100 мг/дм³

На аналітичних вагах зважують 10 мг стандартної градуювальної суміші фталатів (згідно 3.2.2), кількісно переносять навішения у мірну колбу місткістю 100 см³ (згідно 3.1.4) і доводять до мітки хлористим метиленом.

7.2.2 Приготування градуювального розчину із масовою концентрацією дібутилфталату 10 мг/дм³

Аліквоту 10 см³ розчину, приготовленого згідно 7.2.1, поміщають у мірну колбу місткістю 100 см³ (згідно 3.1.4) і доводять до мітки хлористим метиленом.

7.2.2 Приготування градуювальних розчинів із масовою концентрацією дібутилфталату 0,1 і 1 мг/дм³

Аліквоти 1 і 10 см³ розчину, приготовленого згідно 7.2.1, поміщають у мірну колбу місткістю 100 см³ (згідно 3.1.4) і доводять до мітки хлористим метиленом.

7.2.3 Строк придатності градуювальних розчинів

Градуювальні розчини зберігають в морозильній камері за температури -20 °C в герметично закритих віалах. Термін зберігання 6 міс.

7.3 Відбирання проби

Відбирання проби вина або виноматеріалу здійснюють згідно з ДСТУ 6040.

7.4 Підготовка проби

7.4.1 Із середньої проби, що надійшла в лабораторію для дослідження, відбирають піллеткою у віалу місткістю 2 см³ пробу об'ємом 1 см³ і щільно покривають ковпачком. Віалу попередньо споліскують досліджуваним зразком. Зразки аналізують прямим вводом в хроматограф.

7.4.2 Для проведення контролю відтворюваності пробу, що надійшла у лабораторію для дослідження, ділять на дві рівні частини і з кожної частини готують пробу відповідно до 7.4.1.

8 ВИКОНАННЯ ВИМІРЮВАННЯ

8.1 Умови проведення газохроматографічного аналізу

Хроматографічний аналіз проб і градуювальних розчинів здійснюють в умовах, наведених в додатку.

Дозволено проведення дослідження в інших умовах хроматографування, що забезпечують розділення компонентів, не гірше наведеного на рис. (додаток).

Правильність вибору параметрів хроматографічної колонки і температурної програми перевіряють, вводячи в інжектор хроматографа контрольний зразок для перевірки хроматографічного розділення піків. Цей контрольний зразок повинен включати до свого складу дібутилфталат.

8.2 Проведення вимірювання для побудови градуювальної характеристики

8.2.1 Градуювальні розчини дібутилфталату витримують до введення в хроматограф за температури (22 ± 2) °C в кімнаті.

8.2.2 Прилад градуюють за градуювальними розчинами дібутилфталату методом абсолютноого градуювання, застосовуючи два градуювальник розчина з масовою концентрацією дібутилфталату, що перекриває діапазон вимірюваних концентрацій. Масова концентрація дібутилфталату у градуювальному розчині новинна бути близькою до вмісту компонентів у дослідній пробі.

8.2.3 Для будування градуювальної залежності застосовують метод найменших квадратів та засоби обчислювальної техніки (комп'ютери, електронні таблиці, відповідні програми для обробки та візуалізації даних).

Записують хроматограми кожного градуювального розчину. Реєструють час утримування і площину (висоту) піку дібутилфталату. Вимірювання кожного рівня концентрацій повторюють. Перевіряють, використовуючи комп'ютерні програми або вираховуючи, згідно з ДСТУ ГОСТ 8.207, значення СКВ (середній квадратичний відхилення) площин (висоти) піку дібутилфталату. Якщо результати двох паралельних досліджень не співпадають (СКВ більше 8 %), проводять третє введення зразка. Якщо результати співпадають, то градуювання завершено. Якщо результати нездовільні, аналізують причини, що привели до цього і усувають.

Градуювання хроматографа виконують за контрольним зразком так часто, як це дозволяє критерій контролю якості – відносна різниця градуювальних коефіцієнтів для поточного та попереднього дослідження, яка не повинна перевищувати 10 %. В якості контрольного зразка використовують стандартну градуювальну суміш.

8.3 Визначення масової концентрації дібутилфталату у пробах

До введення в хроматограф пробу витримують за температури $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ в кімнаті не менше 30 хв.

У винашивач (інжектор) мікрошприцом за допомогою автосемплера вводять 1 mm^3 зразка і проводять хроматографічне розділення суміші в умовах, наведених у 8.1. Реєструють пік, що відповідає дібутилфталату градуювального розчину. Проводять два паралельних дослідження зразка. Оперативний контроль збіжності здійснюють згідно з 10.1. У разі перевищення нормативу оперативного контролю збіжності дослідження повторюють.

8.4 Контроль розподільної здатності колонки

Вибрані умови хроматографування (згідно 8.1) повинні забезпечувати такий ступінь повноти розділення піків, щоб відношення різниці між висотою меншого із двох піків і висотою мінімуму між піками, вимірюваними від нульової лінії, до висоти меншого із двох піків, перевищувало 0,5.

9 ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАННЯ

Результати вимірювань обробляють використовуючи програмне забезпечення персонального комп'ютера, який входить до складу комплекту хроматографа, відповідно до інструкції з експлуатації.

Ідентифікацію піків проводять за часом утримання стандартних речовин.

За результат вимірювання беруть середнє арифметичне значення двох паралельних визначень, допустима різниця між якими не повинна перевищувати норматив оперативного контролю збіжності d_n , значення якого наведено в таблиці, та обчислене з такою кількістю значимих цифр, щоб остання цифра результату була першою значимою цифрою границі абсолютної похибки.

Результати вимірювань вмісту дібутилфталату виражают в міліграмах на дециметр кубічний проби.

Результат (ρ) визначення вмісту дібутилфталату в пробі вина і виноматеріалу представляють у вигляді:

$$(\rho \pm \Delta_\rho) \text{ mg/dm}^3, P = 0,95, \quad (1)$$

де ρ — середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень масової концентрації дібутилфталату, mg/dm^3 ;

Δ_ρ — абсолютна похибка вимірювання вмісту компоненту: $\Delta_\rho = 0,018 * \rho$, де δ — довірчі границі відносної похибки вимірювання вмісту відповідного компоненту, % (таблиця 1).

Таблиця 1

Похибка вимірювань і нормативи контролю

Компонент	Діапазон вимірювання	Довірчі границі відносної похибки вимірювань, $\pm 0,05 - 0,08$	Збіжність, $d_n, n=2, P=0,95, \%$	Відтворюваність, $D_n, n=2, P=0,95, \%$
Масова концентрація дібутилфталату, mg/dm^3	Від 0,1 до 1,0 вкл.	± 10	10	15

10 КОНТРОЛЬ ПОХИБКИ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАННЯ

10.1 Оперативний контроль збіжності

Оперативний контроль збіжності проводять після одержання кожного результату вимірювання, який є середнім арифметичним двох паралельних вимірювань. Оперативний контроль збіжності здійснюють шляхом порівняння розбіжності результатів двох паралельних вимірювань (ρ_1 і ρ_2) з нормативом оперативного контролю збіжності (d):

Збіжність результатів визнають задовільною, якщо

$$|\rho_1 - \rho_2| < d, \quad (2)$$

$$d = Q(P, n) \times \sigma_{\rho}(\bar{\Delta}) \quad (3)$$

де $Q(P, n) = 2,77$ при $n = 2, P = 0,95$.

$\sigma_{\rho}(\bar{\Delta})$ — показник збіжності (характеристика складової похибки результатів аналізу, розрахована для кожного діапазону концентрацій вищих спиртів, альдегідів, ефірів).

При перевищенні нормативу оперативного контролю збіжності вимірювання повторюють. При повторному перевищенні зазначеного нормативу з'ясовують причини, що приводять до незадовільних результатів контролю, і усувають їх. Серед основних причин можна виділити наступні: недостатній ступінь дегазації елюентів через несправність вакуумного дегазатора, зношування або забруднення деталей інжектора, сильні коливання температури в лабораторному приміщенні.

10.2 Оперативний контроль відтворюваності

10.2.1 Зразками для контролю є проби продукції. Пробу аналізують за кишевикладеною методикою визначення масової концентрації вищих спиртів, альдегідів, ефірів у двох різних лабораторіях або в одній лабораторії, але в різних умовах (різними операторами, з використанням різних одиниць засобів вимірювання, різних хроматографічних колонок, реактивів). Оперативний контроль відтворюваності проводять шляхом порівняння розбіжності результатів двох вимірювань (ρ_1 і ρ_2) з нормативом оперативного контролю відтворюваності (D):

Відтворюваність результатів вимірювань визнають задовільною, якщо

$$|\rho_1 - \rho_2| \leq D \quad (4)$$

$$D = Q(P, m) \times \sigma_{\rho}(\bar{\Delta}) \quad (5)$$

де $Q(P, m) = 2,77$ при $m = 2, P = 0,95$.

$\sigma_{\rho}(\bar{\Delta})$ — показник відтворюваності (характеристика випадкової похибки результатів аналізу, розрахована для кожного діапазону концентрацій вищих спиртів, альдегідів, ефірів).

При перевищенні нормативу оперативного контролю відтворюваності вимірювання повторюють. При повторному перевищенні зазначеного нормативу з'ясовують причини, що приводять до незадовільних результатів контролю, і усувають їх.

10.2.2 Періодичність контролю відтворюваності встановлюється самою лабораторією з урахуванням фактичного стану робіт.

10.3 Контроль похибки результатів вимірювань

10.3.1 Контроль похибки результатів вимірювань з використанням арбітражного метода

10.3.1.1 Зразками для контролю похибки є зразки з визначеною масовою концентрацією метанолу за допомогою арбітражного методу.

Контроль похибки вимірювань з використанням арбітражного методу здійснюють порівнянням результату контрольної процедури, що дорівнює різниці між результатом контрольного вимірювання масової концентрації альдегідів в зразку для контролю \bar{X} і значенням масової концентрації вищих спиртів, альдегідів, ефірів в зразку для контролю визначеного за допомогою арбітражного методу C , у відсотках від середньоарифметичних значень (\bar{X} та C), з нормативом оперативного контролю похибки K .

Точність контрольного вимірювання визнають задовільною, якщо:

$$|\bar{X} - C| \leq K, \quad (6)$$

де K – характеристика похибки результатів аналізу, при $P = 0,95$, розрахована для кожного діапазону концентрацій вищих спиртів, альдегідів, естерів. Норматив значення K відповідає значенню максимально можливої похибки арбітражного методу $\Delta\rho_a$ у відповідному діапазоні вимірювань, тобто

$$K = \Delta\rho_a \quad (7)$$

При перевищенні нормативу оперативного контролю похибки вимірювання повторюють із використанням іншої проби. При повторному перевищенні зазначеного нормативу з'ясовують причини, що приводять до незадовільних результатів контролю, і усувають їх.

10.3.1.2 Періодичність контролю встановлюється самою лабораторією з урахуванням фактичного стану робіт. При зміні партії реактивів, засобів вимірювання проведення оперативного контролю похибки обов'язково.

10.3.2 Контроль похибки з використанням методу розведення проби

10.3.2.1 Зразками для контролю є реальні проби продукції. Відбирають дві аліквоти проби, першу з яких аналізують відповідно до методики. Другу частину розбавляють в R раз, а потім аналізують відповідно до методики. Розведення R повинно бути не меншим ніж 1,5 і повинне вибиратися таким чином, щоб результат аналізу з розведенням не виходив за нижню межу кожного діапазону вимірювання аналізованої речовини з урахуванням похибки вимірювань.

10.3.2.2 Метод оперативного контролю похибки з використанням методу розведення проби полягає в порівнянні результату вимірювання масової концентрації речовини в розведеній в R раз пробі \bar{X}' , помноженим на коефіцієнт розведення R , і в реальній пробі \bar{X} , з нормативом оперативного контролю похибки K_r . Точність контрольного вимірювання визнають задовільною, якщо:

$$|R \times \bar{X}' - \bar{X}| \leq K_r \quad (8)$$

де K_r – характеристика похибки результатів аналізу, при $P = 0,95$, розрахована для кожного для діапазону концентрацій вищих спиртів, альдегідів, ефірів

$$K_r = \Delta_r = \sqrt{R \times \Delta\rho}, \quad (9)$$

$$K_r = \sqrt{2} \times \Delta\rho, \text{ при } R = 2 \quad (10)$$

При перевищенні нормативу оперативного контролю похибки експеримент повторюють із використанням іншої проби. При повторному перевищенні зазначеного нормативу з'ясовують причини, що приводять до незадовільних результатів контролю, і усувають їх.

10.3.2.3 Періодичність контролю встановлюється самою лабораторією з урахуванням фактичного стану робіт. При заміні хроматографічної колонки, засобів вимірювання проведення оперативного контролю похибки обов'язково.

11 ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАНЬ

Результати вимірювань представляють іменованим числом, значення масової концентрації вищих спиртів, альдегідів, ефірів виражають у міліграмах на ліпциметр кубічний, разом з результатом вимірювань указують кількість однічних вимірювань, усередненням яких отриманий результат, та прийнятий рівень довірчого інтервалу.

Характеристики похибки виражають числом, що містить не більше двох інших цифр. Числове значення результату вимірювання повинне закінчуватися цифрою того ж розряду, що й абсолютна похибка. Наприклад $(3 \pm 0,4) \text{ mg/dm}^3$.

Результати вимірювань оформляються протоколом. Протокол друкується на білому папері стандарту А4 і повинен зберігатися в лабораторії протягом 2 років.

НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цьому керівному документі використані посилання на такі нормативні документи:

ДСТУ, ГОСТ, НПАОП	Найменування НД	Пункт МВВ
ДСТУ ГОСТ 8.207:2008	ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения	8.2.3
ДСТУ 6040:2008	Продукция виноробна. Правила приймання та методи відбирання проб	7.3
ГОСТ 12.2.007.0-75	ССБТ. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности	5.2
ГОСТ 1770-74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензуры, колбы, пробирки. Общие технические условия	3.1.3
ГОСТ 24104-2001	Весы лабораторные. Общие технические условия	3.1.1
ГОСТ 24861-2005	Шприцы инъекционные одноразового применения. Общие технические условия	3.3.1
ГОСТ 25336-82	Посуда и оборудование лабораторное. Типы, основные параметры и размеры	3.1.4
ГОСТ 28498-90	Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний	3.3.3
ГОСТ 29.027.91	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования	3.1.2
НПАОП 0.00.1-21.81	Правила технічної експлуатації електроустановок споживачів	5.2
НПАОП 15.9-1.20-80	Правила техніки безпеки та виробничої санітарії у виноробній промисловості	5.1

ДОДАТКИ

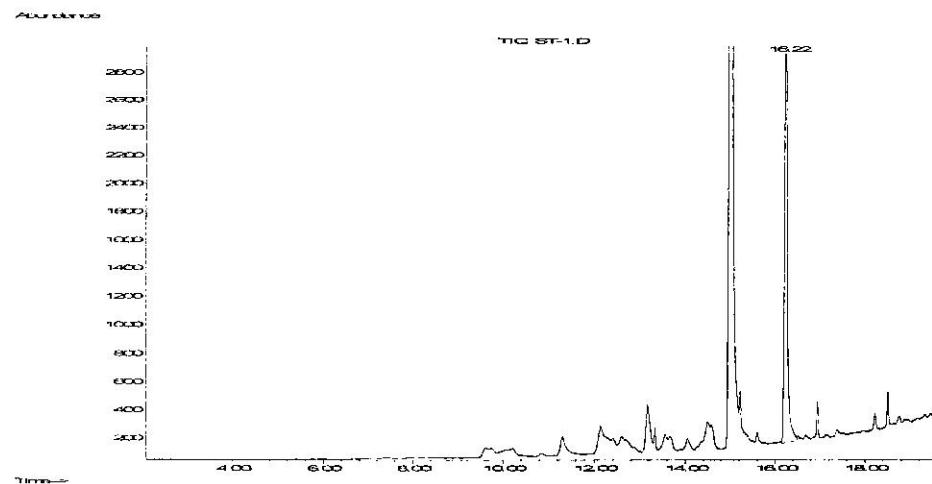
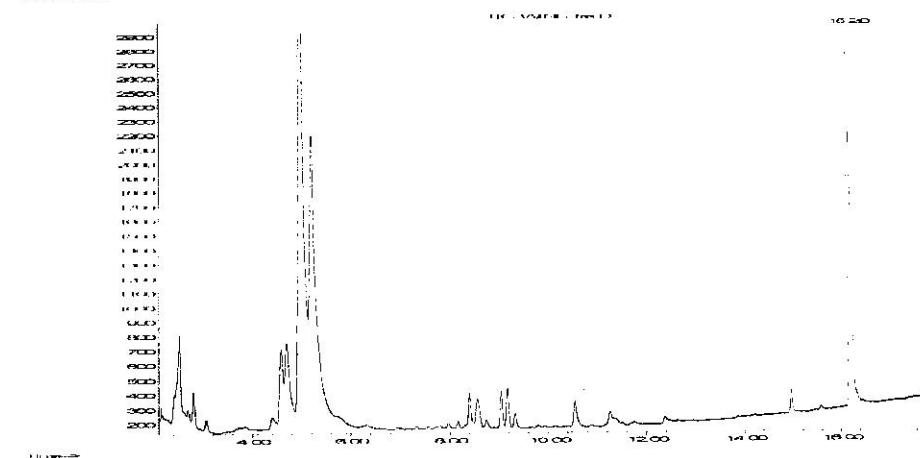
УМОВИ ПРОВЕДЕННЯ АНАЛІЗУ

Методика виконання вимірювань концентрації альдегідів була здійснена на хроматографі фірми Agilent Technologies (модель 6890) з мас-спектрометричним детектором 5973, укомплектованім автоматичним дозатором 7683. Для проведення аналізу була використана хроматографічна капілярна колонка DB-1MS розмірами 30м x 0,20 мкм x 0,33 мм.

Умови проведення хроматографічного аналізу:

- програма термостата 100 – 215 °C, 5°C/хв, 215-300 °C, 15°C/хв;
- температура випаровувача (інжектора) 280 °C;
- коефіцієнт поділу потоку 10:1;
- температура: квадруполя – 150 °C, джерела іонів – 230 °C;
- об'ємна витрата потоку газу-носія (гелій) 1 см³/хв;
- об'єм проби 1 мкл.

Хроматограма градуювального розчину дібутилфталату 0,1 мг/дм³ (час виходу піка дібутилфталату 16,2 хв).

Хроматограмма білого столового виноматеріалу з концентрацією дібутилфталату 0,1 мг/дм³

ПЕРЕЙМЕНУВАННЯ ВИНОПРОДУКЦІЇ ВІДПОВІДНО ДО ВИМОГ ЄВРОПЕЙСЬКОГО СОЮЗУ

ПРОПОЗИЦІЇ щодо ОРГАНІЗАЦІЙНИХ ЗАХОДІВ, ПОВ'ЯЗАНИХ З ПЕРЕЙМЕНУВАННЯМ ВИНОРОБНОЇ ПРОДУКЦІЇ УКРАЇНСЬКОГО ВИРОБНИЦТВА, ЯКА МІСТИТЬ ГЕОГРАФІЧНІ НАЗВИ ІНШИХ КРАЇН

РОЗРОБЛЕНО: Національний інститут винограду і вина «Магарач»
РОЗРОБНИК: І. Матчина, д-р. економ. наук

Захист географічних зазначень є одним з головних напрямків зовнішньоекономічної політики Європейського Союзу. За минулі роки CIVC вдалося заборонити слово *champagne* в ЄС, Південній Африці, Австралії, Чилі, Канаді в обмін на доступ ринку ЄС.

Україна експортує шампанське в європейські країни під назвою «Sekt», тому юридичних розбіжностей з цими країнами з приводу порушення прав інтелектуальної власності не виникає. Щодо коньяку – в європейські країни його не вивозять взагалі, відповідно немає ніяких суперечок. Тому претензії асоціації виноробів Франції розповсюджуються фактично на продукцію, що поступає в основному на внутрішній ринок.

У переговорному процесі «Україна – ЄС» Україна поступилася назвами виноробної продукції вітчизняного виробництва, що містять географічні зазначення інших країн. За умовами угоди про вільну торгівлю з Європейським Союзом:

- українським виноробам доведеться припинити використовувати такі назви виноробної продукції, як «шампанське», «коньяк», «мадера», «херес» та інші.
- кагор (як церковне вино) – це єдина назва, яку удалось відстояти зі всього списку географічних найменувань під час переговорів про створення зони вільної торгівлі з ЄС:
- встановлено 10-річний перехідний період. Протягом 10 років можна використовувати звичні найменування.
- є пакетна домовленість про надання технічної допомоги з боку ЄС в адаптації географічних зазначенень.
- Угода повинна набрати чинності з 2013 року.

Корпорація «Укрвинпром» продовжує відстоювати позицію щодо збереження географічних назв інших країн у назвах вітчизняної продукції.

У разі відмови домагань України в особі «Укрвинпром» на збереження назв «Шампанське України», «Коньяк України» та інших виникає проблема адаптації найменувань українських вин до законодавства СОТ.

Внутрішній ринок України є визначальний для вітчизняного виробника. У 2011 р. частка продукції вітчизняного виробництва, що поступає на внутрішній ринок, склала по вину – 83,1, шампанському – 91,7, коньяку – 97,7 %. У об'ємах

виробництва вин, виготовлених під якимось наименуванням їх діоксидом вуглецю продукція з найменуванням «Шампанське України» займає 70 %. У об'ємах виробництва спиртових напоїв за коньячною технологією найменуванням «Коньяк України» складає 100 %. У обсягах виробництва таких вин вина з найменуванням «портвейн», «херес», «мадера» та інші географічні вказівки, що є в назві, складають близько 50 %.

Зміна назв широко відомою на внутрішньому ринку такої продукції, як «шампанське», «портвейн», «херес», «мадера» та інші, а також «коньяк» в значній мірі торкнеться всіх вітчизняних виноробних підприємств.

На внутрішньому ринку України у 2011 р. частка продукції вітчизняного виробництва, що продано населенню, склала по вину 75,4, шампанському – 88,1, коньяку – 83 %. Переименування такої продукції, як «шампанське», «портвейн», «херес», «мадера» та інші, а також «коньяк» торкнеться великої частини споживачів.

Порядок змін назв виноробної продукції українського виробництва, які містять географічні вказівки інших країн, що сприятиме позиціюванню продуктів під новою назвою, розтягненю втрат по переходу в часі і мінімізації їх, передбачає:

- зміну назв по закінченню 10 річного строку;
- роботу зі зміною назв поступово впродовж 10 річного строку;
- проведення роботи зі зміною назв послідовно по видах продукції, починаючи з продукції, яка займає найменшу частку у виробництві;
- зміну назв одночасно для усіх виробників;
- єдину нову назву по кожному виду продукції для усіх виробників.

Досвід інших країн показує, що:
нова назва типу виноробної продукції має єдину назву: шампанське у Іспанії – *cava*, в Італії – *sprumante*, в Південній Африці – *cap classique*, коньяк у Молдові – *davini*.

- тривалість переходу на іншу назву 3-5 років;
- послідовність переходу – аналогічно шампанському та коньяку;
- складення графіку переходу;
- обговорення нових назв та дати переходу з виробниками галузі;
- механізм переходу.

Наприклад, по шампанському. У імплектаційний період виробники повинні сформувати уявлення у споживача про те, що назва «шампанське» ідентична назві «Новий Світ», «Столичне», «Золота Балка», «Французький бульвар» і т.д. З моменту підписання Угоди або дати, визначеній нею, в галузі повинні початися лій події зміни найменування. Робиться це у декілька етапів. Умовно період адаптації 3 роки.

1. Форма пляшки вже асоціюється у споживача з найменуванням «шампанське», тобто форму пляшки потрібно зберегти.
2. Визначається етикетка, її колір. Це все мінятися вже не буде.
3. У перший, другий і третій рік зміст етикетки може виглядати так:

**Шампанське України
Харківський завод шампанських вин
напівсухе**

**Шампанське України
ХАРКІВСЬКЕ
напівсухе**

**Ігристе
ХАРКІВСЬКЕ
напівсухе**

**або
ХАРКІВСЬКЕ
ігристе напівсухе**

4. Із зворотного боку пляшки на контретикетці можна вказати, що це вино – типажне біле ігристе вино, виготовлене за шампанською технологією шляхом насичення його двооксидом вуглецю ендогенного походження при вторинному бродінні шампанських виноматеріалів з використанням сахарози в герметично закритих ємкостях міцністю не нижче 10,5 % об'ємних одиниць.

Супроводження переходу на нові назви широкою пояснювальною роботою з населенням України через засоби масової інформації.

Потрібно використати досвід виробників шампанського и коньяку, які вже просунулися по шляху зміни назв:

- у шампанського є слова, що замінять цю назву – ігристе, Sekt;
- у шампанського і коньяку є форма пляшки, що асоціюється у споживача зі змістом продукту;
- у виробників цих видів виноробної продукції є розкручені бренди: «Новий Світ», «Столичне», «Золота Балка», «Коктебель», «Таврія», «Гринвіч» та інші;
- більшість торгових марок: «Новий Світ», «Золота Балка», «Артемівське», «Коктебель», «Таврія» містить географічні зазначення;
- виробники шампанського і коньяку послідовно зміщують акценти у етикетці з назви виду продукції «Шампанське», «Коньяк» на торгову марку «Новий Світ», «Столичне», «Золота Балка», «Коктебель», «Таврія», «Гринвіч» та інші.

Позитивним щодо переходу до нових назв таких вин є зміст географічних зазначень у більшості торгових марок: «Масандра», «Інкерман», «Шабо», «Коктебель» та інші, що відповідає ідеї географічних зазначень, яка полягає в спільному просуванні виробниками продукту і місцевості, звідки він походить.

Зміну назв потрібно розглядати не тільки у площині переходу на нові назви. Необхідно використати можливість просування української виноробної продукції на ринки ЄС відповідно проекту «Просування українських спиртних напоїв на ринок Євросоюзу», який передбачає забезпечення тривалої життєздатності

української промисловості спиртних напоїв як на національному, так і на міжнародному ринках на основі:

- підвищення конкурентоспроможності української промисловості спиртних напоїв піряхом – звіднення якості продукції і підвищення ефективності виробництва;

визначення специфічних ринків в Європейському Союзі для відібраних спиртних напоїв;

злоєдання панонавального оточення, що забезпечує безперервний розвиток сектору;

реклами зміжу української промисловості спиртних напоїв на світовій арені для інформованості споживачів та формуванні споживчого вибору.

Доволіно використати досвід НВАО «Масандра» щодо експорту на ринки ЄС, який свідчить що:

– не можна в назві продукції використовувати географічні зазначення інших країн;

– потрібно обов'язкове отримання спеціального сертифікату VI-1, який видається акредитованою Центральною лабораторією виноробної промисловості у місті Київ після проведення аналізу зразків готової продукції підприємства виробника;

– необхідне спеціальне зовнішнє оформлення пляшки (етикует і контретикует з маркіровкою відповідно до вимог країни-покупця) і упаковки, погоджене із зарубіжним партнером;

– необхідно випускати якісні напої, співробітничати з професіоналами виноторгової справи, постійно підвищувати довіру покупця до свого продукту.

Одним із напрямів, пов'язаних з підвищенням якості та конкурентоспроможності, є виробництво вин з контролюваним найменуванням місця походження.