

УДК 663.8

КРИТЕРИАЛЬНЫЙ МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ ВИННЫХ НАПИТКОВ**Шелудько О.Н.**, канд. хим. наук, **Гугучкина Т.И.**, д-р с.-х. наук*Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства» (Краснодар)*

Реферат. Проведена оценка влияния на изменение качественных показателей вин, входящих в состав винных напитков, способа и степени их разбавления. Предложен критериальный метод идентификации винных напитков, основанный на титровании пробы с последующим нахождением критерия подлинности по выведенному корреляционному уравнению.

Ключевые слова: метод идентификации, винные напитки, критерии, уравнение

Summary. It is carried out the evaluation of the influence of the method and the degree of wines dilution on the change of quality indicators of wines in the composition of wine beverages. The criteria methods of identification of wine beverages, based on the titration of the sample, with following finding of authenticity criterion on the offered correlation equation is suggested.

Key words: identification method, wine drinks, criterions, equations

Введение. На российском рынке винодельческой продукции дешёвый ценовой сегмент в основном представлен недорогими винными напитками, потребление которых зависит от средних доходов населения [1]. Как показал опыт прошлых лет, объем потребления винных напитков не может сильно снизиться, так как существуют потребители с высоким доходом [2].

Согласно принятым в Российской Федерации терминам и определениям, винный напиток – это винодельческий продукт с объемной долей этилового спирта от 1,5 % до 22,0 %, с насыщением или без насыщения двуокисью углерода, содержащий не менее 50 % виноматериалов с добавлением или без добавления ректифицированного спирта, произведенного из пищевого сырья, и (или) спиртованных виноградного или фруктового (плодового) сула, и (или) винного дистиллята, и (или) фруктового (плодового) дистиллята, и (или) сахаросодержащих продуктов, и (или) ароматических и вкусовых добавок, и (или) пищевых красителей, и (или) воды [3].

Отличительной особенностью винных напитков является наличие в составе продукта не менее 50 % виноматериалов. Однако при органолептическом анализе часто обнаруживается, что качество винных напитков неудовлетворительное и ставит под сомнение наличие в них натуральной винной основы. Исходя из этого, идентификация винных напитков должна включать определение процентного содержания виноматериалов в составе напитков.

В настоящее время для оценки качества и определения подлинности винодельческой продукции разработано большое число интересных и достаточно информативных методов, основанных на таких физико-химических методах, как капиллярный электрофорез, атомно-абсорбционная спектрофотометрия, спектрофотометрия в УФ и видимом диапазоне, поточная ультрамикроскопия и микродиффузия и др. Для выявления разбавленных водой вин методом капиллярного электрофореза определяют анионно-катионный состава вина, в том числе ионы хлора, катионы натрия [4, 5]. Также определяют массовую концентрацию золы и ее щелочность. Для обнаружения экзогенной воды в винах предложен метод изотопной масс-спектрометрии [6]. Анализируют такие показатели, как соотношение «спирт/приведенный экстракт», соотношение «приведенный экстракт + титруемые кислоты + фенольные вещества/вязкость», показатель Фонзе-Диакона – отношение массовой концентрации винной кислоты к массовой концентрации калия и др. [7].

Однако данные методы разработаны для выявления вин, приготовленных с нарушением технологии. Методология идентификации винных напитков в настоящее время отсутствует. Цель работы – выявить степень влияния разбавления виноградных виноматериалов на количественное изменение критериев винных напитков с разработкой способа идентификации винных напитков электрохимическим методом.

Объекты и методы исследований. В качестве объектов исследований использовали вина, виноматериалы, выработанные различными предприятиями Краснодарского края, Ростовской области и импортные, модельные растворы, растворы органических кислот. Для изучения влияния степени разбавления вин (виноматериалов) модельными растворами, приготовленными на основе воды, на количественное изменение качественных физико-химических показателей (далее критериев винных напитков) готовили модельные смеси разными способами: смешивали столовое вино (виноматериал) с водно-спиртовым раствором, подкисленным винной кислотой для доведения готовой смеси до кондиций по содержанию спирта и титруемой кислотности, соответствующих требованиям нормативных документов на вина столовые и (или) винные напитки (объемная доля спирта 10%, массовая концентрация титруемых кислот в пересчете на винную 5 г/дм^3), или смешивали столовое вино (виноматериал) с водно-спиртовым раствором, подкисленным винной кислотой и ее средней солью в различных пропорциях.

В исследованиях использовали подлинные столовые вина и модельные смеси с содержанием столового вина (виноматериала) 90%, 80%, 70%, 60%, 50%, 40%, 30%, 20% и 10%. Для подкисления модельных смесей применяли винную кислоту или смесь винной кислоты и ее средней соли в количестве 30%. Далее в опытных образцах определяли физико-химические показатели, согласно требованиям ГОСТ 31729, массовую концентрацию золы и ее щелочность по ГОСТ Р 53954, массовую концентрацию приведенного экстракта по ГОСТ 32000, массовые концентрации органических кислот по ГОСТ Р 52841, определяли массовые концентрации катионов аммония, калия, натрия, магния, кальция методом капиллярного электрофореза с использованием системы «Капель 105 М» и проводили титрование вин (виноматериалов) и модельных растворов с последующей математической обработкой [8]. Все измерения проводились с требуемой повторностью и оценкой показателей прецизионности. Математическую обработку экспериментальных данных проводили с помощью ПК в математическом пакете – Mathcad-15.

Обсуждение результатов. Результаты исследований модельных растворов, имитирующих по основному составу винные напитки, показали, что такие физико-химические показатели, как объемная доля этилового спирта, массовая концентрация летучих кислот, соответствовали установленным требованиям к винным напиткам (табл. 1).

Модельные растворы, в которых при составлении купажа применяли для доведения кондиций по кислотности – 5 г/дм^3 винную кислоту или смесь винной кислоты с ее средней солью, соответствовали установленным требованиям для винных напитков по объемной доле этилового спирта, массовой концентрации летучих и титруемых кислот (табл. 2).

Приведенный экстракт является контролируемым показателем для вин и согласно требованиям, установленным к качественным показателям столовых вин и виноматериалов, его значения не могут быть ниже 16 г/дм^3 для белых вин (виноматериалов) и 17 г/дм^3 для красных вин (виноматериалов). Следовательно, в винных напитках с учетом требований к их составу значение массовой концентрации приведенного экстракта должно быть не менее 8 г/дм^3 .

Во всех опытных образцах были найдены массовые концентрации приведенного экстракта для рассмотрения данного показателя как критерия качества, подтверждающего винную основу в винных напитках. Действительно, при разбавлении натурального вина

водно-спиртовым раствором концентрация приведенного экстракта уменьшалась пропорционально разбавлению, и в модельных растворах с незначительным содержанием вина этот показатель был низким (см. табл. 1).

Таблица 1 – Физико-химические показатели вин и модельных растворов без добавления винной кислоты

Образец	Объемная доля этилового спирта, %	Масс. концентр. титруемых кислот в пересчете на винную кислоту, г/дм ³	Масс. концентр. летучих кислот в пересчете на уксусную кислоту, г/дм ³	Масс. концентр. приведенного экстракта, г/дм ³
Столовое красное вино (вино) без разбавления	11,0	6,4	1,02	23,4
Купаж (вино 80% и водно-спиртовой раствор 20%)	10,8	5,1	0,82	18,7
Купаж (вино 60% и водно-спиртовой раствор 40%)	10,6	3,8	0,61	14,0
Купаж (вино 40% и водно-спиртовой раствор 60%)	10,4	2,6	0,41	9,4
Купаж (вино 20% и водно-спиртовой раствор 80%)	10,2	1,3	0,20	4,7

Массовые концентрации приведенного экстракта в модельных растворах, приготовленных на основе вина и водно-спиртового раствора с добавлением винной кислоты или с добавлением смеси винной кислоты и ее средней соли, были ниже, чем в натуральных винах, однако даже в модельных растворах с содержанием вина 20% массовая концентрация приведенного экстракта была более 8,0 г/дм³ (см. табл. 2).

Следовательно на основании результатов испытаний установлено, что количественное значение приведенного экстракта зависит не только от процентного содержания вина в купаже винного напитка, но и от способа его приготовления (например, добавление других веществ, повышающих массовую концентрацию приведенного экстракта, в том числе разрешенные к применению некоторые органические кислоты).

Интересны результаты определений массовых концентраций золы и ее щелочности. Зола является показателем общего количества минеральных веществ в винах и представляет собой остаток после сжигания органических соединений. Содержание золы зависит от особенностей сорта винограда, климатических условий года, технологии переработки винограда и обработки виноматериалов. Массовая концентрация золы колеблется от 1,3 до 4 г/дм³. Щелочность золы представляет собой сумму катионов (кроме аммония), связанных с органическими кислотами вина, выражается в мг-экв/дм³. Значения варьируют от 10 до 30 мг-экв/дм³ [9]. Во всех опытных образцах нами были определены показатели массовой концентрации золы и ее щелочность (табл. 3).

Отмечено, что эти показатели уменьшались в образцах, приготовленных разбавлением натуральных вин водно-спиртовой смесью или водно-спиртовой смесью с добавлением винной кислоты пропорционально степени разбавления.

В модельных растворах, полученных в результате купажирования вина с водно-спиртовым раствором, раствором винной кислоты с добавлением средней соли винной

кислоты даже при содержании вина 20 %, массовая концентрация золы и ее щелочность находились на нижнем уровне, характерном для натуральных вин.

Таблица 2 – Физико-химические показатели модельных растворов с добавлением винной кислоты и ее соли

Образец	Объемная доля этилового спирта, %	Масс. концентр. титруемых кислот в пересчете на винную, г/дм ³	Масс. концентр. летучих кислот в пересчете на уксусную, г/дм ³	Массовая концентр. приведенного экстракта, г/дм ³
Купаж (вино 50%, водно-спиртовой раствор 50%, винная кислота)	10,5	5,0	0,50	9,9
Купаж (вино 50%, водно-спиртовой раствор 50%, смесь винной кислоты и ее средней соли (30%))	10,5	5,0	0,50	10,0
Купаж (вино 20%, водно-спиртовой раствор 80%, винная кислота)	10,2	5,0	0,20	8,4
Купаж (вино 20%, водно-спиртовой раствор 80%, смесь винной кислоты и ее средней соли (30%))	10,2	5,0	0,20	8,5
Водно-спиртовой раствор и винная кислота	10,0	5,0	Менее 0,1	5,1
Водно-спиртовой раствор и смесь винной кислоты с ее средней солью (30%)	10,0	5,0	Менее 0,1	5,1

В модельных растворах, приготовленных без вина, но с добавлением средней соли винной кислоты были обнаружены зола и ее щелочность. Следовательно, добавление хорошо растворимой средней соли винной кислоты (калиевой) в количестве 30% к общей винной кислоте при составлении купажа повышает массовую концентрацию золы и ее щелочность в продукте, поэтому данные показатели как критерии качества винных напитков будут мало информативны.

Было показано, что на основе анализа форм кривых титрования электрохимическим методом можно судить о подлинности вина по предложенным специфическим критериям [10]. Важным критерием является время, пошедшее на титрование кислот, содержащихся в винах. Чем это время больше, тем больше разнообразие присутствующих кислот в вине. Так, время, пошедшее на титрование красных вин, находилось в интервале 212 ± 50 с, белых вин – 170 ± 20 с.

В результате проведенных исследований было установлено, что особенно информативно время, идущее на титрование в интервале рН от 5 до 9, которое оказалось значительно больше, чем время, идущее на титрование индивидуальных кислот и их смесей, входящих в состав вин.

Таблица 3 – Массовая концентрация золы, щелочность золы в исследуемых образцах

Образец	Определяемый показатель	
	Массовая концентрация золы, мг/дм ³	Щелочность золы, мг-эквNaOH/дм ³
Столовое красное вино (вино) без разбавления	2,86	26,40
Купаж (вино 80% и водно-спиртовой раствор 20%)	2,29	21,10
Купаж (вино 60% и водно-спиртовой раствор 40%)	1,72	15,90
Купаж (вино 40% и водно-спиртовой раствор 60%)	1,15	10,56
Купаж (вино 20% и водно-спиртовой раствор 80%)	0,60	5,28
Купаж (вино 50%, водно-спиртовой раствор 50%, винная кислота)	1,44	13,2
Купаж (вино 50%, водно-спиртовой раствор 50%, смесь винной кислоты и ее средней соли (30%))	1,64	24,17
Купаж (вино 20%, водно-спиртовой раствор 80%, винная кислота)	0,60	5,28
Купаж (вино 20%, водно-спиртовой раствор 80%, смесь винной кислоты и ее средней соли (30%))	1,00	9,68
Водно-спиртовой раствор и смесь винной кислоты с ее средней солью (30%)	0,86	4,30

Изучено изменение данного критерия для оценки степени разбавления вина водой. Кривые титрования, после соответствующей обработки [8, 10], приведены на рис. 1-3.

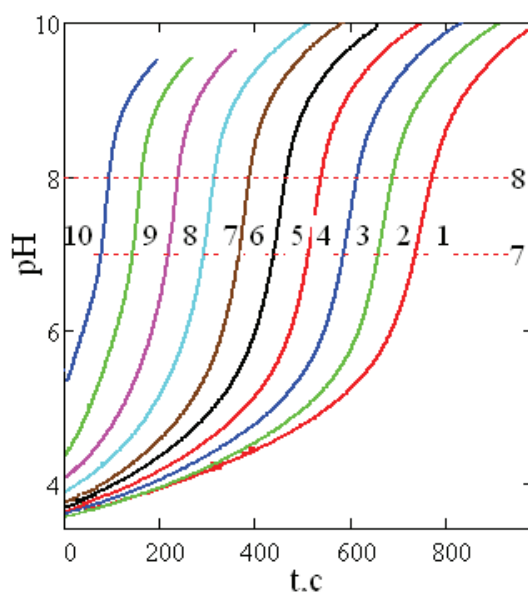


Рис. 1. Кривые титрования образца вина с содержанием, %: 1–100; 2– 90; 3– 80; 4 –70; 5 –60; 6 –50; 7–40; 8–30; 9– 20; 10 -10

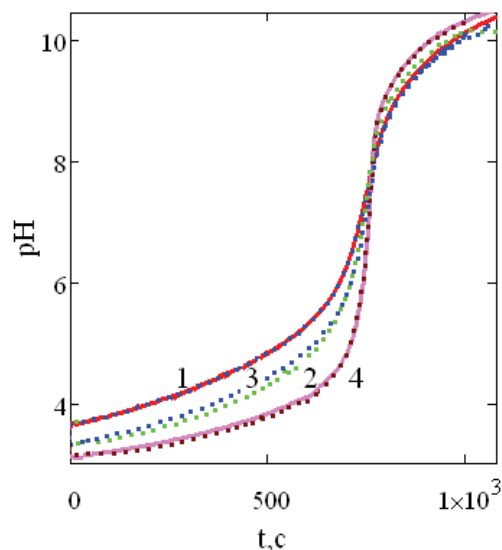


Рис. 2. Кривые титрования смесей вина с водно-спиртовым раствором винной кислоты. Содержание вина, %: 1 – 100; 2 – 67; 3 – 50; 4 – 0

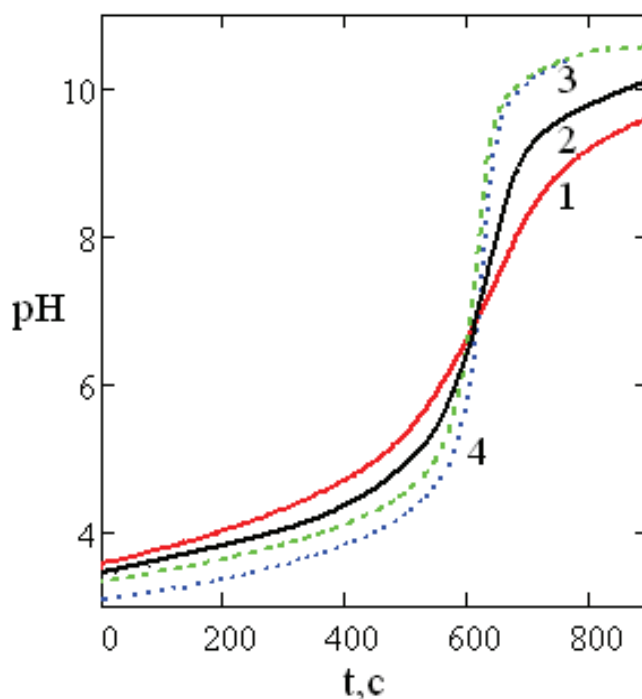


Рис. 3. Кривые титрования смесей вина с водно-спиртовым раствором винной кислоты с добавлением средней соли винной кислоты: 1 – вино, 100 %; 2 – вино, 50 % + винная кислота с добавлением 30 % средней соли и 10 % спирта; 3 – винная кислота с добавлением 30 % средней соли и 10 % спирта; 4 – винная кислота и 10 % спирта

Из данных рис. 1-3 видно, что разбавление вина приводит к уменьшению времени титрования в области pH от 5 до 9 вне зависимости от природы разбавителя. Разбавление водой приводит к увеличению начального значения pH (рис. 1), а разбавление раствором винной кислоты, наоборот, приводит к снижению pH (рис. 2). Добавление средней соли винной кислоты позволяет приблизить pH полученной смеси к исходному значению pH для чистого вина (рис. 3). В то же время добавление соли к винной кислоте не приводит к

изменению времени титрования в интервале рН от 6 до 8 (кривые 3, 4 на рис. 3). По изменению времени (Δt) титрования в интервале рН от 7 до 8 (опыт показал, что для изученных нами образцов столовых вин (виноматериалов) в этом интервале (Δt) отличается не более чем на 2%) нами построена зависимость $\omega - \Delta t$ (рис. 4).

На основании зависимости $\omega - \Delta t$ нами выведено уравнение, решение которого позволило определить степень разбавления вина:

$$\omega = (4,0 \pm 0,1)(\Delta t - (10 \pm 1)),\%$$

где ω – содержание натурального вина, %;

Δt – время, пошедшее на электрохимическое титрование пробы в интервале рН от 7 до 8.

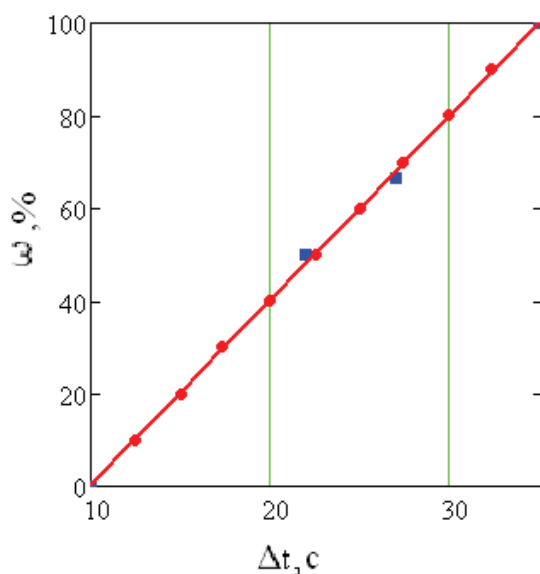


Рис. 4. Зависимость % содержания вина (ω) от Δt

● ● ● – данные рис. 1; ■ ■ ■ – данные рис. 2, 3

Погрешность определения содержание натурального вина, % (ω) и относительную ошибку оценивали по формулам:

$$s = \frac{\sqrt{(\omega_3 - \omega)^2}}{\omega + \omega_3};$$

$$\Delta \omega = \frac{\sum s}{\sqrt{n \cdot (n - 1)}}.$$

$$\Delta \omega = \pm 0,5\%$$

$$R(\omega, \Delta t) = 0,999,$$

где индекс э – экспериментальное значение,

n – число опытов,

$R(\omega, \Delta t)$ – коэффициент линейной регрессии кривой рис. 4.

Выводы. Проведено сравнение физико-химических показателей и экспериментальных кривых титрования исходных и разбавленных столовых вин (виноматериалов) с добавлением спирта, винной кислоты или смеси винной кислоты и ее средней соли.

Установлено, что контроль таких показателей, как приведенный экстракт, массовая концентрация золы и ее щелочность, в винных напитках не информативен, а величина этих показателей варьирует от способа разбавления винной основы. Показано, что процентное содержание вина прямолинейно зависит от времени изменения pH на интервале от 7 до 8 единиц.

Предложено соответствующее корреляционное уравнение вида $\omega = b \cdot (\Delta t - a)$. Дана статистическая оценка погрешности от точности параметров a и b . Показано, что разбавление вина водно-спиртовой смесью с добавлением винной кислоты практически не оказывает влияния на точность определения процентного содержания (ω) подлинного вина.

Установлено, что если время титрования пробы продукта на интервале от 7 до 8 единиц pH менее 20 с, то винный напиток был приготовлен с нарушением технологии. Значение параметра b варьировало в пределах 2 %.

Следовательно, по предложенному уравнению можно с достоверностью судить о подлинности вина или находить его долю в винных напитках, что является важным в области контроля за фальсифицированной винодельческой продукцией.

Литература

1. www.cfin.ru/press/prachical/2003-03/05.shtml
2. www.kubanexport.ru/download/wines_analysis.pdf
3. ГОСТ 31729-2012 Напитки винные. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2013. – 5 с.
4. Regueildesmethodesinternationalesdanalysesdesvinsetdesmours // Paris. – 1990.
5. Зинькевич, Э.Л. Аналитические испытания вин в странах ЕЭС / Э.Л. Зинькевич, В.Т. Косюра // Виноградарство и виноделие. – 1997. – № 3. – С. 25-27.
6. Оганесянц, Л.А. Определение экзогенной воды в винах методом изотопной масс-спектрометрии / Л.А. Оганесянц, А.Л. Панасюк, Е.И. Кузьмина, А.М. Зякун // Виноградарство и виноделие. – 2013. – № 5. – С. 19-21.
7. Экспертиза напитков: учеб. пособие / В.М. Позняковский [и др.]. – 4-е изд., испр. и доп. – Новосибирск, 2001. – 384 с.
8. Шелудько, О.Н. Влияние разбавления столовых вин на вид кривых титрования / О.Н. Шелудько, Т.И. Гугучкина, Н.К. Стрижов, В.К. Симоненко // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2014. – № 5-6. – С. 27-29.
9. Гержикова, В.Г. Методы технохимического контроля в виноделии / В.Г. Гержикова. – Симферополь: Таврида, 2002. – 260 с.
10. Шелудько, О.Н. Совершенствование электрохимического метода определения титруемых кислот в винах, соках, безалкогольных напитках / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Т.В. Гузик // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18. – № 1. – С. 58-65.