

УДК 663.252:632.95

ББК 36.87

С-41

Сиюхова Нафсет Тевчежовна, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры товароведения и экспертизы товаров ФГБОУ ВО «Майкопский государственный технологический университет»; 385000, г. Майкоп, ул. Первомайская, 191;

Тазова Зарет Тальбиевна, кандидат технических наук, доцент кафедры товароведения и экспертизы товаров ФГБОУ ВО «Майкопский государственный технологический университет»; 385000, г. Майкоп, ул. Первомайская, 191

**МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ
ИНСЕКТИЦИДОВ НА КАЧЕСТВЕННЫЕ КОМПОНЕНТЫ ВИН КРАСНЫХ
СОРТОВ ВИНОГРАДА**

(рецензирована)

Приведены экспериментально-аналитические исследования сложных взаимозависимостей процессов локализации и трансформации пестицидов в винограде и винодельческой продукции. Выявлено влияние пестицидов на химический состав винограда, биологическую среду и целого ряда других факторов.

Ключевые слова: инсектициды, виноград, вино, пестициды, фенольные соединения.

Siyukhova Nafset Tevchezhevna, Candidate of Agricultural Sciences, an associate professor of the Department of Commodity Science and Goods Examination, FSBEI HE “Maikop State Technological University” (MSTU);

Tazova Zaret Talbievna, Candidate of Technical Sciences, an associate professor of the Department of Commodity science and Goods Examination, FSBEI HE “Maikop State Technological University” (MSTU), 385000, Maikop, 191 Pervomayskaya str.

**MECHANISM OF ACTION OF PHOSPHORORGANIC
INSECTICIDES ON QUALITATIVE WINE COMPONENTS
OF RED GRAPES VARIETIES**

(reviewed)

Experimental and analytical studies of complex interdependencies of processes of localization and transformation of pesticides in grapes and wine products are presented.

The influence of pesticides on the chemical composition of grapes, biological environment and a number of other factors has been revealed.

Keywords: insecticides, grapes, wine, pesticides, phenolic compounds.

Технология производства вина сопряжена с различными физико-химическими, биохимическими, механическими воздействиями на перерабатываемое сырье. В этой связи мы можем предположить, что саккумулированные в тканях ягоды токсичные остаточные пестициды, должны подвергнуться различным метаболическим изменениям, для уменьшения концентрации в готовом вине, и в итоге чтобы готовый продукт оказался гигиенически безопасным. Однако, результаты многих экспериментов по исследуемой проблеме [4, 5, 6, 7 и др.] показывают, что остатки вредных веществ обнаруживаются в

судле и после выполнения технологических операций, а их концентрации в готовом продукте, то есть в вине, могут достигать и опасных величин.

Известно, что натуральное вино меньше подвержено технологическим операциям, нежели крепленое и это обстоятельство способствует сохранению ксенобиотиков в готовой продукции в немалых количествах. Фосфорорганические соединения имеют свойство активно вмешиваться в обменные биохимические процессы винограда. Фосфорорганические соединения оказывают влияние на химический состав ягод винограда, а в дальнейшем – и на показатели безопасности винодельческой продукции. Однако, красное вино представляет собой довольно сложный многокомпонентный химический состав, представленный химическими соединениями, влияющими на процессы метаболизма, сохранения или распада инсектицидов на токсикологически безопасные вещества. К сожалению, в настоящее время в специальной литературе данных о “поведении” фосфорорганических соединений в клетках ягод винограда и в готовом вине пока недостаточно. Это можно объяснить сложностью процессов данного аспекта, трудно решаемой в практике.

Рассматриваемые в наших работах проблемы наиболее полно отражены в научных работах Т.И. Гугучкиной, Н.М. Агеевой (1997-2001) и в их совместных статьях. Анализируя данные полученные в результате исследований Т.И. Гугучкиной и Н.М. Агеевой можно предположить, что степень связывания, метаболизация и деструкция ФОС в большинстве случаев зависит от наличия в окружающей среде высокомолекулярных соединений, ингибирующих или наоборот активизирующих перемещение электронов и кислорода, отвечающих за окислительные процессы. Такие соединения представлены полисахаридами, белками, фенольными веществами и липидами, являющимися наиболее важными компонентами красных сортов винограда и соответственно продуктов их переработки. Поэтому, исходя из вышеизложенного, восполнение имеющихся недостатков научных знаний о влиянии остаточных пестицидов на ВМС вина имеет важное и актуальное значение.

Теоретическое исследование современной информации [8, 9 и др.], содержащей сведения о механизме воздействия пестицидов с высокомолекулярными соединениями однородных групп потребительских товаров показало, что имеющиеся к настоящему времени научные результаты достаточно противоречивы. Литературный поиск по аспекту рассматриваемых вопросов показал, что заслуживающими особого внимания являются, как было уже нами отмечено, данные Т.И. Гугучкиной и некоторых других авторов [1], а механизм взаимодействия фосфоорганических соединений на примере фозалона с высокомолекулярными соединениями вина можно представить схемой (рис. 1).

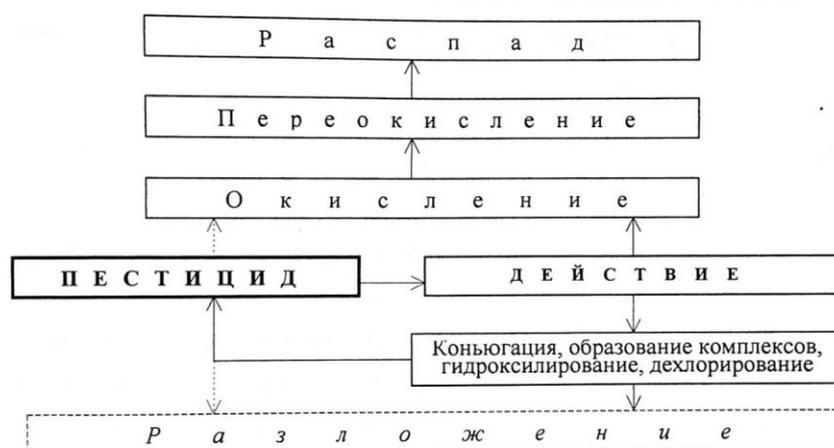
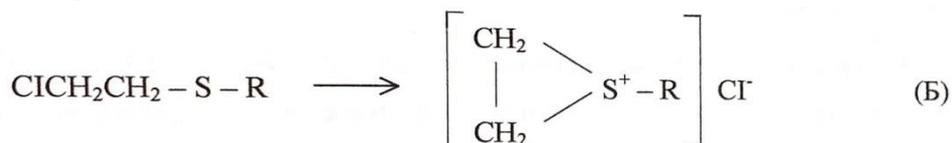


Рис. 1. Схема влияния ВМСВ на трансформацию фозалона

В основных реакциях преобразования ФОС, процессов их гидролиза и окисления, активаторами служат кислород и ионы водорода. Следовательно, ВМСВ, которые участвуют в окислительно-восстановительных реакциях могут оказывать активирующее влияние на «поведение» пестицидов. Такими активаторами являются; фенольные вещества “несущие” на поверхности электронно-акцепторные группы ароматического кольца, в большинстве случаев ускоряющие разложение инсектицидов.

В этом направлении обращает внимание суждение (Бадюгина И.С. Токсикология ядохимикатов – Казань. 1976, 112 с.) о механизме образования активных ионов из фосфорорганических соединений. Можно обратить внимание на то, что ионы нарушая структуру биохимических процессов, внедряются в молекулу белка. Предполагается, что их образование возможно при взаимодействии со вторичными метаболитами, которые богаты аминокислотами. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HSR} \rightarrow \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SR} + \text{HCl}$ (А). Обычно такие соединения обладают высокой реакционной способностью. (Б);



Связывание фосфоорганических пестицидов может происходить одновременно по нескольким типам связей. Осуществление прочной связи с белками может осуществляться и по типу гидрофобного взаимодействия, а это может привести к длительному сохранению пестицида и с замедленным гидролизом под влиянием внешних факторов и химического состава окружающей среды. Наряду с этим за счет ионного обмена, водородных и координационных связей, а также ван-дер-ваальсовых сил, пестициды соединяются с органоминеральными комплексами, в составе которых белки, фенольные вещества и полисахариды. При этом фосфоорганические пестициды, содержащие гидрофильную поверхность, взаимодействуют с органоминеральными соединениями и сильнее подвергаются разрушению. Это можно показать (Гугучкина Т.И.) на примере «поведения» фозалона в средах, содержащих полисахариды, фенольные соединения и белки.

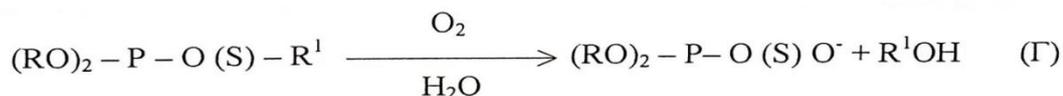
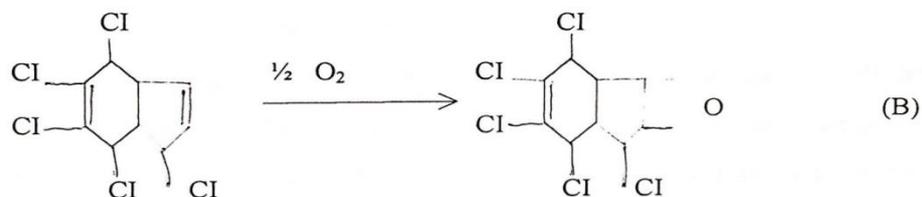


Рис. 2. Активирование пестицида при способности к окислению

Определенный интерес представляет и характер взаимодействия пестицидов с липидами. Установлено [10], что фосфоорганические пестициды, проникая через оболочки жировых шариков, взаимодействуют с радиально ориентированными молекулами липопротеидов и распределяются в зависимости от полярности. В это время пестициды как бы растворяются в жироподобных веществах и локализуются в них. А под воздействием природных факторов происходит разрушение белково-лициотиновой оболочки и при этом происходит высвобождение пестицида практически в очень близком к нативному виду [10 и др.]. Это и объясняет транс-формирующее действие со стороны жироподобных веществ.

Имеющиеся в научной литературе немногочисленные исследования свидетельствуют о том, что под действием фосфоорганических пестицидов и происходят биохимические процессы по частичному разрушению белков и липидов с образованием метаболитов с полисахаридами через углеводные мостки, которые способствуют деструкции пестицидов. Взаимосвязь между составом, количеством высокомолекулярных соединений вина и скоростью детоксикации фосфоорганических соединений наглядна но, в целом, высокомолекулярные соединения затормаживают гидролиз пестицидов этой группы химических соединений.

Приготовление образцов вин из красных сортов винограда и исследования по изучению влияния ФОС на химический состав вин выполнялись в лабораторно- производственных условиях. Лабораторно-экспериментальные результаты изучались в отделе переработки винограда СКЗНИИСиВ. Фактические данные приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Влияние инсектицидов на химический состав сухих красных вин

| Образцы вина винограда сорта Каберне разных производителей | Химические показатели | | | | |
|--|------------------------------|--------------------------|-----------|---------------------------------------|--|
| | объемная доля этанола, % об. | Массовая концентрация | | | |
| | | Кислот г/дм ³ | | SO ₂ CB мг/дм ³ | Фенольных соединений г/дм ³ |
| | | титруемых | летучих | | |
| 1 | 10,0±0,15 | 8,4±0,8 | 0,84±0,07 | 23,1±0,87 | 2,7±0,05 |
| 2 | 10,2±0,19 | 8,2±0,7 | 0,90±0,08 | 22,8±1,01 | 3,2±0,02 |
| 3 | 10,1±0,18 | 8,5±0,6 | 0,81±0,11 | 23,3±1,2 | 2,0±0,04 |
| 4 | 9,9±0,16 | 8,3±0,7 | 0,87±0,09 | 22,7±1,15 | 2,5±0,06 |

Как видно по результатам исследований, приведенным в таблице во втором образце обнаружилось наименьшее число инсектицидов с содержанием ХОСов и ФОСов – соответственно 0,0011-0,0012 мг/кг, а наибольшее количество остаточных инсектицидов было обнаружено в 3-ем образце вина в котором их суммарные концентрации составили: хлорорганические соединения – 0,027, а фосфоорганические соединения – 0,104

мг/кг(л). Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы, что инсектициды снижают содержание фенольных веществ при этом вызывая нежелательные изменения химического состава вин.

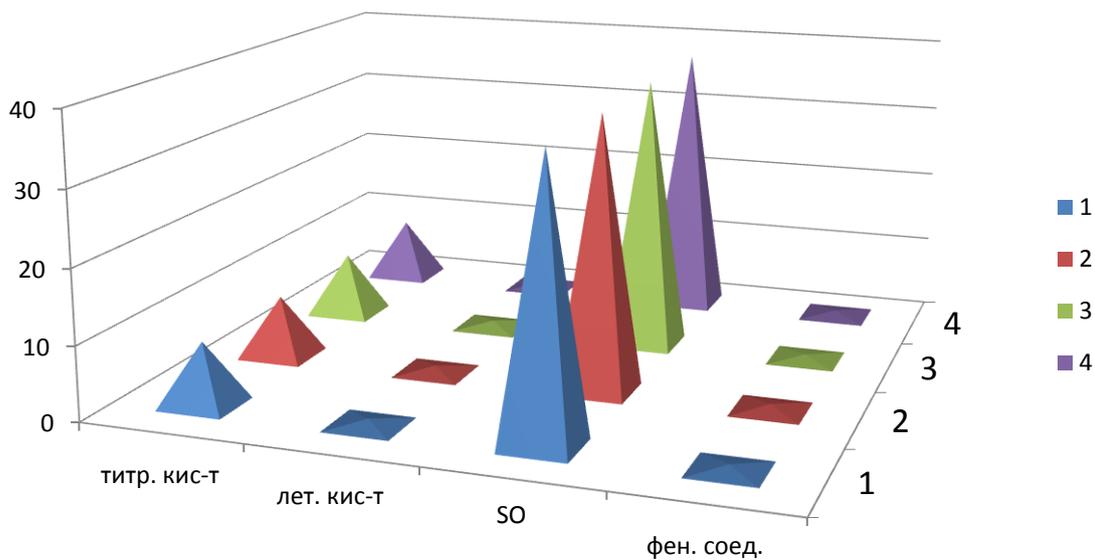
Также нами были исследованы изменения содержания витамина «Р» под влиянием воздействия инсектицидов. Изменения количественного состава витамина «Р» под действием остаточных инсектицидов в винах могут быть объяснены активацией окислительных энзимов, ингибированием фотосинтеза и нарушением энергетического обмена. Результаты полученных данных приведены в таблице 2. Для сравнения были исследованы и показатели белого вина.

Таблица 2 – Полученные данные биохимических анализов натуральных вин

| Образцы вин | Биохимические показатели | | | | | | |
|---------------|-----------------------------|---------------------------------|--|-----------------------------|---------------------|----------------|--|
| | сухие веществ а, % | Сумм а, г/дм ³ | общая кислот- ность г/дм ³ | витамины, мг/100 г | | | |
| | | | | аскор биновая кислота | Р-активные вещества | | |
| | | | | | катехин | анто- цианы | лейко- анто- цианы мг/дм ³ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| с. Каберне | | | | | | | |
| 1 | 6,2 | 1,15 | 0,85 | 1,81 | 12,9 | 480,0 | 13,1 |
| 2 | 6,0 | 1,12 | 0,80 | 1,80 | 13,0 | 490,5 | 13,0 |
| 3 | 6,0 | 1,10 | 0,80 | 1,70 | 12,0 | 470,2 | 12,0 |
| 4 | 6,1 | 1,13 | 0,81 | 1,72 | 12,0 | 470,5 | 12,4 |
| разных сортов | | | | | | | |
| Каберне | 6,3 | 1,15 | 0,88 | 1,91 | 12,3 | 485,0 | 13,0 |
| Саперави | 6,6 | 1,20 | 0,93 | 1,90 | 12,8 | 527,2 | 13,3 |
| Амур | 6,9 | 1,41 | 0,72 | 6,40 | 15,7 | 776,4 | 19,8 |
| Антей | 6,1 | 0,64 | 0,71 | 4,33 | 30,1 | 695,2 | 40,1 |
| Данко | 5,8 | 2,60 | 0,70 | 9,32 | 23,1 | 695,0 | 23,1 |
| Ркацител | 6,0 | 0,17 | 0,93 | 1,75 | 27,0 | - | 1,01 |

Как известно из научной литературы фенольные вещества выполняют различные функции. Если взять к примеру, патоген, нанося вред виноградному растению вызывает ответную реакцию его растительной ткани, выражаемую увеличением образования фенольных соединений. А как известно фенольные вещества имеют уникальные лечебно-питательные качества, в настоящее время которым уделяется возрастающее внимание.

В работах В.И. Порогикова (2001) и некоторые других авторов [14, 15, 16], приводятся сведения о принципиальной разнице в численном и количественном содержании биологически ценных веществ в различных сортах винограда и пищевых продуктах его заводской переработки. Однако, достаточно исчерпывающей научной информации о действии каждого из этих компонентов химического состава виноградной продукции на физиологические функции организма и здоровье человека продолжает в этой области знаний недоставать, если не считать сравнительно большую изученность роли и значения антоцианов.



| Показатели | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------|------|------|------|------|
| титр. кислот | 8,3 | 8,1 | 8,4 | 8,1 |
| лет. кислот | 0,83 | 0,8 | 0,80 | 0,86 |
| SO | 37,1 | 37,1 | 37,2 | 37,3 |
| фен. соед. | 0,70 | 0,76 | 0,6 | 0,7 |

Рис. 3. Химический состав образцов вина из винограда сорта Каберне

Как видно из данных таблицы 1 и рисунка 3 химический состав вин практически одинаков, а это обусловлено одинаковым числом химических обработок, дозами расхода ФОСов, условиями внешней среды и т.д.

Результаты исследований, приведенные в таблице 2 и на рисунке 4 позволяют утверждать, что биохимический состав исследуемых образцов вин, приготовленных из классических красных сортов винограда, сравнительно одинаков, за исключением величин содержания высокомолекулярных соединений. В винах из винограда сортов Антей и Данко содержание Р-активных веществ существенно выше, в отличие от образцов вин из классических сортов винограда Каберне и Саперави. Вино из винограда сорта Амур выигрывает в содержании антоцианов (776,4 мг/100 г), проигрывает в содержании катехина (15,8 против 30,2 и 23,2 мг/100 г) против вин сортов винограда Антей и Данко. По результатам исследуемой проблемы можно констатировать несомненные по биохимическому составу, а, следовательно и по благотворному влиянию на организм человека, преимущества вин из красных сортов винограда. Необходимо обозначить, что антоцианы способны образовывать хиноидальное основание и в последующем, уже в данном варианте, это соединение попадает из кишечника в кровь. Это соединение ингибирует перекисное окисление миоглобином и “работает” наиболее сильно, чем тот же катехин являющийся антиоксидантом. Эта информация подтверждает положительное влияние красных сортов винограда и следовательно красных сухих вин на здоровье человека. Этим объясняются повышенные требования к качеству, а самое главное к показателям безопасности, поскольку наличие в винах и последствие токсичных веществ

Подводя итог полученных результатов исследований, можно сделать следующие выводы:

- фенольные вещества, соединяясь с белками вина, образуют таннаты белковые соединения, которые выпадают в осадок. В этом осадке, могут оказаться остатки токсичных веществ.

- для большинства пестицидов процесс адсорбции преобладает над десорбцией, но у ФОП отмечается и десорбирующий эффект [17]. Это обстоятельство может не обеспечивать гарантировано полного осаждения токсикантов;

- поскольку в процессе осаждения участвуют танины, обладающие вяжущими свойствами и способные осаждать белки, то эти свойства можно использовать для осуществления очистки винодельческой продукции от остаточных токсичных веществ;

- экспериментально-аналитические исследования сложных взаимосвязей процессов локализации и трансформации пестицидов в винограде и вине показали влияние на их механизм химического состава биологической среды и ряда других внешних факторов.

Литература:

1. Воробьева Т.Н., Вовнобой Г.М. Экологические проблемы применения пестицидов на виноградниках // Материалы международной научно-практической конференции «Садоводство и виноградарство 21 века» (7-10 сент. 1999 г.). Ч. 4. Виноградарство. Краснодар, 1999. С. 128-131.

2. Горенштейн Р.С. Об остатках ГХБЦ в вине и виноградном соке // Защита растений. 1973. №1. С. 27.

3. Динамика содержания остаточных количеств фосфорорганических пестицидов в винограде / Н.Д. Дарчиян [и др.] // Сборник трудов Груз. НИИ санитарии и гигиены. Тбилиси, 1974. С. 201-204.

4. Способ удаления остаточных количеств ядохимикатов из суслу и вина: авторское свидетельство №272247 СССР МПК С12G1/02 / Д.М. Гаджиев; №1257184/28-1; заявл. 15.07.68; опубл. 4.09.70. Бюл. №19.

5. Асриев Э.А., Курзо В.В. Предварительные данные об остаточных количествах хлорорганических фумигантов, ГХЦГ и полихлорбутадиена-80 в вине // О мерах, предотвращающих накопление пестицидов в пищевых продуктах: сборник. Москва, 1967. С. 30-32.

6. Воробьева Т.Н., Гугучкина Т.И. Влияние эупарена на качество вино-града и вина // Виноделие и виноградарство СССР. 1981. №4. С. 10-12.

7. Воробьева Т.Н., Киян А.Т., Вовнобой Г.М. Способ производства вино-градного витаминного эликсира «Сальвита» / Краснодар. ЦНТИ. Краснодар, 1999. С. 128-131.

8. Воробьева Т.Н. Динамика остаточных количеств пестицидов и регламенты их применения против основных вредителей и болезней винограда в условиях Краснодарского края: автореф. дис. ... канд. с-х. наук. Краснодар, 1982. 22 с.

9. Мельников Н.Н. Современные направления создания новых пестицидов // Агрохимия. 1986. №2. С. 119-129.

10. Багдарина А.А. Физиологические основы действия инсектицидов на растения. Ленинград; Москва: Сельхозиздат, 1999. 162 с.

11. Головлева Л.А. Метаболизм и деградация пестицидов и ксенобиотиков // Агрохимия. 1983. №6. С. 123-132.

12. Гаина Б.С., Давид С.И., Белова В.К. Влияние пестицидов на брожение виноградного сусла // Пищевая промышленность. 1989. №8. С. 55-56.
13. Глухова Л.Г. Гематологический аспект контакта с хлор- и фосфорсодержащими ядохимикатами // Гигиена и санитария. 1987. №7. С. 53-56.
14. Оценка качества винных дистиллятов, применяемых в виноделии / Н.М. Агева [и др.] // Виноград и вино России. 1999. №4. С. 20.
15. Валуйко Г.Г., Зинченко В.И., Мехузла Н.А. Стабилизация виноградных вин / под общ. ред. проф., д-ра техн. наук Г.Г. Валуйко. 2-е изд. перераб. Симферополь: Таврида, 1999. 207 с.
16. Rotwein-mehr als roter Wein // DL. Weinmag-1977/-N13/-S/15-20/
17. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. Москва: Химия, 1987. 712 с.
18. Агапова С.И. Оптимальная система защиты виноградников от вредителей и болезней на основе фитосанитарного мониторинга // Материалы международной научно-практической конференции «Садоводство и виноградарство 21 века» (7-10 сент. 1999 г.). Ч. 4. Виноградарство. Краснодар 1999. С. 126-127.

Literature:

1. Vorobyeva T.N., Vovnoboy G.M. Ecological problems of pesticide application in vineyards // Proceedings of the international scientific and practical conference "Horticulture and Viticulture of the 21st Century" (September, 7-10, 1999). Part 4. Viticulture. Krasnodar, 1999. P. 128-131.
2. Gorenshtein R.S. On the Remains of HCBT in Wine and Grape Juice // Plant Protection. 1973. № 1. P. 27.
3. Dynamics of the content of residual amounts of organophosphorus pesticides in grapes / N.D. Darchiyan [et al.] // Collected Works of Georgian Research Institute of Sanitation and Hygiene. Tbilisi, 1974. P. 201-204.
4. Method for removing residual amounts of pesticides from wort and wine: copyright certificate No. 272247 of the USSR IPC C12G1 / 02 / D.M. Ghajiyev; No. 1257184 / 28-1; claimed. 15.07.68; publ. 4.09.70. Bul. No. 19.
5. Asriev E.A., Kurzo V.V. Preliminary data on residual amounts of organochlorine fumigants, HCCN and polychlorobutadiene-80 in wine // On measures that prevent accumulation of pesticides in food: a collection of studies. Moscow, 1967. P. 30-32.
6. Vorobyeva T.N., Guguchkina T.I. Effect of euparen on the quality of grapes and wine // Wine-making and viticulture of the USSR. 1981. № 4. P. 10-12.
7. Vorobyova T.N., Kihyan A.T., Vovnoboy G.M. Method of production of "Salvita" grape vitamin elixir / Krasnodar. CNTI. Krasnodar, 1999. P. 128-131.
8. Vorobyeva T.N. Dynamics of residual amounts of pesticides and regulations for their use against the main pests and diseases of grapes in the Krasnodar Territory: dis. ... Cand. Agr. sciences. Krasnodar, 1982. 22 p.
9. Melnikov N.N. Modern directions of creating new pesticides // Agrochemistry. 1986. № 2. P. 119-129.
10. Bagdarina A.A. The physiological basis of the action of insecticides on plants. Leningrad; Moscow: Selkhozizdat, 1999. 162 p.
11. Golovleva L.A. Metabolism and degradation of pesticides and xenobiotics // Agrochemistry. 1983. No. 6. P. 123-132.

12. Gaina B.S., David S.I., Belova V.K. *Influence of pesticides on fermentation of grape wort* // *Food industry*. 1989. № 8. P. 55-56.
13. Glukhova L.G. *Hematologic aspect of contact with chlorine and phosphorus-containing pesticides* // *Hygiene and Sanitation*. 1987. № 7. P. 53-56.
14. *Evaluation of the quality of wine distillates used in winemaking* / N.M. Ageeva [and others] // *Grapes and wine of Russia*. 1999. № 4. P. 20.
15. Valuyko G.G., Zinchenko V.I., Mekhuzla N.A. *Stabilization of grape wines / under the general/ general ed. by prof., Dr. Tech. G.G. Valuiko. 2 nd ed. rev. Simferopol: Tavrida, 1999. 207 p.*
16. *Rotwein-mehr als roter Wein* // *DL. Weinmag-1977 / -N13 / -S / 15-20 /*
17. Melnikov N.N. *Pesticides. Chemistry, technology and application. Moscow: Chemistry, 1987. 712 p.*
18. Agapova S.I. *Optimum system of protection of vineyards from pests and diseases on the basis of phytosanitary monitoring* // *Materials of the international scientific and practical conference "Horticulture and Viticulture of the 21st Century" (September 7-10, 1999). Part 4. Viticulture. Krasnodar 1999. P. 126-127*