

## РОЗРОБЛЕННЯ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ НОВИХ НАЦІОНАЛЬНИХ СТАНДАРТІВ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ЛІКЕРО-ГОРІЛЧАНОЇ ПРОДУКЦІЇ

Ковальчук В.П., канд. техн. наук, ст.н.с., член-кор. УТА, Олійник С.І.,  
Український науково-дослідний інститут спирту та біотехнології продовольчих продуктів, м. Київ

*УкрНДІспиртбіопрод розроблено Національні стандарти "Напої лікєро-горілчані. Визначання масової концентрації кофеїну та сорбінової, аскорбінової, бензойної кислот методом капілярного електрофорезу", "Горілки і горілки особливі. Визначання масової концентрації фторидів, хлоридів, нітритів, нітратів, фосфатів, сульфатів методом капілярного електрофорезу", "Горілки і горілки особливі. Ви-*

*значання масової концентрації амонію, калію, натрію, магнію, кальцію методом капілярного електрофорезу", "Горілки і горілки особливі. Метод визначання масової концентрації цукру", "Вода підготовлена для лікєро-горілчаного виробництва. Перманганатометричний метод визначання окислюваності", "Вода підготовлена для лікєро-горілчаного виробництва. Фотометричний метод визначання прозорості", "Вода підготовлена для лікєро-горілчаного виробництва. Фотометрический метод визначання масової концентрації силікатів"*

*UkrNDIspiritbioprod developed National standards "Liqueur-vodka drinks. Determination of caffeine mass concentration and sorbic, ascorbic, benzoic acids by capillary electrophoresis method", "Vodkas and special vodkas. Determination of mass concentration of ammonium, potassium, sodium, magnesium, calcium by capillary electrophoresis method", "Vodkas and special vodkas. Determination of mass concentration of fluorides, chlorides, nitrites, nitrates, phosphates, sulphates by capillary electrophoresis method", "Vodkas and special vodkas. Method for determination of sugar mass concentration", "Prepared water for Liqueur-vodka production. Permanganatometric method for determination of oxidizability", "Prepared water for Liqueur-vodka production. Photometric method for determination of transparency", "Prepared water for Liqueur-vodka production. Photometric method for determination of silicates mass concentration"*

Ключові слова: горілки, горілки особливі, лікєро-горілчані напої, підготовлена вода, масова концентрація силікатів, фторидів, хлоридів, нітритів, нітратів, фосфатів, сульфатів, амонію, калію, натрію, магнію, кальцію, цукру, кофеїну та сорбінової, аскорбінової, бензойної кислот, метод капілярного електрофорезу, прозорість, окислюваність,

За останні роки збільшилась кількість підприємств, що виробляють лікєро-горілчану продукцію та значно розширився її асортимент. Контролювання якості горілок, горілок особливих і лікєро-горілчаних напоїв здійснюють згідно з ДСТУ 4256:2003 [1], ДСТУ 4257:2003 [2], ДСТУ 4258:2003 [3]. Однак, виконання обов'язкових вимог державних стандартів на алкогольну продукцію не завжди у повній мірі гарантує її якість.

Існують різні аналітичні методи, які використовують для оцінювання якості напоїв: фотометричні, хроматографічні, електрохімічні, рентгенофлуоресцентні, капілярного електрофорезу.

Необхідність удосконалення національних стандартів для лікєро-горілчаного виробництва обумовлено створенням комплексної науково-обґрунтованої нормативної бази для одержання достовірної інформації згідно з Регламентом № 178/2002 Ради Європейського Парламенту від 28 січня 2002 р. [4]. У зв'язку з підвищенням вимог до якості продукції особливої значимості набуває розроблення нових, об'єктивних, надійних та доступних методів контролювання, що дасть змогу визначати одночасно декілька показників складу продукції.

Методи газової хроматографії (ГХ) та рідинної хроматографії (РХ) дозволяють за короткий час проводити розділення, ідентифікацію та кількісне визначення складу складних систем. Умови застосування методів газової та рідинної хроматографії обмежуються вимогами, що пред'являються до проби в кожному з цих аналітичних методів. Проблеми застосування рідинної хроматографії виникають за необхідності швидкого та ефективного дослідження полярних та іоногенних зразків, особливо зразків, що мають високу основність. Для їх випробування краще застосовувати метод капілярного електрофорезу. Цей метод дає змогу здійснити розділення як іони малих молекул, так і крупних міцелярних і полімерних сполук.

Під час випробовування методом капілярного електрофорезу пробу вводять у кварцовий капіляр, який заповнений електролітом. При цьому на стінках капіляра утворюється подвійний електричний шар, причому вся рідина, яка заповнює капіляр являє собою дифузійну частину подвійного електричного шару. При накладанні електричного поля, яке направлено вздовж каналу капіляра, виникає рух носіїв електричних зарядів з різною швидкістю, яка залежить від їх структури, заряду і молекулярної маси, і відповідно, в різний час досягають детектора. Одержана електрофореграма це послідовність піків, за якими, як і у хроматограмі, можна ідентифікувати і кількісно визначати конкретну сполуку. Капілярний електрофорез не потребує прецизійних насосів високого тиску, що необхідні для рідинної хроматографії, має значно меншу витрату високо чистих розчинників, об'єми проби можуть становити 100 мкл. Відсутність твердого сорбенту в капілярі виключає можливість його "старіння", хімічної та фізичної деструкції та неспецифічного зв'язування з ним компонентів проби.

У виробництві слабоалкогольних напоїв на цей час дуже широко застосовують харчові добавки: кофеїн, консерванти (сорбінову кислоту E220 та бензоат натрію E211), антиоксиданти (аскорбінову кислоту E300). Для харчових добавок головним критерієм використання є їх безпечність.

Чинний ГОСТ 30059 [5] встановлює метод визначання кофеїну та бензоату натрію у безалкогольних напоях методом високоефективної рідинної хроматографії. Під час визначання кожної з харчових доба-

вок методом рідинної хроматографії витрачається значно більша кількість реактивів та матеріалів, ніж при визначанні цих добавок капілярно-електрофоретичним методом.

Контролювання якості напоїв за показником масова концентрація бензоату натрію на цей час здійснюється згідно з ГОСТ 30059 [5]. У цьому стандарті відсутні вимоги до опрацювання та контролювання та оформлювання результатів, не встановлено метрологічні характеристики: границі визначання масової концентрації бензоату натрію, абсолютної похибки, контролю якості вимірювань (збіжності, відтворюваності та границі похибки). Аналіз цієї методики показав, що вона потребує уточнення у частині готування проби до випробовувань та умов проведення випробовувань. Стандартизованих методів контролювання напоїв за масовою концентрацією сорбінової та аскорбінової кислот на сьогодні немає.

Тому було розроблено державний стандарт на визначання масової концентрації кофеїну, сорбінової, аскорбінової та бензойної кислот у лікєро-горілочаних напоях методом капілярного електрофорезу. У основу розроблення стандарту покладено методику МВВ 081/12-4568 [6], яку було адаптовано для лікєро-горілочаного виробництва.

ДСТУ "Напої лікєро-горілочані. Визначання масової концентрації кофеїну та сорбінової, аскорбінової, бензойної кислот методом капілярного електрофорезу" поширюється на метод капілярного електрофорезу визначання масових концентрацій кофеїну та аскорбінової, сорбінової, бензойної кислот капілярним електрофорезом у напоях лікєро-горілочаних.

Метод ґрунтується на міґрації та розподіленні під дією електричного поля аніонів аскорбінової, сорбінової і бензойної кислот та кофеїну внаслідок їх неоднакової рухомості (швидкості) по кварцовому капіляру в електроліті.

Ідентифікацію і кількісне визначання масової концентрації компонентів проводять методом реєстрування ультрафіолетового поглинання на довжині хвилі 254 нм, при використанні, як фонового, боратного електроліту.

Діапазон визначання масових концентрацій кофеїну та сорбінової, аскорбінової, бензойної кислот становить від 1 мг/дм<sup>3</sup> до 50 мг/дм<sup>3</sup>.

Чинні методи дослідження горілок, горілок особливих направлені на виявлення мікродомішок, які вносяться зі спиртом, але не враховують іонного складу горілок і горілок особливих, який визначається складом підготовленої води та іншими інґредієнтами напоїв. Комплексне контролювання якості води, горілок і лікєро-горілочаних напоїв – гарантія їх безпечності та нешкідливості здоров'ю людей.

У кожного підприємства, виготовлена за однією і тією ж рецептурою, готова продукція має характерні однакові особливості. Ці особливості зумовлені тим, що кожен завод для приготування горілки, горілки особливої використовує одну і ту ж за складом підготовлену воду (з приблизно однаковим іонним складом) та інґредієнти згідно з рецептурою на конкретний вид напою. Склад і співвідношення масової концентрації фторидів, хлоридів, нітритів, нітратів, фосфатів, сульфатів можуть стати тими характерними ознаками для горілки, горілки особливої кожного підприємства.

Метод визначання катіонів та аніонів, ґрунтується на розділенні катіонів або аніонів внаслідок їх неоднакової рухомості (швидкості) в процесі міґрації по кварцовому капіляру в електроліті під дією електричного поля з наступною реєстрацією різниці оптичного поглинання електроліту та катіону (аніону) в ультрафіолетовій області спектру.

Ідентифікацію та кількісне визначання масової концентрації катіонів та аніонів проводять непрямим методом.

У основу розроблення ДСТУ "Горілки і горілки особливі. Визначання масової концентрації фторидів, хлоридів, нітритів, нітратів, фосфатів, сульфатів методом капілярного електрофорезу" покладено методику МВВ 081/12-4567 [7], яку було адаптовано для лікєро-горілочаного виробництва.

Діапазон визначання масових концентрацій хлоридів, нітритів, нітратів, фосфатів, сульфатів без розбавлення та концентрування проби становить від 0,5 мг/дм<sup>3</sup> до 50,0 мг/дм<sup>3</sup>, масової концентрації фторидів без розбавлення та концентрування проби становить від 0,25 мг/дм<sup>3</sup> до 25,0 мг/дм<sup>3</sup>.

Метод ґрунтується на розподіленні аніонів: фторидів, хлоридів, нітритів, нітратів, фосфатів, сульфатів унаслідок їх неоднакової рухомості (швидкості) в процесі міграції по кварцовому капіляру в електроліті під дією електричного поля з подальшою реєстрацією різниці оптичного поглинання електроліту та аніону в ультрафіолетовій області спектру.

Ідентифікацію і кількісне визначання масової концентрації фторидів, хлоридів, нітритів, нітратів, фосфатів, сульфатів проводять методом реєстрування ультрафіолетового поглинання на довжині хвилі 254 нм, при використанні, як фонового, хроматного електроліту.

В основу розроблення ДСТУ “Горілки і горілки особливі. Визначання масової концентрації амонію, калію, натрію, магнію, кальцію методом капілярного електрофорезу” покладено методику МВВ 081/12-4566 [8], яку було адаптовано для лікєро-горілчаного виробництва.

Діапазон визначання масових концентрацій амонію, калію, натрію, магнію, кальцію у горілках і горілках особливих становить від 0,5 мг/дм<sup>3</sup> до 50 мг/дм<sup>3</sup>, магнію становить від 0,25 мг/дм<sup>3</sup> до 25 мг/дм<sup>3</sup>.

Метод ґрунтується на розподіленні катіонів: амонію, калію, натрію, магнію, кальцію внаслідок їх неоднакової рухомості (швидкості) в процесі міграції по кварцовому капіляру в електроліті під дією електричного поля з подальшою реєстрацією різниці оптичного поглинання електроліту та катіону в ультрафіолетовій області спектру.

Ідентифікацію і кількісне визначання масової концентрації амонію, калію, натрію, магнію, кальцію проводять методом реєстрування ультрафіолетового поглинання на довжині хвилі 254 нм, при використанні, як фонового, хроматного електроліту.

При існуючому різноманітті марок горілок і горілок особливих, що імпортується та виготовляється в Україні, питання контролю та ідентифікації горілчаної продукції є актуальним.

Кожний лікєро-горілчаний завод для приготування алкогольних напоїв використовує інгредієнти, які передбачені рецептурою. Значна кількість горілок, горілок особливих містять цукор в кількостях від 1,0 кг до 30 кг на 1000 дал. Розроблення стандарту було обумовлено необхідністю визначання масової концентрації цукру у горілках, горілках особливих для можливості встановлення відповідності рецептури алкогольного напою. Крім того, в країнах ЄС та США регламентують масову концентрацію цукру в горілках та горілках особливих. Таким чином, при експортуванні продукції можуть установлюватися бар'єри для вільного переміщення горілок, горілок особливих, внаслідок чого виникає потреба у визначанні масової концентрації цукру у готовій продукції. Показник масова концентрація цукру є критичною точкою контролювання, яка визначає допустиму межу та дасть змогу прийняти заходи по коригуванню, якщо значення критичної точки показує, що останнє вийшло за межі граничного значення.

Стандарт на визначення масової концентрації цукру в горілках, горілках особливих на сьогодні відсутній. Контролювання масової концентрації цукру у горілках на цей час здійснюють за методикою згідно з Інструкцією [9]. Однак, у цій методиці відсутні вимоги до: відбирання та готування проб до випробувань, реактивів і приладів, опрацювання та контролювання результатів. Методика потребувала уточнення по відбиранню та готуванню проби до випробувань, умов проведення випробувань. Тому виникла необхідність розроблення державного стандарту на визначання масової концентрації цукру у горілках та горілках особливих.

В основу розроблення ДСТУ “Горілки і горілки особливі. Метод визначання масової концентрації цукру” покладено ГОСТ Р 51135 [10], ГОСТ 4828 [11] та методики, наведені у Інструкціях [9, 12, 13].

Стандарт поширюється на горілки і горілки особливі і встановлює фотометричний метод визначання масової концентрації цукру.

Діапазон визначання масової концентрації цукру із застосуванням антронового реагенту – від 0,002 г/100см<sup>3</sup> до 0,015 г/100см<sup>3</sup>.

Метод ґрунтується на розщепленні складних вуглеводів до моносахарів у сильно кислотному середовищі з подальшою їх гідратацією і утворенням оксиметилфурфуролу, який при реакції з антроновим реагентом утворює комплексну сполуку синьо-зеленого забарвлення. Інтенсивність забарвлення пропорційна вмісту цукру в реакційному середовищі.

Конкуренція, яка є на ринку виробництва лікєро-горілчаної продукції, стимулює виробників вирішувати питання удосконалення технології виготовлення горілок, горілок особливих і лікєро-горілчаних напоїв. Однією з основних частин технології лікєро-горілчаного виробництва є підготування води. Підготування вода значно впливає на якість і стійкість готової продукції. Якість підготовленої води регламентується СОУ 15.9-37-237:2005 [14] та ТР У 18.5084 [15]. Для забезпечення високої якості алкогольних напоїв, що зберігаються тривалий час, необхідно здійснювати контролювання прозорість підготовленої води, її окислюваність та масову концентрацію силікатів. На цей час у лікєро-горілчаній галузі відсутні національні стандарти, які встановлюють вимоги щодо методів визначання наведених вище показників.

Взаємодія солей жорсткості з силікатами може стати причиною появи осаду в алкогольних напоях. У лікєро-горілчаних напоях утворюються комплексні солі сполук кремнію, які також можуть випадати у осад. В основу розроблення ДСТУ “Вода підготовлена для лікєро-горілчаного виробництва. Метод визначання масової концентрації силікатів” покладено ISO 6382 [16], стандарт ASTM Д 859 [17], методики, наведені у Інструкціях [9, 12, 13], які було адаптовано для води підготовленої для лікєро-горілчаного виробництва.

Стандарт поширюється на воду підготовлену для лікєро-горілочного виробництва і встановлює визначення масової концентрації силікатів фотометричним методом.

Метод ґрунтується на здатності сполук силікатів утворювати з молібдатами у кислому середовищі гетерополікислоту – комплексну сполуку жовтого кольору або відновлений кремній-молібденовий комплекс синього кольору. Діапазон визначення масової концентрації силікатів за відновленим синім комплексом кремніймолібденової кислоти без розбавлення та концентрування – від 0,3 мг/дм<sup>3</sup> до 5,0 мг/дм<sup>3</sup>.

Діапазон визначення масової концентрації силікатів за жовтим комплексом кремніймолібденової кислоти без розбавлення та концентрування – від 3,0 мг/дм<sup>3</sup> до 50,0 мг/дм<sup>3</sup>.

На стійкість напоїв при зберіганні значно впливають домішки органічних речовин у воді, які характеризуються показником окислюваності. При використанні води з високою окислюваністю погіршуються як смакові якості горілок, так і їх стійкість (при зберіганні з'являється забарвленість і мутність, збільшується масова концентрація альдегідів). У разі окислюваності вище 2 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> вода набуває сторонніх присмаків, які залежать від природи органічних сполук, у напоях випадає колоїдний осад, викликаний наявністю у воді гумінових речовин.

В основу розроблення ДСТУ “Вода підготовлена для лікєро-горілочного виробництва. Метод визначення перманганатної окислюваності” покладено ISO 8467 [18], ASTM Д 3871 [19] та методика визначення перманганатної окислюваності у питній воді, що наведена у Інструкціях [9, 12, 13], які було адаптовано для води підготовленої для лікєро-горілочного виробництва.

Визначення окислюваності води перманганатометричним методом дає змогу визначити ступінь її очищення та ґрунтується на реакціях окислення органічних речовин надлишком калію марганцевокислого у сірчанокислому середовищі та відновлення частини калію марганцевокислого, що залишився, при додаванні надлишку шавлевої кислоти з наступним відтитруванням цього надлишку калієм марганцевокислим. Діапазон визначення окислюваності без розбавлення та концентрування – від 0,5 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> до 10 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.

Контролювання якості підготовленої води за показником прозорість на лікєро-горілочних підприємствах на цей час здійснюють згідно з чинним ГОСТ 3351 [20]. Однак, цей стандарт є більш придатним для визначення мутності у каламутних питних водах. Крім того, визначення мутності питної води є складним і довготривалим, для проведення випробування потрібні спеціальні реактиви. Тому, лікєро-горілочні підприємства для контролювання якості води підготовленої за показником прозорість застосовують методику визначення прозорості у питній воді та горілках, наведену у ТР 18 Україна 4180 [21]. Однак, у цій методиці відсутні вимоги до необхідних для проведення досліджень реактивів, засобів вимірювальної техніки, допоміжних пристроїв, не наведено вимоги до відбирання, готування проб для випробування, режимів проведення випробування, опрацювання та контролювання результатів, не встановлено метрологічні характеристики.

В основу розроблення стандарту покладено ASTM Д 1889 [22] та методики визначення прозорості у питній воді та горілках згідно з літературними джерелами [9, 12, 13] та згідно з ТР 18 Україна 4180 [21], які було адаптовано для води підготовленої для лікєро-горілочного виробництва.

Визначення прозорості фотоелектроколориметричним методом ґрунтується на вимірюванні коефіцієнту світлопропускання, який залежить від здатності нерозчинних та розчинних речовин послаблювати випромінювання пучка світлових променів, яке проходить крізь пробу. Діапазон визначення коефіцієнту світлопропускання без розбавлення та концентрування проби - від 1,0 % до 100 %.

Національні стандарти з визначення якості підготовленої води за показниками прозорість, окислюваність, масова концентрація силікатів розроблено вперше у розвиток групи стандартів на лікєро-горілочне виробництво для гармонізації з вимогами Директив № 90/656/ЄЕС [23], № 98/83/ЄЕС [24], Закону України № 2918-III від 10.01.2001 р. “Про питну воду та питне водопостачання”.

## **Висновки**

Розроблено та впроваджені національні стандарти “Напої лікєро-горілочні. Визначення масової концентрації кофеїну та сорбінової, аскорбінової, бензойної кислот методом капілярного електрофорезу”, “Горілки і горілки особливі. Визначення масової концентрації фторидів, хлоридів, нітритів, нітратів, фосфатів, сульфатів методом капілярного електрофорезу”, “Горілки і горілки особливі. Визначення масової концентрації амонію, калію, натрію, магнію, кальцію методом капілярного електрофорезу”, “Горілки і горілки особливі. Метод визначення масової концентрації цукру” дасть змогу проводити комплексні дослідження катіонно-аніонного складу горілок, горілок особливих, лікєро-горілочних напоїв, здійснювати визначення кофеїну, аскорбінової кислоти, консервантів, цукру та забезпечити якість та стійкість продукції, надійність її ідентифікації.

Розроблення та впроваджені національних стандартів “Вода підготовлена для лікєро-горілочного виробництва. Перманганатометричний метод визначення окислюваності”, “Вода підготовлена для лікєро-горілочного виробництва. Фотометричний метод визначення прозорості”, “Вода підготовлена для лікєро-горілочного виробництва. Фотометрический метод визначення масової концентрації силікатів” дасть змогу покращити якість готової продукції, забезпечити її контролювання згідно з вимогами країн Європейського Союзу.

## Література

1. ДСТУ 4256:2003 “Горілки і горілки особливі. Технічні умови”.
2. ДСТУ 4257:2003 “Напої лікєро-горілчані. Технічні умови”.
3. ДСТУ 4258:2003 “Напої слабоалкогольні. Загальні технічні умови”.
4. Регламент № 178/2002/ЄС Європейського Парламенту і Ради від 28 січня 2002 р. Про встановлення загальних принципів та вимог законодавства щодо харчових продуктів, створення Європейського органу з безпеки харчових продуктів та встановлення процедур у галузі безпеки харчових продуктів
5. ГОСТ 30059-93 Напої безалкогольні. Методи визначення аспартаму, сахарину, кофеїну і бензоату натрію.
6. МВВ 081/12-4568-00 “Методика выполнения измерений массовой концентрации кофеина и сорбиновой, аскорбиновой, бензойной кислот в безалкогольных и алкогольных напитках с использованием системы капиллярного электрофореза “Капель”.
7. МВВ 081/12-4567-00 “Методика выполнения измерения массовой концентрации хлорид-, нитрит-, сульфат-, нитрат-, фторид-, фосфат-ионов в пробах питьевых, природных и сточных вод с использованием системы капиллярного электрофореза “Капель”.
8. МВВ 081/12-4566-00 “Методика выполнения измерения массовой концентрации катионов калия, натрия, аммония, цезия, лития, магния, кальция, стронция и бария в пробах питьевых, природных и сточных вод с использованием системы капиллярного электрофореза “Капель”.
9. Інструкція по хіміко-технологічному контролю лікєро-горілчаного виробництва. - Київ: УкрНДспиртбіопрод, 1999.
10. ГОСТ Р 51135-98. Изделия ликероводочные. Правила приемки и методы анализа
11. ГОСТ 4828-82. Изделия ликероводочные. Правила приемки и методы анализа
12. Інструкція по технохімічному контролю лікєро-водочного спиртоводства. Утв. ВНИИпищевой биотехнологии и Упрспирта, 1993. – М.: ВНИИпищевой биотехнологии, 1993. – 480 с.
13. Польшалина Г.В. Технохімічний контроль спиртового і лікєро-водочного производств. – М.: Колос, 1999. – 336 с.
14. СОУ 15.9-37-237:2005 “Вода підготовлена для лікєро-горілчаного виробництва. Технічні умови”. – К.: Мінагрополітики України, 2006. – 18 с.
15. ТР У 18.5084-96 Технологічний регламент на виробництво горілок і лікєро-горілчаних напоїв. – Київ: УкрНДспиртбіопрод, 1996.
16. ISO 6382:1981. Загальні методи визначення кремнію. Спектрофотометричний метод з використанням відновленого молібден силікату.
17. ASTM Д 859-94. Метод визначення кремнію у воді.
18. ISO 8467. Якість води. Визначення перманганатного індексу.
19. ASTM Д 3871. Метод визначення органічних компонентів у воді, які піддаються очищенню.
20. ГОСТ 3351-82. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности.
21. ТР 18 Україна 4180-93 Технологічний регламент на виробництво горілок для експорту – Київ: УкрНДспиртбіопрод, 1993.
22. ASTM Д 1889-94. Метод визначення прозорості.
23. Директива №90/656/ЄС. “Якість води, призначеної для споживання людиною”
24. Директива Ради №98/83/ЄС. “Якість води, призначеної для споживання людиною”.