

УДК 663.25

UDC 663.25

DOI 10.30679/2219-5335-2019-4-58-137-145

DOI 10.30679/2219-5335-2019-4-58-137-145

## **О КАЧЕСТВЕ НАТУРАЛЬНЫХ КОРКОВЫХ ПРОБОК**

## **OF THE QUALITY OF NATURAL CORKS**

Чемисова Лариса Эдуардовна  
канд. техн. наук  
старший научный сотрудник  
НЦ «Виноделие»

Chemisova Larisa Eduardovna  
Cand. Tech. Sci  
Senior Research Associate  
of SC «Wine-making»

Агеева Наталья Михайловна  
д-р техн. наук, профессор  
главный научный сотрудник  
НЦ «Виноделие»

Ageyeva Natalya Mikhaylovna  
Dr. Sci. Tech., Professor  
Chief Research Associate  
of SC «Wine-making»

*Федеральное государственное  
бюджетное научное учреждение  
«Северо-Кавказский федеральный  
научный центр садоводства,  
виноградарства, виноделия»,  
Краснодар, Россия*

*Federal State  
Budget Scientific Institution  
«North Caucasian Federal  
Scientific Center of Horticulture,  
Viticulture, Wine-making»,  
Krasnodar, Russia*

К качеству упаковки и укупорочным средствам предъявляются серьёзные требования вследствие того, что они непосредственно контактируют с пищевой продукцией. Проведённые исследования показали, что зачастую натуральная корковая пробка, используемая винодельческими предприятиями, по ряду показателей не отвечает требованиям как законодательных, так и нормативных документов. Установлено, что концентрация микроорганизмов, преимущественно плесневых грибов, в корковой пробке, превышает допустимые значения. Это приводит к развитию микроорганизмов внутри пробки, диффузии образовавшихся веществ и соответственно к снижению качества вина, укупоренного такими пробками, а к также нарушению его органолептических показателей и товарного вида. Показано, что уже на стадии пробоподготовки в водно-спиртовой экстракт переходит большое количество мутящих компонентов, которые впоследствии образуют осадки.

The quality of packaging and closures are subject to serious requirements due to the fact that they are in direct contact with food products. Study carried out have shown that the natural cork used often by wine-making enterprises does not meet the requirements of both legislative and regulatory documents for a number of indicators. It has been established that the concentration of microorganisms, mainly mold fungi, in the cork exceeds the allowable values. This leads to the development of microorganisms inside the cork, the diffusion of the formed substances and, accordingly, a decrease in the quality of the wine corked by such corks, as well as a violation of its organoleptic characteristics and presentation. It was shown that already at the stage of sample preparation, a large number of turbid components, which subsequently form precipitates. The cork extracts revealed the presence of various

В экстрактах из корковой пробки выявлено наличие различных микроорганизмов, в том числе плёнчатых дрожжей и плесеней. Их развитие в корковой пробке приводит к образованию и диффузии в вино потенциально опасных соединений, в том числе охрасина, обладающего антикоагуляционной способностью и тератогенной активностью. Выявлен ряд веществ синтетического происхождения, не характерных «корковой природе», а именно: декалин, ацетофенон, 4-метилацетофенон, 1-метилнафталин, 1,3-бензотиазол, 2,5-фурандикарбоальдегид, 2-метоксифенол, триацетин, 2-феноксиэтанол, нафталин, 2-(2-бутоксизэтокси) этилацетат, этилцитрат, 2,3-диметилмалеиновый ангидрид, 1Н-пиррол-2-карбоксальдегид, пропиленгликоль тример, диметилглутарат, охрасин, 9-метилдекалин (в транс- и цис- формах) и декалин также в транс- и цис- формах. В результате более детального анализа данных веществ было установлено, что многие из них являются потенциально опасными для потребителей.

*Ключевые слова:* НАТУРАЛЬНАЯ КОРКОВАЯ ПРОБКА, МИКРОБИОЛОГИЯ, ЛЕТУЧИЕ ВЕЩЕСТВА, ДЕРИВАТ КУМАРИНА, КАЧЕСТВО И БЕЗОПАСНОСТЬ ВИНА

microorganisms, including membranous yeasts and molds. Their development in the cork leads to the formation and diffusion of potentially hazardous compounds into wine, including ochracin, which has anticoagulant capacity and teratogenic activity. A number of substances of synthetic origin, not characteristic of the «cork», namely, decalin, acetophenone, 4-methylacetophenone, 1-methylnaphthalene, 1,3-benzothiazole, 2,5-furandicarboldehyde, 2-methoxyphenol, triacetin, 2-phenoxyethanol, naphthalene, 2- (2-butoxyethoxy) ethyl acetate, ethyl citrate, 2,3-dimethyl maleic anhydride, 1H-pyrrol-2-carboxaldehyde, propylene glycol trimer, dimethyl glutarate, ochracin, 9-methyldecalin (in trans and cis-forms) and decalin is also in trans and cis forms. As a result of a more detailed analysis of these substances, it was found that many of them are potentially hazardous substances for consumers.

*Key words:* NATURAL CORKS, MICROBIOLOGY, VOLATILE SUBSTANCES, CUMARINE DERIVATE, QUALITY AND SAFETY OF WINE

**Введение.** При изготовлении напитков неотъемлемыми составляющим являются упаковка и укупорочные средства, без которых немислима готовая винодельческая продукция. Вследствие того, что вино непосредственно контактирует с упаковкой и укупорочными средствами, к их качеству и безопасности предъявляются серьезные требования.

На сегодняшний день производители винодельческой продукции используют различные типы потребительской упаковки и пробок. Конечно, зарекомендовавшие себя на алкогольном рынке заводы-изготовители стараются использовать для розлива своей продукции стеклянную бутылку и, по

возможности, пробку, изготовленную из пробкового дерева. Но, учитывая тот факт, что пробковый дуб, преимущественно, произрастает в Португалии, производство такой пробки сосредоточено в границах этой страны, то есть вся корковая пробка, используемая в России, является ввозимой. Условия транспортирования и хранения таких пробок, как правило, бывают нарушены, из-за чего происходит снижение или даже потеря их качества. Винодельческим предприятиям юга России очень часто приходится сталкиваться с проблемой некачественной корковой пробки. Укупоривание бутылок с готовой продукцией такими пробками приводит к забраковке вин вследствие нарушения их качества, розливостойкости и даже безопасности [1-3].

В рамках данной проблемы были проведены испытания образцов натуральных корковых пробок, представленных винодельческими предприятиями, в целях оценки их микробиологического состояния, а также идентификации трихлоранизола и других летучих веществ, не характерных для корковых пробок.

***Объекты и методы исследований.*** Объектами исследований были натуральные корковые пробки различных сортов (1 FIRST, SUPER и др.) производства Португалия.

Микробиологические исследования осуществляли по ГОСТ ISO 10718-2018 «Пробки корковые. Подсчёт колониеобразующих единиц дрожжей, плесени и бактерий, способных как к экстрагированию, так и к росту в спиртовой среде, для определения характеристик пробок с низким содержанием микроорганизмов», с учётом требований ГОСТ ISO 7218-2015 «Микробиология пищевых продуктов и кормов для животных. Общие требования и рекомендации по микробиологическим исследованиям».

Исследование ароматических компонентов корковых пробок производили путем анализа водно-спиртового экстракта представленных образцов

пробок, подготовленных в соответствии с ТР ТС 005/2011 Технический регламент Таможенного союза «О безопасности упаковки», методом хромато-масс-спектрометрии.

**Обсуждение результатов.** Уже на стадии пробоподготовки образцов натуральных корковых пробок были заметны дефекты внешнего вида исследуемых образцов. Пробки имели глубокие трещины по всей поверхности, большое количество червоточин, также было отмечено наличие сухой прожилки. Причем эти дефекты имели незначительные различия в зависимости от сорта исследуемых пробок.

На рис. 1 (а) и (б) представлены фотографии водно-спиртовых экстрактов. Из этих рисунков видно, что растворы, образовавшиеся при водно-этанольной экстракции корковых пробок, были мутные, имели янтарную окраску (вместо соломенной) и содержали большое количество хлопьевидных и пластинчатых включений. Органолептический анализ экстрактов показал наличие посторонних синтетических оттенков во вкусе и аромате, идентичных, на наш взгляд, компонентам клеящего вещества.

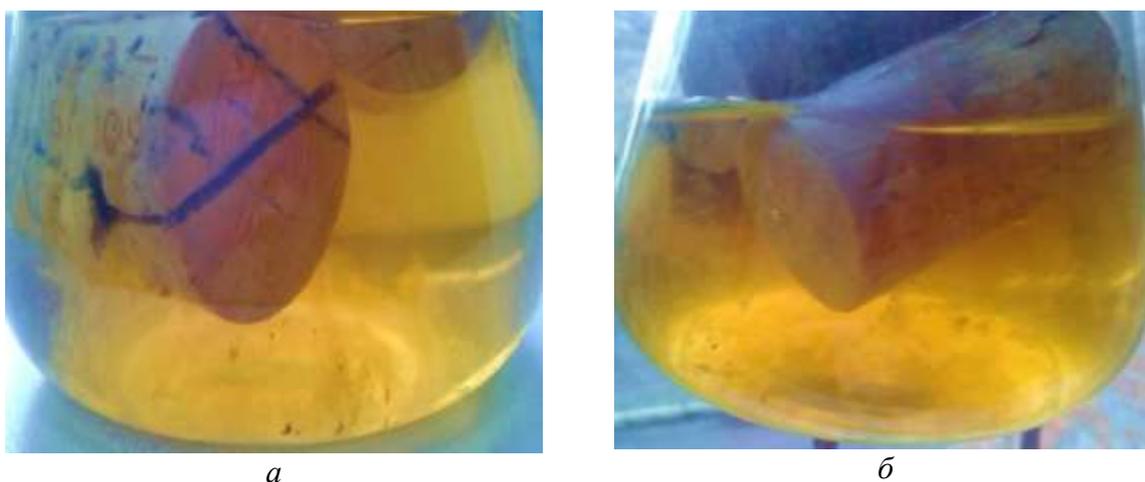
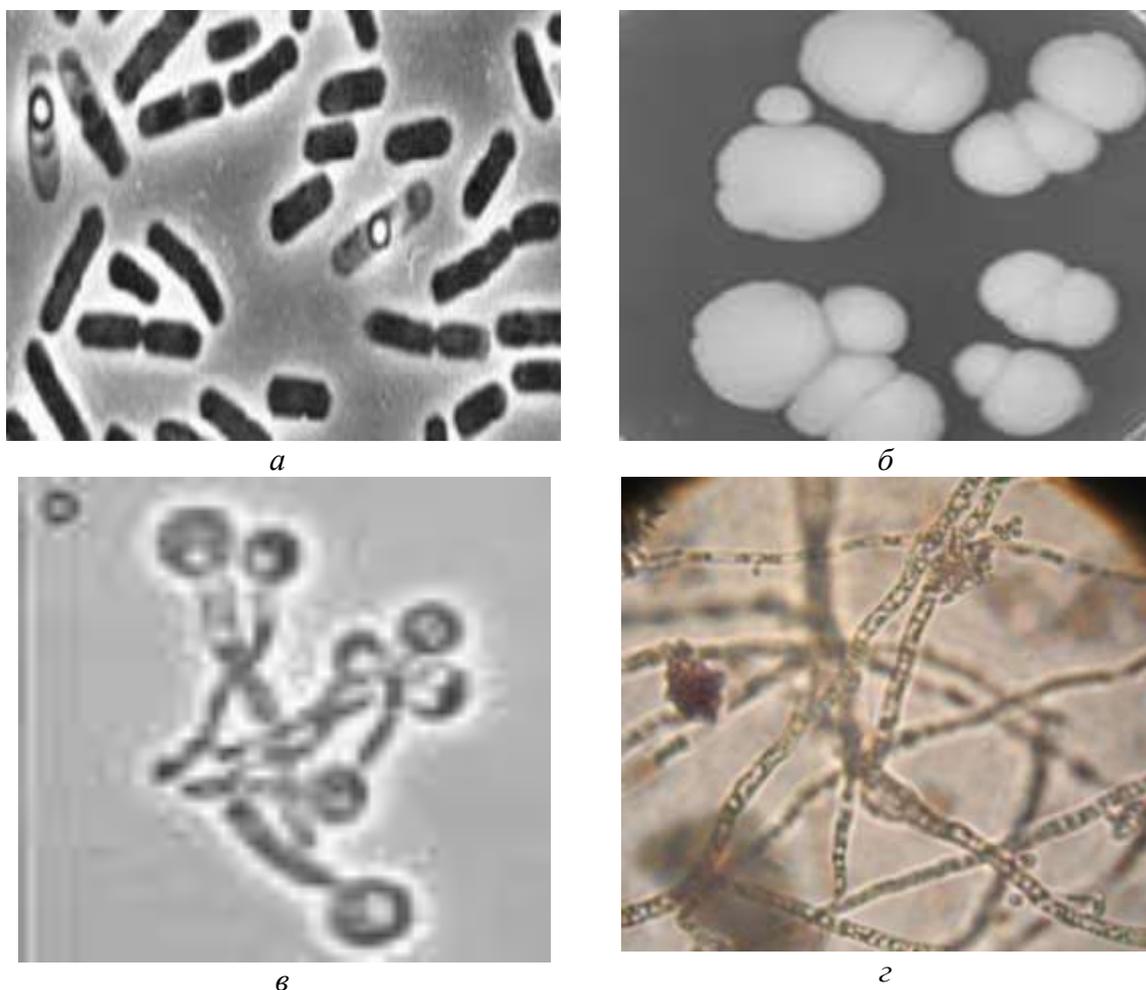


Рис.1. Внешний вид водно-спиртовых экстрактов корковых пробок

На рис. 2 (а, б, в, г) представлена микроскопическая картина выделенных микроорганизмов: это, преимущественно, плесневые грибы. Посев на

твёрдую питательную среду показал рост колоний плесневых грибов, количество которых составило более 10 КОЕ на одну пробку.



1 – микроскопическая картина; 2 – колонии плёнчатых дрожжей; 3 и 4 конидии плесени

Рис. 2. Микроорганизмы, выделенные из экстрактов корковых пробок

Представленные материалы микробиологических исследований свидетельствуют о несоответствии образцов пробок требованиям ГОСТ 5541-2002 «Средства укупорочные корковые. Общие технические условия», где установлено предельное значение – не более 4 КОЕ на одну пробку. С учетом требований ГОСТ ISO 10718-2018, данные образцы не могут считаться пробками с низким содержанием микроорганизмов, так как данный показатель составил значение более 10 КОЕ дрожжей и плесеней на

одну пробку. Результаты оценки внешнего вида опытных образцов однозначно относят к некачественной корковой пробке, не отвечающей условиям ГОСТ 5541-2002, п. 5.1.2.

В результате хромато-масс-спектрометрических исследований в составе водно-спиртовых смывов образцов корковых пробок были идентифицированы такие компоненты, как этилпропаноат, пропилацетат, фурфурол, ванилин, сквален и др., характерные для корковых пробок [4-7]. Кроме них выявлен ряд веществ синтетического происхождения, не характерных «корковой природе», а именно: декалин, ацетофенон, 4-метилацетофенон, 1-метилнафталин, 1,3-бензотиазол, 2,5-фурандикарбальдегид, 2-метоксифенол, триацетин, 2-феноксиэтанол, нафталин, 2-(2-бутоксипропилокси) этилацетат, этилцитрат, 2,3-диметилмалеиновый ангидрид, 1Н-пиррол-2-карбок-сальдегид, пропиленгликоль тример, диметилглутарат, охрацин, 9-метилдекалин (в транс- и цис- формах) и декалин также в транс- и цис- формах.

Например, такое вещество, как 2,3-диметилмалеиновый ангидрид, которое не характерно для пробкового дуба и корковых пробок, образуется при производстве полимеров и является предшественником фурановых соединений [8-11]. Этилцитрат – представляет собой маслянистую жидкость с тонким фруктовым запахом, обычно применяется при производстве пищевых ароматизаторов, а также обладает стабилизирующими свойствами [12-14].

Пропионовая кислота и фенол обнаружены в экстрактах в достаточно значимых количествах, причем эти вещества являются продуктами жизнедеятельности микроорганизмов [15, 16]. Кроме того, в свободном виде фенол встречается у некоторых микроорганизмов и находится в равновесии с тирозином [17-19].

Трихлоранизол (ТХА) в исследуемых образцах корковых пробок не обнаружен, однако идентифицирован охрацин, который выделяется грибами рода *Septoria*, относящимися к дейтеромицетам, широко распространённым

в почве. В биохимических циклах растений охрацин воздействует на процессы декарбоксилирования и соответственно на процесс диффузии CO<sub>2</sub> через устьичную щель, изменяя проницаемость мембран хлоропластов и увеличивая тем самым митотический цикл. По химической природе охрацин является дериватом (производным) кумарина [20-21]. Обладает антикоагуляционной способностью и тератогенной активностью. Можно предположить, что данное вещество является предшественником ТХА и в дальнейшем в такой пробке будет происходить накопление данного соединения.

**Выводы.** Укупорочные корковые средства, представленные на Российском рынке, в частности натуральная корковая пробка, не отвечают качественным характеристикам, предъявляемым законодательством Таможенного союза. Внешний вид большинства образцов исследованной корковой пробки имел серьёзные нарушения, не допускаемые требованиями нормативной документации.

Микробиологическое состояние свидетельствовало о значительной обсемененности пробок, что также подтверждалось исследованием летучих веществ корковых пробок, где было идентифицировано большое количество соединений, относящихся к продуктам жизнедеятельности микроорганизмов. В результате более детального анализа также был выделен ряд компонентов легколетучего характера, способных оказывать отрицательное влияние на качество и безопасность вин, а некоторые из них являются потенциально опасными веществами.

#### Литература

1. Джексон Р.С. Дегустация вин. Руководство профессионального дегустатора. Пер. с англ. СПб.: Профессия, 2006. 360 с.
2. Бортник О.И. Вино. Иллюстрированная энциклопедия. Минск: Харвест, 2008. 128 с.
3. Стивенсон Т. Вино. Новая энциклопедия от Sotheby. Пер. с англ. М.: ООО Издательство «РОСМЭН-ПРЕСС», 2003. 600 с.

4. Чемисова Л.Э., Агеева Н.М. Изменение качества вина в процессе хранения [Электронный ресурс] // Плодоводство и виноградарство Юга России. 2011. № 7(1). С. 127–132. URL: <http://journalkubansad.ru/pdf/11/01/13.pdf>. (дата обращения: 06.03.2019).
5. Cork Quality Council [Электронный ресурс]. URL: [www.corkqc.com](http://www.corkqc.com). (дата обращения: 04.02.2019).
6. Chaigneau J.L. SO<sub>2</sub> et fra Tcheur centre T.C.A. et gout de bouchon // Rev. Jr. Oenol. 2002. № 193. P. 36, 39-42, 44.
7. Sidwell S., Gerner P., Vermeiren J. Detecting TCA in Wine and Corks [Электронный ресурс]. URL: <https://www.azosensors.com/article.aspx?ArticleID=941>. (дата обращения 06.03.2019).
8. Исследование качества корковых пробок, представленных на внутреннем рынке России / Чемисова, Л.Э. [и др.] // Вестник АПК Ставрополья. 2013. № 4 (12). С. 182-189.
9. Химик. Сайт о химии. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2414.html>. (дата обращения 06.03.2019).
10. J. Laube. Wine Flaws: Cork Taint and TCA. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.winespectator.com/webfeature/show/id/Wine-Flaws-Cork-Taint-and-A-3346.09.01.2007>. (дата обращения 06.03.2019).
11. Справочник химика 21. Химия и химическая технология. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.chem21.info/info/276171/> (дата обращения 06.03.2019).
12. Химия вина / Е.П. Шольц-Куликов [и др.]. Ростов н/Д: Издательский центр ДГТУ, 2016. 359 с.
13. Чемисова Л.Э., Агеева Н.М. Оценка качества и разработка технологи подготовки корковых пробок к укупорке вина // Наука Кубани. 2012. № 4. С. 63-69.
14. Технологические правила виноделия / Под ред. Г.Г. Валуйко и В.А. [и др.]. Симферополь: Таврида, 2006. Т. С.158-160.
15. Veseth M. Category Archives: cork vs screwcap // The Wine Economist. – URL: <https://wineeconomist.com/category/cork-vs-screwcap/> (дата обращения 06.03.2019).
16. Методы технохимического контроля в виноделии / под ред. Гержиковой В.Г. Симферополь: Таврида, 2002. 260 с.
17. Veseth M. Natural Cork vs Alternative Closure Wars: Race to the [Wine Bottle] Top. // The Wine Economist. URL: <https://wineeconomist.com/category/cork-vs-screwcap/> (дата обращения 06.03.2019).
18. Что такое ТСА и как с ним бороться? // Напитки. 2005. № 2. С. 23-28.
19. Чемисова Л.Э., Агеева Н.М. Корковая пробка – важный фактор сохранения качества виноградных вин. Краснодар: ООО Просвещение-Юг, 2012. 160 с.
20. Бекужина С.С. Гаплоидные технологии в ускоренном создании исходных форм и линий яровой мягкой пшеницы, устойчивых к засухе и *Septoria Nodorum* Berk : автореф. дис. ... д-ра биол. наук : 03.01.06 / Бекужина Сара Сабденовна. Москва, 2011. 48 с.
21. Кобыльский Г.И. Патогенность дейтеромицетов на примере возбудителя септориоза пшеницы – гриба *Septoria Nodorum* Berk: автореф. дис. ... д-ра биол. наук: 03.01.06 / Кобыльский Геннадий Иванович. Москва, 2015. 48 с.

## References

1. Dzhekson R.S. Degustaciya vin. Rukovodstvo professional'nogo degustatora. Per. s angl. SPb.: Professiya, 2006. 360 s.
2. Bortnik O.I. Vino. Illyustrirovannaya enciklopediya. Minsk: Harvest, 2008. 128 s.

3. Stivenson T. *Vino. Novaya enciklopediya ot Sotheby*. Per. s angl. M.: OOO Izdatel'stvo «ROSMEN-PRESS», 2003. 600 s.
4. Chemisova L.E., Ageeva N.M. *Izmenenie kachestva vina v processe hraneniya* [Elektronnyj resurs] // *Plodovodstvo i vinogradarstvo Yuga Rossii*. 2011. № 7(1). S. 127–132. URL: <http://journalkubansad.ru/pdf/11/01/13.pdf>. (data obrashcheniya: 06.03.2019).
5. Cork Quality Council [Elektronnyj resurs]. URL: [www.corkqc.com](http://www.corkqc.com). (data obrashcheniya: 04.02.2019).
6. Chaigneau J.L. SO<sub>2</sub> et fra Tcheur centre T.C.A. et gout de bouchon // *Rev. Jr. Oenol.* 2002. № 193. P. 36, 39-42, 44.
7. Sidwell S., Gerner P., Vermeiren J. *Detecting TCA in Wine and Corks* [Elektronnyj resurs]. URL: <https://www.azosensors.com/article.aspx?ArticleID=941>. (data obrashcheniya 06.03.2019).
8. *Issledovanie kachestva korkovyh probok, predstavlenykh na vnutrennem rynke Rossii / Chemisova, L.E. [i dr.] // Vestnik APK Stavropol'ya*. 2013. № 4 (12). S. 182-189.
9. Himik. *Sajt o himii*. [Elektronnyj resurs]. URL: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2414.html>. (data obrashcheniya 06.03.2019).
10. J. Laube. *Wine Flaws: Cork Taint and TCA*. [Elektronnyj resurs]. URL: [https://www.winespectator.com/webfeature/show/id/Wine-Flaws-Cork-Taint-and-TCA\\_3346.09.01.2007](https://www.winespectator.com/webfeature/show/id/Wine-Flaws-Cork-Taint-and-TCA_3346.09.01.2007). (data obrashcheniya 06.03.2019).
11. *Spravochnik himika 21. Himiya i himicheskaya tekhnologiya*. [Elektronnyj resurs]. URL: <https://www.chem21.info/info/276171/> (data obrashcheniya 06.03.2019).
12. *Himiya vina / E.P. Shol'c-Kulikov [i dr.]*. Rostov n/D: Izdatel'skij centr DGTU, 2016. 359 s.
13. Chemisova L.E., Ageeva N.M. *Ocenka kachestva i razrabotka tekhnologi podgotovki korkovyh probok k ukuporke vina // Nauka Kubani*. 2012. № 4. S. 63-69.
14. *Tekhnologicheskie pravila vinodeliya / Pod red. G.G. Valujko i V.A. [i dr.]*. Simferopol': Tavrida, 2006. T. S.158-160.
15. Veseth M. *Category Archives: cork vs screwcap // The Wine Economist*. – URL: <https://wineeconomist.com/category/cork-vs-screwcap/> (data obrashcheniya 06.03.2019).
16. *Metody tekhnohimicheskogo kontrolya v vinodelii / Pod red. Gerzhikovej V.G.* Simferopol': Tavrida, 2002. 260 s.
17. Veseth M. *Natural Cork vs Alternative Closure Wars: Race to the [Wine Bottle] Top // The Wine Economist*. URL: <https://wineeconomist.com/category/cork-vs-screwcap/> (data obrashcheniya 06.03.2019).
18. *Chto takoe TSA i kak s nim borot'sya? // Napitki*. 2005. № 2. S. 23-28.
19. Chemisova L.E., Ageeva N.M. *Korkovaya probka – vazhnyj faktor sohraneniya kachestva vinogradnyh vin*. Krasnodar: OOO Prosveshchenie-Yug, 2012. 160 s.
20. Bekuzhina S.S. *Gaploidnye tekhnologii v uskorennom sozdanii iskhodnyh form i linij yarovoj myagkoj pshenicy, ustojchivyh k zasuhe i Septoria Nodorum Berk : avtoref. dis. ... d-ra biol. nauk : 03.01.06 / Bekuzhina Sara Sabdenovna*. Moskva, 2011. 48 s.
21. Kobyl'skij G.I. *Patogennost' dejteromicetov na primere vzbuditelya septorioza pshenicy – griba Septoria Nodorum Berk: avtoref. dis. ... d-ra biol. nauk: 03.01.06 / Kobyl'skij Gennadij Ivanovich*. Moskva, 2015. 48 s.