

СУЧАСНІ МЕТОДИ ВИВЧЕННЯ ПОХОДЖЕННЯ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЇ ВИН КНП

Е. Ж. Іукурідзе

Наведено аналіз зарубіжного досвіду та сучасного стану питання ідентифікації походження вина. Найчастіше для ідентифікації походження вина пропонується використовувати інструментальні методи аналізу – хроматографію, спектральний аналіз, ядерно-магнітний резонанс.

Ключові слова: ідентифікація, методи, походження, вино, ядерно-магнітний резонанс.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ВИН КНП

Э. Ж. Иукуридзе

Приведен анализ зарубежного опыта и современного состояния вопроса идентификации происхождения вина. Наиболее часто для идентификации происхождения вина предлагается использовать инструментальные методы анализа – хроматографию, спектральный анализ, ядерно-магнитный резонанс.

Ключевые слова: идентификация, методы, происхождение, вино, ядерно-магнитный резонанс.

CURRENT METHODS OF STUDY AND IDENTIFICATION OF ORIGIN WINES

E. Iukuridze

The ability to identify and study the origin of wine on its chemical composition is of great interest not only for regulatory bodies as a tool for detection of falsification, but also for the domestic wine industry companies interested in finding criteria for distinguishing their products. Analysis of the current state of the problem of identification of origin of wine is reflected in a significant number of publications, mostly in foreign sources. Most often to identify the origin of wine is offered to use instrumental methods of analysis - chromatography, spectral analysis, nuclear magnetic resonance. All these methods have high resolution and selectivity; provide an opportunity to define a set of criteria, which is characteristic for a specific geographic area. It is advisable to organize a national government program database and use it in the future for the production of high quality wines geographical origin and control of their origin.

Keywords: identification methods, the origin of the wine, nuclear magnetic resonance.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Виноградне вино є продуктом складного хімічного складу, у якому на сьогодні ідентифіковано більше 1400 складових, а виноградна рослина – визнана однією з найбільш пластичних у реакції на склад і вплив навколишнього середовища. Саме властивість пластичності зумовила активізацію досліджень у галузі енології, спрямованих на вивчення ролі терруару в проявах аспектів неповторності та індивідуальності якісних характеристик вина й визначила появу в класифікації категорій якості, безпосередньо пов'язаних із походженням. Методи вивчення походження та ідентифікації вина можна розділити на дві групи – органолептичні та інструментальні. Органолептичний аналіз реалізований у європейській практиці присвоєння винам категорії якості КНП та їх подальшим контролем за допомогою системи стандартів, що прописують умови проведення аналізу та виключають елемент суб'єктивності [1; 2].

Хімічні речовини, що відповідають за різноманіття ароматичних і смакових характеристик вина, знаходяться в області легких і нелетких сполук органічного та мінерального походження в макро- і мікрокількостях.

Активний розвиток інструментальних методів аналізу останнім часом дозволив істотно підвищити інформаційно-оперативний рівень на всіх етапах виробництва та контролю якості винопродукції. Найбільш інформативними з позиції ідентифікації походження вина можна вважати такі напрями, як хроматографічний аналіз, різні спектрографічні методи, ядерно-магнітний резонанс, ізотопна мас-спектрометрія, атомно-абсорбційна спектрофотометрія та ін. Результати спектрального аналізу можуть бути використані для створення індивідуальної характеристики, так званих «відбитків пальців» вина [3–6].

Мета статті. Можливість ідентифікації вина та вивчення походження за його хімічним складом дуже цікаві не лише для контролюючих органів як інструмент виявлення фактів фальсифікації, але і для підприємств вітчизняної виноробної промисловості, зацікавлених у пошуку відмінних критеріїв для своєї продукції. Науково-методичні підходи, реалізовані в дослідженнях, проведених в цій галузі, різноманітні, оскільки в основі їх лежить поняття терруару.

Виклад основного матеріалу дослідження. Низка досліджень для ідентифікації географічного походження була виконана на основі визначення елементного та ізотопного складу вина.

Використання мультиелементних даних для присвоєння географічного походження вину засноване на гіпотезі, що тільки рух

елементів із порід у ґрунт і з ґрунту у виноград впливає на концентрацію елементів у ньому. Для того, щоб оцінити придатність складу рідкісних хімічних елементів (РХЕ) ґрунту як інструменту для простеження географічного походження вин, моделі чотирнадцяти РХЕ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb і Lu) були визначені методом ICP-MS у системі ґрунт:виноград:вино. Ґрунт і виноград були відібрані з чотирьох виноградників, розташованих у трьох районах Португалії, із різними умовами навколишнього середовища й типами ґрунтів. Вина були вироблені в промисловому масштабі шляхом застосування різних виноробних технологій і відібрані для аналізу після закінчення спиртового бродіння. Для порівняння концентрацій РХЕ в досліджуваних зразках було запропоновано методику, що передбачала ділення визначеної концентрації кожного елемента на відповідне значення для хондритів, а потім зіставлення значення їх логарифмів з атомним номером РХЕ. Хондрити розглядалися як джерело, адже вони містять РХЕ в мінімальному відносному достатку.

Установлено, що комбінація РХЕ є своєрідним «відбитком пальців» і може підходити для аутентифікації походження вина. Проте, використання РХЕ як критерію для визначення походження повинно бути ретельно інтерпретовано, оскільки комплекс природних і технологічних факторів, наприклад, застосування бентонітів у процесі колоїдної стабілізації та фільтруючих матеріалів можуть спотворювати необхідну інформацію про елемент [7].

Аналогічні результати були отримані американськими дослідниками шляхом аналізу у винах титану, хрому, марганцю, ванадію, рубідію, стронцію, барію, лантану, церію, урану (^{48}Ti , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{51}V , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{238}U).

Основним кількісним компонентом вина є вода біологічного походження, що виконує функцію транспортної системи, за допомогою якої у вино надходять мінеральні речовини ґрунту, де зростає виноградна рослина. Мінеральний склад виноградних вин залежить від безлічі факторів, як із галузі агроєкології, так і технологічних аспектів вирощування винограду та його переробки. Кількісні значення елементів мінерального складу значно відрізняються залежно від місця проведення досліджень і методу визначення [8].

Вміст металів у винах різних країн

Країна-виробник	Масова концентрація металів, мг/дм ³			
	K	Na	Ca	Mg
Австралія	383,0-1482,0	0,0-276,0	7,0-139,0	–
Австрія	–	–	118,0-140,0	68,0
Аргентина	–	–	10,0-15,0	–
Чехія	553,0-3056,0	20,0-110,0	40,0-120,0	7,8-138,0
Франція	265,0-426,0	7,7-14,6	65,0-161,0	55,0-96,0
Німеччина	480,0-1860,0	6,0-25,0	50,0-200,0	56,0-105,0
Угорщина	–	–	51,0-153,0	72,0-100,0
Італія	–	–	88,0-151,0	53,0-60,0
Македонія	265,0-1100,0	5,0-310,0	30,0-120,0	64,0-718,0
Португалія	–	–	108,0-114,0	58,0-59,0
Словаччина	–	–	62,0-236,0	57,0-145,0
Іспанія	338,0-2032,0	3,5-300,0	12,0-241,0	50,0-236,0

Кореляційна залежність між вмістом у ґрунті та вині встановлена для магнію [9].

Для комплексного визначення катіонів (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+) та аніонів (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) запропоновано використовувати метод капілярного електрофорезу. Отримані експериментальні дані дозволили встановити відмінності у складі вин, виготовлених у різних регіонах, за вмістом іонів хлору та натрію. Дослідження катіонного складу виномаєтеріалів методом капілярного електрофорезу порівняно з даними, отриманими методом атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС), показало подібність результатів, отриманих обома методами (величина коефіцієнта кореляції 0,986) [10]. Елементи мінерального складу доцільно використовувати як критерій походження на основі попереднього аналізу ґрунтових характеристик і локації ділянки.

У країнах ЄС є бази даних, що містять інформацію про регіон вирощування винограду для вина, специфічний хімічний склад винопродукції. Маркером ідентифікації вин є співвідношення ізотопів водню/дейтерію, яке залежить від еколого-географічних факторів вирощування винограду та є унікальною характеристикою вина [11].

Атоми дейтерію, що містяться в цукрі та воді виноградного суслу, перерозподіляються після ферментації в молекулах I, II, III і IV вина. Слід зазначити, що характеризує географічне походження вина ізотопне відношення в молекулах I і II.



I



III



II



IV

Ізотопне відношення в молекулі I указує на географічне положення ділянки вирощування винограду, у молекулі II та воді вина – на кліматичні умови (тип дощової води й метеоумови) [12].

Результати перших досліджень українських вин методом ЯМР дозволили встановити унікальний для кожного виноробного регіону розподіл дейтерію в етиловому спирті вин, що є ознакою їхньої ідентичності та аутентичності. Проте на сьогодні результати подані фрагментарно та в кількісному вираженні [13].

Можливість використання як ідентифікації походження сполук, які відповідають за сортові аромати, набула поширення останніми роками. Ці сполуки знаходяться в різних концентраціях і належать до різнорідних груп, таких як терпени, альдегіди, складні ефіри, леткі кислоти та ін. Концентрація кожного з них є змінною в діапазоні від сотень мікрограмів до міліграмів на літр.

Кілька методів були використані для аналізу мінорних і мажорних летких сполук у винах і дистилатах, таких як екстракція рідина-рідина, одночасна екстракція та перегонка, твердофазна мікроекстракція та ін.

Низку важливих досліджень було зроблено для вивчення концентрації ароматичних летких сполук у винах і дистилатах із різних сортів винограду.

Результати, отримані під час аналізу грецьких червоних вин АОС з Agiorgitico і Moschofilero та їх дистилатів, показали, що ці сортові зразки характеризуються високим вмістом різних сполук, які можуть дати типові ароматичні відтінки, що дозволяє їх диференціювати від інших червоних сортів із різних географічних районів. Були виявлені ліналоол, альфа-пінен, б-пінен і цитронеллол, знайдені на рівнях вище їх порогових значень сприйняття, а також 2-феніл-етанол, який забезпечує аромат троянди, бензиловий спирт, що відповідає у винах за «нюанс ожини». Наявність деяких інших ароматичних сполук спиртового бродіння, таких як спирти, ефіри й жирні кислоти в значеннях вище порогів сприйняття, більшою мірою характеризують технологічні аспекти, наприклад, ступінь освітлення сула, тривалість бродіння. Для того, щоб класифікувати географічне походження червоних вин, також повинні бути проведені одночасні дослідження для визначення даної групи сполук за допомогою панелі винних дегустаторів або газової хроматографії-олфактометрії [14; 15].

Амінокислотний склад виноградних вин також поданий у дослідженнях, що описують внесок терруару в ідентифікаційну систему критеріїв. Азотний статус рослини може вплинути на концентрацію амінокислот у винограді, які передують формуванню біогенних амінів у вині. Цей факт має викликати особливий інтерес у вітчизняних дослідників, тому велика частина виноградників України розташована на ґрунтах із високим вмістом азоту.

Аналогічні дослідження проводилися в Іспанії (Ріоха) [10]. Точками моніторингу були ґрунт, листя винограду, ягоди й вино. Визначення азоту в листках і ґрунті проводили в період цвітіння, коли потреба в азоті найвища. Вміст у суслі амінокислот і концентрації біогенних амінів у вині визначали за допомогою ВЕРХ. Значення досліджуваних показників відрізнялися залежно від ділянки. Позитивні кореляції були виявлені між загальним вмістом біогенних амінів і азотом листя ($R^2=0,33$, $p=0,007$), $N-NO_3^-$ ґрунту ($R^2 =0,43$, $p<0,001$), співвідношенням врожайності до вмісту в ґрунті ґрунту $N-NO_3^-$ ($R^2 =0,71$, $p <0,001$). Більш висока концентрація біогенних амінів у винах може бути викликана не лише більшою доступністю азоту ґрунту, але й низьким урожаєм, що призводить до більш високої концентрації амінокислот і біогенних амінів. Тому для визначення критеріїв збільшення концентрації амінокислот у суслі та біогенних амінів у вині було б доцільно розглядати співвідношення між врожайністю та вмістом $N-NO_3^-$ у ґрунті.

Численні дослідження в галузі ідентифікації винопродукції були проведені вітчизняними вченими останнім часом. Як об'єкти розглядали взаємозв'язок хімічного складу та фізико-хімічних характеристик аутентичних виноградних вин. На основі використання комплексу сучасних методів – ВЕРХ, ГРХ, органолептичних фізико-хімічних, кваліметричних, експериментально-статистичних, були науково обґрунтовані та експериментально підтверджені показники аутентичності виноградних вин: катіонно-аніонний склад, форми фенольних речовин, ароматостворюючий комплекс, буферна ємність, електропровідність, в'язкість, діелектрична проникність. Запропоновано нові методичні підходи до визначення аутентичності виноградних вин на основі хемометричних принципів, у тому числі географічні індекси як кваліметричну модель якісних характеристик. Як індекси запропоновано використовувати такі значення компонентів катіонного складу, фізико-хімічних показників і їх співвідношень: масові концентрації кальцію, магнію, співвідношення буферна ємність/кальцій, кальцій/магній, магній/хлориди, натрій/хлориди [11].

Висновки. Таким чином, аналіз сучасного стану питання ідентифікації походження вина відображений у значній кількості публікацій, в основному в зарубіжних джерелах. Найчастіше для ідентифікації походження вина пропонується використовувати інструментальні методи аналізу – хроматографію, спектральний аналіз, ядерно-магнітний резонанс.

Усі ці методи мають високу роздільну здатність і селективність, надають можливість визначити набір критеріїв, характерний для певної географічної зони. У той же час слід зазначити, що організація та реалізація таких досліджень вимагає створення команди спеціалістів, здатних поставити завдання та розробити індивідуальні методики для інструментальної бази, оскільки досить часто компоненти, що викликають інтерес як «відбитки пальців», знаходяться у вині в мікрокількостях або в складі складних комплексів. Доцільно організувати державну програму з метою створення національної бази даних і використовувати її надалі для виробництва високоякісних вин певної географічної приналежності та контролю їх походження.

Список джерел інформації / References

1. Актуальные вопросы оценки аутентичности виноградных вин / Н. М. Агеева, Т. И. Гугучкина, Ю. Ф. Якуба [и др.] // *In Wine 2005 : междунар. конф. : [материалы]*. – Кишинев, 2005. – С. 142–143.
2. Агеева, N.M., Guguchkina, T.I., Yakuba, Y.F. [et. al.] (2005), “Recent evaluation questions the authenticity of wines”, *In Wine 2005: Proceedings of the international. conf.* [“Aktualnyie voprosyi otsenki autentichnosti vinogradnyih vin”, *In Wine 2005: materialy mezhdunar. konf.*], Kishinev, pp. 142-143.
3. Аникина Н. С. Анализ систем контроля качества виноградных вин в странах ЕС и нового света / Н. С. Аникина, Э. Л. Зинькевич // *Укр. технол. академия. Крымское отд. УТА : сб. науч. тр.* – Ялта, 2013. – С. 18–22.
4. Anikina, N.S., Zinkevych, E.L. (2013), “Analysis of the quality control systems of wines in the EU and the New World”, *Sat. scientific. tr.* [“Analiz sistem kontrolya kachestva vinogradnyih vin v stranah ES i novogo sveta”, *sb. nauch. tr.*], Ukrain. Tehnol. Academy. Crimean Dep. UTA, Yalta, pp. 18-22.
5. Агабальянц Г. Г. Избранные работы по химии и технологии вина, шампанского и коньяка / Г. Г. Агабальянц. – М. : Пищевая промышленность, 1972. – С. 266–272.
6. Agabalyants, G.G. (1972), *Selected works on chemistry and technology of wine, champagne and cognac [Izbrannye raboty po himii i tehnologii vina, shampanskogo i kon'yaka]*, Food industry, Moscow, pp. 266-272.
7. Агеева Н. М. Еще раз о фальсификации виноградных вин / Н. М. Агеева, Т. И. Гугучкина, М. Г. Марковский // *Виноделие и виноградарство*. – 2002. – № 4. – С. 22–23.

Ageeva, N.M., Guguchkina, T.I., Markovsky, M.G. (2002), "Once again, the falsification of wines" ["Esche raz o falsifikatsii vinogradnyih vin", *Vinodelie i vinogradarstvo*], *Winemaking and Viticulture*, No. 4, pp. 22-23.

5. Азгальдов Г. Г. Практическая квалиметрия в системе качества: ошибки и заблуждения / Г. Г. Азгальдов // Методы менеджмента качества. – 2001. – № 3. – С. 13–21.

Azgal'dov, G.G. (2001), "Practical qualimetry quality system errors and misconceptions" ["Prakticheskaya kvalimetriya v sisteme kachestva: oshibki i zabluzhdeniya", *Metody menedzhmenta kachestva*], *Methods of Quality Management*, No. 3, pp. 13-21.

6. Cuadrado, U.M., Castro, de L.M.D., Gomez Nieto, M.A. (2005), "Study of spectral analytical data using fingerprints and scaled similarity measurements", *Anal. Bioanal. Chem.*, No. 381, pp. 953-963.

7. Cataño, S., Trancoso, I.M., Bruno de Sousa, R., Curvelo-Garcia, A.S. (2010), "Grape Mustmineralization by high pressure microwave digestion for trace element analysis: development of a procedure", *Ciência e Técnica Vitivinícola*, No. 25(2), pp. 87-93.

8. Szefer, P., Nriagu, J.O. (2007), *Mineral Components in Food*, Taylor & Francis Group, New York, 482 p.

9. Kment, P., Mihaljevic, M., Ettler, V. [et al.] (2005), "Differentiation of Czech wines using multielement composition A comparison with vineyard soil", *Food Chemistry*, No. 91, pp. 157-165.

10. Pilar Pérez-Álvarez, E., Garde-Cerdán, T., Santamaría, P. [et al.] (2014), "Grape yield to soil N-NO₃- ratio can explain the different levels of biogenic amines in wine from two vineyards in the AOC Rioja (Spain)", *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 16, pp. 114-122.

11. Аникина Н. С. Научные основы идентификации подлинности виноградных виноматериалов и вин : дис. ... д-ра техн. наук : 05.18.07 / Аникина Надежда Станиславовна. – Ялта, 2014. – 292 с.

Anikina, N.S. (2014), Scientific basis of identifying the authenticity of grape wine and winev : dissertation [Nauchnye osnovy identifikatsii podlinnosti vinogradnyih vinomaterialov i vin: dis. ... d-ra techn. nauk], Yalta, 292 p.

12. ДСТУ 41128:2003. Вина, виноматеріали і сусло, концентрат виноградного сусла ректифікований. Ядерно-магнітно-резонансний (ЯМР) метод визначення вмісту дейтерію. – [Чинний від 2004-07-01]. – К. : Держспоживстандарт України, 2005. – 14 с. – (Національні стандарти України).

State Standard 41128:2003 (2005), "Wine, wine materials and wort concentrate grape must rectified. Nuclear magnetic resonance (NMR) method for determining the content of deuterium" ["Vyna, vynomaterialy i suslo, koncentrat vynogradnogo susla rektyfikovanyj. Yaderno-magnitno-rezonansnyj (YaMR) metod vyznachennya vmistu dejeriyu", *Derzhspozhyvstandart Ukrainy*], *State Committee of Ukraine*, 14 p.

13. Современные методы контроля показателей качества и безопасности виноградных вин / Т. А. Жиликова, Н. И. Аристова, Э. П. Панова [и др.] // Ученые записки Таврического национального университета им. В.Н. Вернадского. Сер. Биология, химия. – 2006. – № 2, Т. 19. – С. 84–93.

Zhilyakova, T.A., Aristova, N.I., Panova, E.P. [et al.] (2006), “Modern methods of monitoring of quality and safety of wines” [“Sovremennye metody kontrolya pokazateley kachestva i bezopasnosti vinogradnyh vin”], *Uchenye zapiski Tavricheskogo natsionalnogo universiteta im. V.N. Vernadskogo. Seriya «Biologiya, himiya»*], No. 2, Vol. 19, pp. 84-93.

14. Чугунова О. В. Использование методов дегустационного анализа при моделировании рецептур пищевых продуктов с заданными потребительскими свойствами : монография / О. В. Чугунова, Н. В. Заворохина ; М-во образования и науки РФ, Урал. гос. экон. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. гос. экон. ун-та, 2010. – 148 с.

Chugunova, O.V., Zavorohina, N.V. (2010), *Using the methods of analysis in modeling tasting recipes food with given consumer properties [Ispolzovanie metodov degustatsionnogo analiza pri modelirovanii retseptur pischevyih produktov s zadannymi potrebitelskimi svoystvami]*, Ekaterinburg, 148 p.

15. Kilcast, D. (2013), “Instrumental assessment of food sensory quality“, *Woodhead Publishing Limited*, 656 p.

Іукурідзе Ельдар Жорайович, канд. техн. наук, голова правління, ТОВ «Промислово-торговельна компанія Шабо». Адреса: Лідерсовський бульвар, 3, м. Одеса, Україна, 65014. Тел./факс: (048)734-07-90; e-mail: office@shabo.ua.

Іукурідзе Ельдар Жораевич, канд. техн. наук, председатель правления ООО «Промышленно-торговая компания Шабо». Адрес: Лидерсовский бульвар, 3, г. Одесса, Украина, 65014. Тел./факс: (048)734-07-90; e-mail: office@shabo.ua.

Iukuridze Eldar, PhD. Sc. Science, Chairman, LLC «Industrial-trading company Shabo». Address: Lidersovsky Boulevard, 3, Odessa, Ukraine, 65014. Tel./Fax: (048)734-07-90; e-mail: office@shabo.ua.

Рекомендовано до публікації д-ром техн. наук, ст. наук. співроб. Л.А. Осиповою.

Отримано 15.03.2015. ХДУХТ, Харків.