

УДК 663.253/.258.8:543.06

DOI 10.30679/2587-9847-2020-29-310-316

НЕКОТОРЫЕ ПОДХОДЫ К ВЫЯВЛЕНИЮ ДОБАВКИ ВОДЫ В ВИНАХ

Червяк С.Н., канд. техн. наук, научный сотрудник лаборатории химии и биохимии вина,
Аникина Н.С., д-р техн. наук, ст.н.с., зав. лабораторией химии и биохимии вина,
Рябинина О.В., младший научный сотрудник лаборатории химии и биохимии вина,
Ермихина М.В., научный сотрудник лаборатории химии и биохимии вина
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Всероссийский
национальный научно-исследовательский институт виноградарства и виноделия
"Магарач" РАН" (Ялта)*

Реферат. Фальсификация вин путем внесения воды приводит к изменению их физико-химических показателей и характеристик. Целью исследования являлся поиск эффективных методов идентификации винопродукции для усиления системы контроля качества. Проанализированы и установлены зависимости изменения количественного состава модельных систем и их качественных характеристик при внесении воды в количестве 10-50% на стадии мезги. Полученные данные свидетельствуют о том, что определение нормируемых показателей не позволяет выявить наличие запрещенной добавки, а применение монокомпонентных критериев для идентификации в винах добавки воды недостаточно. Исследуемые показатели, такие как профиль органических кислот, фенольного комплекса, содержание Ca^{2+} и Cl^- , величина вязкости и электропроводности, а также глицириновый фактор при идентификации винопродукции не характеризуются высокой степенью зависимости от степени разбавления мезги. По результатам исследования наиболее информативным критерием химического состава и свойств модельных систем является буферная емкость образцов (щелочной и кислотной составляющей их буферных свойств). Установленные закономерности придают перспективности направлению исследования и требуют создания банка данных с целью установления диапазонов показателя подлинных вин. Массовая концентрация золы и щелочность золы могут служить вспомогательными критериями натуральности вин после проведения дополнительных исследований.

Ключевые слова: фальсификация, буферная емкость, мономерные антоцианы, зола, щелочность золы.

Summary. Falsification of wines by adding water leads to a change in their physicochemical parameters and characteristics. The aim of the study was to find effective methods of wine products identification to strengthen the quality control system. The dependence of changes in the quantitative composition of model systems and their qualitative characteristics when water is added in the amount of 10-50% at the pomace stage is analyzed and established. The entries obtained indicate that the determination of specified parameters does not allow revealing the presence of a prohibited additive, and the use of monocomponent criteria for identifying water additives in wines is not enough. The profile of organic acids and phenolic complex, the content of Ca^{2+} and Cl^- , the value of viscosity and electrical conductivity, the glycerol factor of model systems depend on the degree of adulteration of the pomace with water, but do not allow to identify the presence of the introduced component. According to the results of the study, the most informative criterion of the chemical composition and the properties of model systems is the buffer capacity of samples (alkaline and acidic constituent of their buffer properties). The established patterns give a perspective to the direction of research and require the creation of a databank in order to establish the range of the original wine parameter. The mass concentration

of ash and the ash alkalinity can serve as auxiliary criteria of wine naturalness after conducting the additional research.

Key words: falsification, buffer capacity, monomeric anthocyanins, ash, ash alkalinity

Введение. Фальсификация (от лат. falsifico – подделываю) – изменение типа или состава и свойств продукта, а также использование в производстве приемов, способов или веществ, запрещенных или не предусмотренных нормативной документацией [1].

В последние годы во многих странах мира проблема натуральности винодельческой продукции становится всё более актуальной. По данным Международного центра по алкогольной политике 30% представленного на мировом рынке алкоголя являются контрафактными, а 20% потребляемого вина поддельными [2, 3]. К числу наиболее распространенных способов фальсификации (подделки) винопродукции относится разбавление вина водой.

Известно, что вино представляет собой сложную многокомпонентную систему, являющуюся ионно- и молекулярно-дисперсным раствором веществ в воде, которые определяют ее физико-химические особенности и органолептические характеристики. Основным количественным компонентом сусла и вина является вода биологического происхождения, поступающая в ягуду из почвы вместе с минеральными веществами, причем ее содержание зависит от степени зрелости винограда. В воде растворены и находятся в коллоидном или суспендированном состоянии более 500 различных органических и минеральных веществ. При разбавлении винопродукции водой баланс компонентов, создающийся в ходе технологических операций при получении виноматериалов и вин, нарушаются [3].

Данный вид фальсификации можно установить органолептически, однако надежность и границы чувствительности данного метода невысоки. Способам идентификации разбавленных водой вин посвящено множество работ, на основании которых разработаны методы выявления наличия запрещенного компонента в винопродукции путем определения специфических показателей (массовая концентрация пролина, катионно-анионный состав, вязкость, pH, буферная емкость) и их соотношений [3-8].

Добавка воды в сусло или виноматериал приводит к изменению диэлектрических свойств готового продукта [3], модификации его компонентного и дифференциального изотопного состава, что можно зафиксировать, применяя совокупность спектроскопии ЯМР ядер протия ^1H и дейтерия $^2\text{H(D)}$, масс-спектрометрию изотопного отношения (IRMS) и диэлектromетрию миллиметрового диапазона длин волн [9]. Согласно литературным данным, перспективным способом выявления добавки воды в винопродукцию является исследование биологического фракционирования стабильных изотопов кислорода ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) в биологической воде винограда [10-13]. Широкое распространение данных методов сдерживается специфичностью оборудования и достаточной материалоемкостью исследований. Метод измерения комплексной диэлектрической проницаемости на сверхвысоких частотах позволяет детектировать добавку воды в вино в количестве от 1%, а сам процесс измерения достаточно прост и оперативен. Однако данный метод эффективен только при наличии контрольного (неразбавленного) образца [4].

Разработка новых более эффективных методов идентификации винодельческой продукции, а также расширение уже существующих баз данных позволит дополнить и усилить систему контроля качества продукции.

Материалы и методы исследования. Объектами исследований были красные столовые сухие виноматериалы и модельные системы, полученные "по-красному" способу из винограда сорта Каберне-Совиньон (РК, пос. Угловое) в условиях микровиноделия в лаборатории химии и биохимии вина института "Магарах" в сезон 2019 г.

Опытные образцы были приготовлены согласно следующей технологической схеме: дробление винограда с гребнеотделением → настаивание мезги в течение 12 часов → внесение водопроводной воды в количестве 0-30% → брожение с использованием расы дрожжей 47-К из Коллекции микроорганизмов виноделия "Магарач" (КМВ "Магарач") до 1/3 несброженных сахаров → прессование мезги → дображивание → снятие с дрожжей. В отпрессованную мезгу (выжимку без предварительного разбавления) после сбраживания 2/3 сахаров вносили воду в соотношении 1:1, а также сахарозу из расчета получения массовой концентрации сахаров исходного винограда. Контролем служили образцы без разбавления. Исследование проводили в трех повторностях.

Массовая концентрация сахаров в винограде варьировала в диапазоне 22,8-24,4 г/100 см³.

Методика работы предусматривала определение качественного состава и количественного содержания компонентов фенольного и углеводно-кислотного комплексов исследуемых образцов, массовой концентрации приведенного экстракта, глицерина, золы, щелочности, анионов хлора и ионов кальция, величины pH, вязкости и электропроводности согласно общепринятым в виноделии методам анализа [2, 6]. Глицериновый фактор определяли как соотношение массовой концентрации этилового спирта и глицерина, умноженное на 100. Анализ буферных свойств опытных образцов осуществляли с помощью предложенного Гержиковой В.Г. метода, основанного на щелочном (БЕщ) и кислотном (БЕк) титровании пробы [14]. Массовое содержание органических кислот определяли методом ВЭЖХ на хроматографе Shimadzu LC20 Prominace (Япония).

Полученные экспериментальные данные обрабатывали с помощью методов математической статистики на основе пакета прикладных программ MS Office Excel.

Обсуждение результатов. Анализ экспериментальных данных показал, что увеличение степени разбавления исходного сырья вызывает плавное снижение концентрации основных физико-химических показателей образцов: объемной доли этилового спирта, массовой концентрации приведенного экстракта, глицерина, а также незначительное снижение pH (табл. 1).

Таблица 1 – Значения показателей углеводно-кислотного комплекса виноматериалов и модельных систем*

Степень разбавления, %	pH	Об. доля этилового спирта, %	Массовая концентрация, г/дм ³			Глицериновый фактор
			сахаров	приведенного экстракта	глицерина	
0	3,34	14,2	1,4	26,4	9,2	8,2
10	3,28	12,7	0,9	23,6	7,8	7,8
20	3,25	11,0	0,7	19,9	6,9	7,9
30	3,26	9,0	1,1	17,7	5,9	8,3
50	3,25	14,5	2,0	25,9	8,8	7,7

* - в таблице представлены усредненные значения трех повторностей опыта

В модельных системах с настаиванием на разбавленной водой выжимке содержание этилового спирта, приведенного экстракта и глицерина приближается к аналогичным значениям в контрольном варианте, что обусловлено внесением сахарозы при корректировке сахаристости выжимки. Полученные данные свидетельствуют о том, что определение нормируемых показателей не позволяет выявить наличие запрещенной добавки и обуславливает необходимость обоснования дополнительных критериев. Глицериновый фактор, который представляет собой соотношение содержания этилового

спирта и глицерина и позволяет выявлять в вине наличие этих компонентов эндогенного происхождения в случае добавления воды оказался неэффективным.

Анализ углеводно-кислотного комплекса исследуемых образцов показал, что разбавление мезги водой на 10-30% приводит к пропорциональному снижению суммы органических кислот в модельных системах на 13-19% преимущественно за счет уменьшения содержания яблочной и молочной кислот (рис. 1). В то же время массовая концентрация винной и лимонной кислот существенно не изменяется и колеблется в пределах 2,4-2,6 г/дм³ и 0,7-0,9 г/дм³ соответственно. Вероятно, в отношении винной кислоты, это связано с выпадением ее солей в процессе брожения [15]. В результате анализа фенольного комплекса исследуемых образцов установлено, что при внесении воды на стадии мезги параллельно протекают два процесса: снижение общего содержания фенольных веществ по мере увеличения доли воды, а также увеличение массовой концентрации мономерных антоцианов в результате экстракции из кожицы ягод (рис. 2). Так, при содержании водного ингредиента в количестве 10% массовая концентрация фенольных веществ в виноматериале снижается на 23%, а при 30% – на 45%. В вариантах опыта с соотношением мезги и водной фракции 1:1 содержание компонента приближается к контролю и составляет 92% от его содержания. В то же время при аналогичном разбавлении массовая концентрация мономерных антоцианов в виноматериале составляет 119% и 88% соответственно, а при доле воды 50% возрастает до 132%. Доля мономерных антоцианов в сумме фенольных веществ модельных систем составляет 20-22%, что в 1,4-1,6 раза выше контроля.

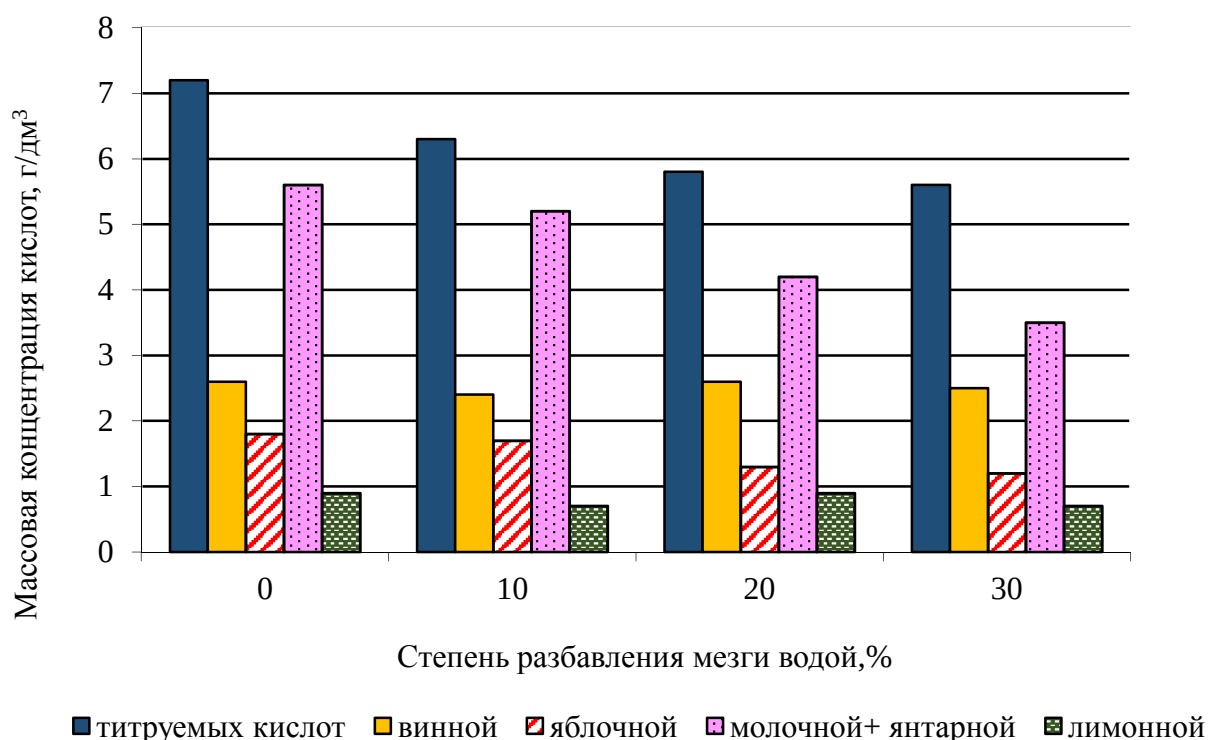


Рисунок 1 – Влияние степени разбавления мезги водой на состав кислотного комплекса модельных систем

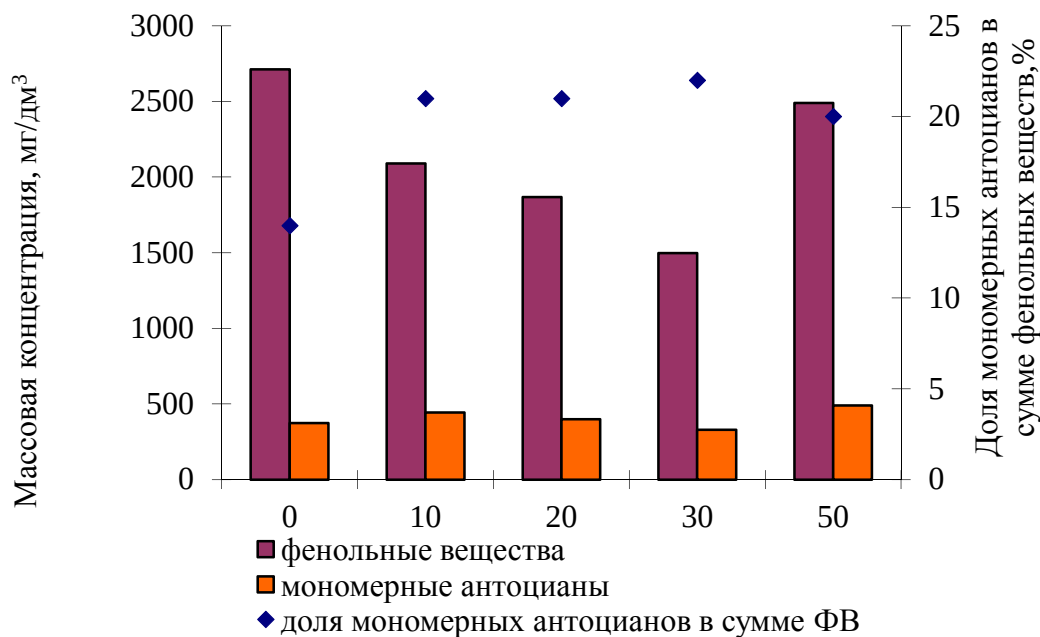


Рисунок 2 – Влияние степени разбавления мезги водой на состав фенольного комплекса модельных систем

При оценке реологических свойств модельных систем установлено, что величина вязкости в них снижается по мере увеличения доли воды эндогенного происхождения (табл. 2). Для вариантов опыта, полученных внесением компонента на выжимку, величина показателей приближается к значениям контрольного образца, что может быть обусловлено зависимостью от исходной сахаристости бродильной смеси.

Таблица 2 – Физико-химические показатели виноматериалов и модельных систем

Степень разбавления, %	Электропроводность, мСм/см	Вязкость, мм²/с	Щелочность золы, мг-экв/дм³	Массовая концентрация		
				золы, г/дм³	хлоридов, мг/дм³	кальция, мг/дм³
0	1,86	1,81	28,5	2.51	14	77
10	1,84	1,71	26,0	2.03	12	80
20	1,90	1,55	21,0	1.83	12	80
30	1,93	1,47	16,0	1.51	12	74
50	1,73	1,75	19,5	1.65	14	88

Зола и щелочность являются показателями, рекомендованными для выявления вин, разбавленных водой, и вин "петио" [6]. Согласно полученным данным, массовая концентрация золы и значение ее щелочности в зависимости от концентрации внесенной воды характеризуются высокой степенью линейной зависимости ($r = -0.83$ и -0.79 соответственно). Однако несмотря на это рассматриваемые показатели не позволили выявить наличие в модельных системах запрещенной добавки. Можно предположить, что дифференциация диапазонов значений показателя для белых и красных вин в дальнейшем позволит использование показателей золы и щелочность для оценки качества винопродукции.

Изменение компонентного состава вин, вызванное добавлением воды, непосредственно влияет на физико-химические характеристики, в частности, щелочную и

кислотную буферную емкость. Полученные данные свидетельствуют о том, что в модельных системах по мере увеличения доли внесенной воды значение обоих показателей снижается (рис. 3). Линейная зависимость между степенью разбавления водой и значением показателя буферных свойств образцов подтверждается высокими значениями коэффициента корреляции Пирсона (r), который составляет -0.97 и -0.98 для показателей БЕк и БЕщ соответственно.

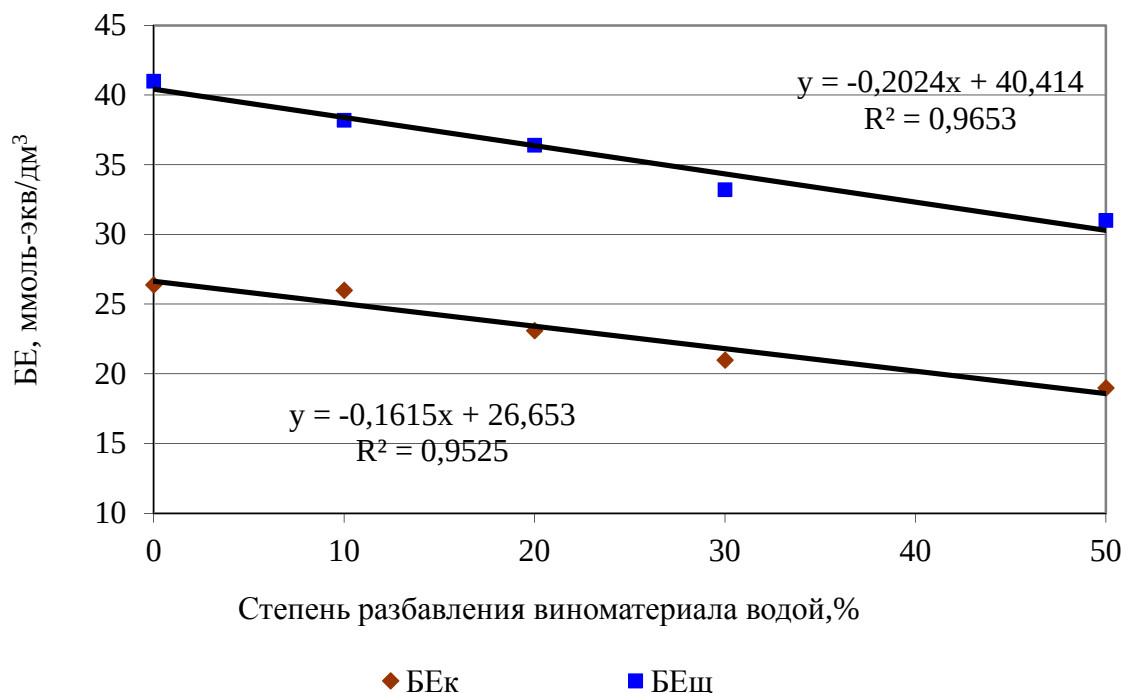


Рисунок 3 – Изменение буферной емкости модельных систем при разбавлении водой

Выводы. Таким образом, фальсификация вин путем внесения воды приводит к изменению их физико-химических показателей и характеристик. В результате исследований показано, что применение монокомпонентных критериев для идентификации в винах добавки запрещенного компонента недостаточно. Из исследуемых критериев химического состава и свойств модельных систем наиболее информативным является буферная емкость образцов. Установленные закономерности придают перспективности направлению исследования и требует создания банка данных с целью установления диапазонов показателя подлинных вин. Массовая концентрация золы и щелочность золы могут служить вспомогательными критериями натуральности вин после проведения дополнительных исследований.

Литература

1. ГОСТ Р 32030 2013 Вина столовые и виноматериалы столовые. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 15 с.
2. Przyswa E. Protecting Your Wine. Stop counterfeiters from selling cheap imitations of your premium brand, Wines&Vines, 2014. Режим доступа: <https://www.winesandvines.com/features/article/136584/Protecting-Your-Wine>.
3. Аникина Н.С., Гержикова В.Г., Гниломедова Н.В., Погорелов Д.Ю. Методология

идентификации подлинности вина. Симферополь: ДИАЙПИ, 2017. 152 с.

4. Шелудько О.Н., Гугучкина Т.И. Критериальный метод идентификации винных напитков // Научные труды Северо-Кавказского зонального научно-исследовательского института садоводства и виноградарства. 2015. Т. 7. С. 227-234.

5. Жиликова Т. А., Аристова Н. И., Панова Э. П., Лутков И.П., Сластья Е.А., Беляев В.И. современные методы контроля показателей качества и безопасности виноградных вин // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. 2006. Т. 19 (58), № 2. С. 84-93.

6. Гугучкина Т.И., Якуба Ю.Ф., Агеева Н.М., Марковский М.Г. Применение капиллярного электрофореза для анализа вин и коньяков // InWine2005: сб. материалов междунар. конф. Кишинев, 2005. С.124-125

7. Методы технохимического контроля в виноделии / [Под ред. В.Г. Гержиковой]. – Симферополь: Таврида, 2009. – (Серия науч.-техн. лит. по виноделию). 304 с.

8. Аникина Н.С., Гержикова В.Г., Гниломедова Н.В., Червяк С.Н., Погорелов Д.Ю., Ермихина М.В., Рябинина О.В., Михеева Л.А. Совершенствование методологии выявления фальсифицированной винопродукции // Магараç. Виноградарство и виноделие. 2019. Т. 21, № 1 (107). С. 75-79

9. Колеснов А.Ю, Агафонова Н.М. Контроль подлинности и качества винодельческой продукции. Часть 3. Метод IRMS/SIRA в исследовании состава стабильных изотопов углерода в компонентах винограда и винодельческой продукции Крыма // Контроль качества продукции. 2016. № 6. С. 45-53.

10. Buzek F., Cejkova B., Jackova I., Lnenickova Z. The $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio of retail Moravian wines from the Czech Republic in comparison with European wines // Czech J. Food Sci. 2017. Vol. 3(35). P. 200-207. DOI: 10.17221/205/2016-CJFS.

11. Dordevic N., Camin F., Marianella R.M., Postma G.J., Buydens L.M.C., Wehrens R. Detecting the addition of sugar and water to wine // Australian Journal of Grape and Wine Research. 2013. Vol. 19, iss. 3. Pp. 324-330 DOI: 10.1111/ajgw.12043

12. Smajlovic I., Wang D., Túri M., Qiding Z., Futó I., Veres M., Sparks K.L., Sparks J.P., Jakšić D., Vuković A., Vujadinović M. Quantitative analysis and detection of chaptalization and watering down of wine using isotope ratio mass spectrometry // BIO Web of Conferences. 2019. 15, 02007 9 p. <https://doi.org/10.1051/bioconf/2019150200742ndWorld Congress of Vine and Wine>

13. Колеснов А.Ю, Агафонова Н.М., Зенина М.А. Масс-спектрометрия стабильных изотопов кислорода $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в винограде и винодельческой продукции Крыма // Аналитика. 2016. № 3(28). С. 72-82.

14. Гержикова В.Г., Погорелов Д. Ю., Ермихина М.В., Михеева Л.А. Модификация метода определения буферной емкости столовых виноматериалов // Магараç. Виноградарство и виноделие. 2018. № 1 (103). С. 44-46

15. Гержикова В.Г., Червяк С.Н., Иванова Е.В. Роль винной кислоты в формировании качества хересных виноматериалов // Магараç. Виноградарство и виноделие. 2015. № 1. С. 29-30.