

Список літератури

1. Шепелев А. Ф. Товароведение и экспертиза плодоовощных товаров / А. Ф. Шепелев, О. И. Кожухова. – Ростов-на-Дону, 2001. – 64 с.
2. Экспертиза продуктов переработки продуктов и овощей / И. Э. Цапалова [и др.]. – Новосибирск : Сиб. унив. из-во, 2003. – 271 с.
3. Клевцова О. М. Разработка технологий консервированных салатов на основе топинамбура : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.01 / Клевцова О. М. – Краснодар, 2002. – 153 с.
4. Пат. 2345676. Розсип, МПК А 23 L 2/02, А 23 L 1/29. Способ производства овощного ферментированного сока / Маликов А. В., Васьков В. А., Дмитриенко А. С., Меркулова Е. П., Алтуньян М. К., Прудкова Т. Н., Бархагова Т. В., Некрасова М. В. – № 2007120494/13 ; заявл. 31.05.2007 ; опубл. 10.02.2009, Бюл. № 4.
5. Остапчук М. В. Математичне моделювання на ЕОМ / М. В. Остапчук, Г. М. Станкевич. – Одеса : Друк, 2006. – 313 с.

Отримано 30.10.2012. ХДУХТ, Харків.

© Л.М. Тележенко, І.Р. Біленька, Н.А. Буланша, 2012.

УДК 001.827:663.258

С.Л. Богза, д-р хім. наук (*ИнФОВ НАНУ, Донецьк*)

С.Ю. Суйков, канд. хім. наук (*ИнФОВ НАНУ, Донецьк*)

Т.Ю. Брановицька, канд. с.-г. наук (*ТНУ, Сімферополь*)

Д.П. Толстенко, канд. техн. наук (*ТНУ, Сімферополь*)

Г.В. Матвійчук, асп. (*ДонНУЕТ, Донецьк*)

АНАЛІЗ СУЧАСНИХ МЕТОДІВ ІДЕНТИФІКАЦІЇ ВИННИХ ВИРОБІВ

Розглянуто питання сучасних методів ідентифікації національних винних виробів, визначено їх можливості. Установлено недоліки чинної нормативно-правової бази, що регламентує виноробну галузь України.

Рассмотрен вопрос современных методов идентификации винных изделий, определены их возможности. Установлены недостатки действующей нормативно-правовой базы, регламентирующей винодельческую отрасль Украины.

Established the problem of modern methods to identify wine products, determine their capabilities. Established deficiencies of the regulatory framework governing the wine industry of Ukraine.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Сучасний ринок винних виробів України пропонує широкий асортимент як вітчизняної, так і імпортованої виноробної продукції. Разом із тим, існує проблема фальсифікації вин виробниками з метою отримання швидкого надприбутку шляхом використання дешевої сировини, спрощених технологій та додавання різноманітних харчових добавок [1]. Ситуація ускладнюється через відсутність дієвої нормативно-правової бази, що регламентує поняття та встановлення автентичності винної продукції. Органолептичні й фізико-хімічні показники та методи дослідження виноградних вин, що зафіксовані в чинній нормативно-технічній документації, є недостатньо ефективними. Із точки зору товарознавчої експертизи, проблемними є два аспекти: фальсифікація вітчизняних винних виробів та імпорт фальсифікованої винної продукції в Україну, що завдає шкоди національним виновиробникам.

Одним із засобів вирішення проблеми є розробка доказової системи заходів для гарантованого виявлення фальсифікації вина. Інформація, зазначена на маркуванні, повинна мати нормовані методи підтвердження відповідності, включно з даними щодо географічної приналежності вин.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Питання аналізу вин є предметом інтенсивних досліджень, у тому числі в Україні. Сучасні методи контролю показників якості та безпечності виноградних вин, впроваджені на базі Національного інституту винограду і вина «Магарач», розглянуто в дослідженні [2]. Слід зазначити, що у [2] перелік методів менший за наведений у МОВВ [3], зокрема, згадується метод ЯМР, але без жодних прямих посилань. В огляді [4] підсумовано методи, які використовуються з метою ідентифікації винної продукції та виявлення її фальсифікації. Питання використання спектроскопічних методів розглянуто в статті [5]. Спроба створення системи критеріїв ідентифікації вин, запропонована у працях [6; 7], дещо знецінена використанням у ролі показника ідентичності мінерального складу вин, який досить легко скоригувати.

Слід зазначити, що в дослідженнях [2; 4–7] взаємопов'язано ідентифікацію винної продукції з її рівнем якості. Цей підхід відрізняється від прийнятого у провідних країнах-виноробах ЄС, де питання розглядаються суто в контексті підвищення конкурентоспроможності національної продукції. Європейський підхід є більш гнучким та, як свідчить ринкова ситуація, ефективнішим.

Мета та завдання статті. Метою статті є аналіз сучасних інструментальних методів дослідження складу винних виробів та їх потенціалу для ідентифікації.

Виклад основного матеріалу дослідження. Національна нормативно-правова база в галузі виноробства потребує суттєвої переробки, заснованої на таких принципах:

1. Цілеспрямованість. Основна мета нормативно-правової бази – підвищення конкурентоспроможності вітчизняної винної продукції на національному та світовому ринках.

2. Узгодженість. Усі нормативно-правові документи мають бути узгодженими між собою та не суперечити реалізації першого принципу.

3. Відповідність. Нормативно-правова база має відповідати чинним вимогам на світовому винному ринку, при цьому не суперечити першому та другому принципу.

Компонентний склад винних виробів є складною, хімічно нестабільною системою, що перебуває в постійному процесі перетворення («живе вино») [8; 9].

У більшості випадків фальсифіковані вина відповідають вимогам чинних стандартів щодо якості, зокрема безпечності вживання [10], у деяких випадках – перевершують [11]. Основні технологічні способи фальсифікації виноградних вин наведено в джерелі [12].

Загальновідомо, що ідентифікація вин ґрунтується на органолептичних та інструментальних методах аналізу. До переваг органолептичних методів можна віднести простоту, швидкість, доступність, малі матеріальні витрати на проведення дослідження, комплексний характер визначення властивостей винних виробів. Разом із тим, наявні певні недоліки органолептичних методів: суб'єктивність, якісний характер результатів, труднощі формалізації та висока залежність від виконавця, що в цілому ускладнює отримання переконливих результатів. Проблемним питанням є кваліфікація експертів, особливо за межами виноробних регіонів.

Інструментальні методи дослідження вин відрізняються від органолептичних об'єктивністю, повторюваністю, більшою незалежністю від кваліфікації виконавця, що забезпечує надійність, правильність та достовірність результатів і загалом – доказовий характер. На жаль, відповідність вин вимогам нормативно-технічної документації за апаратними методами не гарантує необхідних органолептичних властивостей.

З метою ідентифікації винних виробів використовуються такі інструментальні методи дослідження: різні види хроматографії, хромато-мас-спектрометрія, інфрачервона спектрометрія, ультрафіолетова спектроскопія, атомно-адсорбційна та атомно-емісійна спектрометрія [13], спектроскопія ядерного магнітного резонансу [14] та ін.

Хроматографічні методи – сукупність методів розділення й аналізу багатокомпонентних сумішей, заснованих на використанні явища сорбції в динамічних умовах. Для дослідження вин розповсюджено використання методу газової хроматографії (ГХ), що дозволяє здійснити аналіз складу легких складових виноматеріалів та визначити помірно важкі фракції їх ароматичних компонентів. Обов'язковою умовою і суттєвим обмеженням методу ГХ є необхідність переведення досліджуваних речовин у газову фазу. У деяких випадках цей недолік може бути усунено за рахунок дериватизації, зокрема, отримання метилових ефірів фенолів, легких нітрозоефірів спиртів, проте ця процедура потребує відповідної кваліфікації виконавця та є джерелом додаткових похибок. Для аналізу важких компонентів потенційно привабливим виглядає використання піролітичної ГХ.

Останніми роками, поряд із зниженням відносної вартості обладнання та розчинників, зростає використання високоєфективної рідинної хроматографії (ВЕРХ), як звичайної, так і в поєднанні з мас-спектрометрією (ВЕРХ-МС). Метод придатний для аналізу органічних сполук, що не мають необхідних для ГХ леткості та термостійкості (останнє принципово для вина). ВЕРХ дозволяє ідентифікувати компоненти у виноматеріалі, наприклад окремо визначити вміст фенолових кислот, наявність кофеїну та хініну. Комбінування ГХ та ВЕРХ робить ідентифікацію компонентів винних виробів більш повною та, відповідно, збільшує можливості автентифікації та встановлення факту підробки. На жаль, у класичному вигляді ідентифікаційні можливості хроматографії обмежені необхідністю використання бібліотек «свідків», тобто гарантовано ідентифікованих індивідуальних сполук. ГХ характеризується високою відтворюваністю результатів та помірною якістю кількісного визначення (звичай на рівні не краще за 0,01%). За рахунок використання фотометричних датчиків ВЕРХ має дещо ліпші показники відтворюваності кількісних оцінок, але меншу універсальність.

Безпосереднє використання методу мас-спектрометрії для аналізу вин нераціональне через високу складність системи. Зазвичай він використовується у варіанті хромато-мас-спектрометрії (ГХ-МС) –

методу, заснованого на поєднанні переваг ГХ та мас-спектрометрії; хроматографічна частина забезпечує розділення на індивідуальні компоненти, а мас-спектрометрична – їх надійну ідентифікацію. Досить поширеними є й рідинні комплекси ВЕРХ-МС. Хромато-мас-спектрометрія є потужним, інформативним та визнаним методом ідентифікації виноробної продукції, що дозволяє ідентифікувати та кількісно визначити компоненти на рівні 0.001 частини на мільйон.

Використання методу передбачає відповідний рівень виконавця та є більш витратним за звичайну хроматографію. Мас-спектрометричні датчики мають дещо менший динамічний діапазон, ніж звичайні для ГХ іонізаційні.

Метод інфрачервоної спектрометрії (ІЧ-спектрометрія) заснований на дослідженні спектрів поглинання в ІЧ-області випромінювання, які надають інформацію про будову сполук. ІЧ-спектри є джерелом інформації про функціональні групи. До переваг зазначеного методу можна віднести високу автоматизованість вимірювань, мінімальні витрати часу для прободготовки та проведення аналізу зразків, низьку собівартість дослідження, точність отриманих результатів, невелику похибку вимірювань [6]. Проте слід зазначити, що метод ІЧ-спектрометрії під час ідентифікації винних виробів є непрямим та малоприйнятним для виключного аналізу через значний діапазон індивідуальних коефіцієнтів чутливості (екстинкції). Як правило, для визначення концентрації компонентів необхідне калібрування. Сучасна методологія ІЧ-Фур'є забезпечує високу чутливість методу. На жаль, для складних систем цей метод має обмежені можливості з ідентифікації компонентів і використовується за ідеологією «відбитків пальців».

До спектральних методів належать також ультрафіолетова спектроскопія (УФ-спектроскопія), атомно-адсорбційна й атомно-емісійна спектрометрія.

Метод УФ-спектроскопії нечасто використовується в аналізі вин через низькі ідентифікаційні можливості та роздільність електронних спектрів. Слід зазначити, що метод УФ широко використовується для технологічного контролю (за рахунок розвиненої системи реагентно-фотометричних реакцій) і потенційно може застосовуватися й у процесі ідентифікації вин для визначення окремих компонентів [2]. УФ-спектроскопія пов'язана з експрес-методами. Наприклад, у Франції схвалено метод, заснований на окисненні суми фенолів перманганатом калію (використовується для виділення компонентів, подібних до фальсифікованих). В Іспанії застосовується метод ідентифікації вина за вмістом трьох органічних кислот.

Метод атомно-адсорбційної спектроскопії, заснований на явищі резонансного поглинання випромінювання видимого чи ультрафіолетового діапазону вільними незбудженими атомами, використовується для аналізу елементного складу зразка. Метод може застосовуватись для ідентифікації регіональної приналежності виноградних вин за рахунок установлення локальних відмінностей у мінеральному складі.

Метод атомно-емісійної спектроскопії засновано на явищі іонізації вільних атомів певного елемента за високих температур, при цьому рекомбінація іонів супроводжується випромінюванням індивідуальних для атом кожного елемента спектрів. Ідентифікація відбувається шляхом порівняння отриманих результатів із бібліотекою смуг поглинання. Сучасний метод атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою, заснований на використанні для атомізації енергії високочастотного струму за високих електронних температур, значно розширює можливості ідентифікації мінерального складу, відрізняється високою чутливістю, надійністю, точністю та відтворюваністю результатів. Атомно-адсорбційна й атомно-емісійна спектроскопія не придатні для аналізу органічної складової винних виробів, але і є прийнятними для визначення наявності та вмісту відносно важких елементів. Звичайний рівень чутливості методу – до 0.01 частини на мільйон. Ці задачі можна вирішити й простішими методами, наприклад іонним електрофорезом чи іонообмінною хроматографією з кондуктометричним завершенням [6; 7]. За порівняної простоти імітації мінерального складу цінність цих методів для встановлення географічної приналежності вин досить помірна.

Результати всіх методів аналізу зазвичай порівнюються з відповідними базами даних, що існують у всіх провідних країнах-виробниках вин. Такі бази існують у Франції, Італії, Іспанії, що дозволяє надійно проводити ідентифікацію, урахувати річні коливання у складі вин, проте відсутні в Україні (окремі спроби наведено в [1; 7]). Це створює додаткові підстави для звинувачень у підтримці фальсифікації на державному рівні. Виноробна промисловість України за рахунок таких виробників, як «Вина Гулієвих», ТМ «Колоніст», ТМ «ESSE», демонструє зусилля з брендуння національної продукції, що наближає виноробні регіони країни до рівня кращих виноробів світу. На жаль, аналітична підтримка цих зусиль досі не відповідає світовому рівню.

Ідентифікація та автентифікація вин за допомогою всіх вищезазначених методів має суттєвий недолік – легкість імітації

компонентів, що досліджуються. Вирішити проблему можна, використовуючи ізотопні мітки, імітація яких потребує значних зусиль і є високовитратною. Аналіз вмісту ізотопних міток може бути проведений методами хромато-мас-спектрометрії високої роздільної здатності та спектроскопії ядерного магнітного резонансу (ЯМР-спектроскопія).

Суть ЯМР-спектроскопії викладена у багатьох джерелах [15; 16]. Для визначення ідентичності та автентичності вин перспективною є ЯМР-спектроскопія ядер ^2D , ^{13}C та $^{18}\text{O}/^{17}\text{O}$, наразі практичного значення в провідних країнах-виноробах набула ЯМР-спектроскопія ізотопів дейтерію.

Відомо, що вміст ізотопу гідروجена-дейтерію в основних компонентах вина значною мірою залежить від еколого-географічних чинників вирощування винограду та є унікальною ознакою. Вміст дейтерію у спирті використовують у межах методу SNIFF, його формалізовано у стандарті ISO [17]. Особливу увагу цей підхід привертає через високу складність зміни вмісту дейтерію у фрагментах молекули та відносну простоту вимірювання. За стандартом як референтну сполуку використовують тетраметил сечовину, відповідно абсолютний вміст дейтерію в ній визначається МС високого розділення. Результати регулярних аналізів зазвичай накопичуються у відповідних базах широкого доступу, що значно спрощує практичне використання методу.

За допомогою ЯМР-аналізу можна в межах однієї проби також визначати вміст спирту, вміст та якісну характеристику цукрів, вміст гліцерину у вині.

Особливість конструкції сучасних ЯМР-спектрометрів дозволяє проводити такі дослідження практично на будь-якому приладі. Пробопідготовка фактично зводиться до пробовідбору. Час, необхідний для дослідження одного зразка, складає декілька годин; метод не потребує використання додаткових реагентів та розчинників. У разі використання спеціалізованого спектрометра аналіз може бути практично повністю автоматизовано, включно з додаванням референтної речовини. Аналіз пропозицій ЯМР-спектрометрів дозволяє оцінити витрати на спеціалізований прилад у 200-300 тисяч доларів США; за умови виконання аналізу за 3-4 години річне навантаження може складати до 2800 зразків, що цілком достатньо на першому етапі. Оцінка нижньої межі собівартості 1 аналізу складає 38 доларів США, що близько до вартості звичайних аналізів.

Висновки. У статті досліджено існуючі інструментальні методи, що використовуються з метою ідентифікації та автентифікації

вин, проаналізовані їх можливості, встановлено переваги та недоліки. Охарактеризовано роль ізотопного складу під час ідентифікації та автентифікації вин. Визначено, що унікальною ознакою географічної приналежності є вміст ізотопу гідрогена-дейтерію в основних компонентах вина, який встановлюється методом ЯМР-спектроскопії. Проаналізовано переваги використання методу, його потенціал для ідентифікації та автентифікації, розраховано собівартість проведення одного аналізу.

Список літератури

1. О сближении законодательств государств-членов в области добавок, которые могут использоваться в пищевых продуктах, предназначенных для питания людей : директива Совета ЕЭС от 21 декабря 1988 г. № 89/107.
2. Современные методы контроля показателей качества и безопасности виноградных вин / Т. А. Жилиякова [и др.] // Ученые записки Таврического нац. ун-та им. В. Н. Вернадского. Сер. Биология, химия. – 2006. – Т. 19, № 2. – С. 84–93.
3. Міжнародна організація виноградарства та виноробства та вина [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <<http://www.oiv.int>>.
4. Агеева Н. М. Идентификация и экспертиза виноградных вин и коньяков : монография / Н. М. Агеева, Т. И. Гугучкина. – Краснодар : Северо-Кавказский зональный науч.-исслед. ин-т садоводства и виноградарства, 2008. – 174 с.
5. Преимущества метода инфракрасной спектрометрии для анализа химического состава винодельческой продукции / В. М. Антоненко [и др.] // Виноградарство и виноделие : сб. науч. трудов. – 2011. – С. 67–68.
6. Минеральный состав виноградных вин – идентификационный признак их аутентичности / Н. С. Аникина [и др.] // Магарач. Виноградарство и виноделие. – 2010. – № 1. – С. 33–34.
7. Аникина Н. С. Идентификация виноградных вин по критериальным показателям катионно-анионного состава / Н. С. Аникина // Магарач. Виноградарство и виноделие. – 2011. – № 1. – С. 19–21.
8. Ярошевич Т. С. Використання комплексної оцінки якості при експертизі виноградних вин / Т. С. Ярошевич, І. Л. Рябчук // Товарознавчий вісник. – 2010. – № 2. – С. 229–236.
9. Валуйко Г. Г. Справочник по виноделию : справочник / Г. Г. Валуйко, В. Т. Косюра. – 2-е изд., перераб. и доп. – Симферополь : Таврида, 2000. – С. 263–276.
10. ДСТУ 4806:2007. Вина. Загальні технічні умови. – Введ. 2009–01–01. – К. : Держспоживстандарт України : Вид-во стандартів, 2008. – 20 с.
11. Богза С. Л. Дослідження впливу композитивної паперово-полімерної пакувальної тари на винні вироби / С. Л. Богза, Г. В. Матвійчук // Товарознавство та інновації : темат. зб. наук. праць.– Донецьк : ДонНУЕТ, 2011. – Вип. 2. – С. 252–257.

12. Виноделие, виноградарство, каталог отраслевых ресурсов [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <<http://eurowine.com.ua>>.

13. Современные измерительные методы идентификации [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <<http://www.znaytovar.ru>>.

14. Мавромустакос Т. ЯМР: Основы и применение спектроскопии ядерного магнитного резонанса в медицине, фармацевтической химии, биохимии, химии пищевых продуктов и напитков / Т. Мавромустакос, И. Матсукос. – Афины : Мед. изд-во Яннис В. Парисьянос, 2006. – 623 с.

15. Сергеев Н. М. Спектроскопия ЯМР : учеб. пособие / Н. М. Сергеев. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1981. – 279 с.

16. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР : [пер. с англ.] / Х. Гюнтер. – М. : Мир, 1984. – 478 с.

17. Jeffrey L. Cross. The Application of Site-Specific Natural Isotope Fractionation-Nuclear Magnetic Resonance (SNIF-NMR) to the Analysis of Alcoholic Beverages The Chemical Educator / Thomas N. Gallaher, James J. Leary // Springer-Verlag New York, Inc. – 1998. – № 5. – P. 1–5.

Отримано 30.10.2012. ХДУХТ, Харків.

© С.Л. Богза, С.Ю. Суйков, Т.Ю. Брановицька, Д.П. Толстенко, Г.В. Матвійчук, 2012.

УДК 577.15:547.458

Н.К. Черно, д-р техн. наук, проф. (ОНАХТ, Одеса)

Л.С. Гураль, канд. техн. наук, доц. (ОНАХТ, Одеса)

О.В. Ломака, асп. (ОНАХТ, Одеса)

ОТРИМАННЯ БЛОК-ПОЛІСАХАРИДНОГО КОМПЛЕКСУ ТА ЙОГО ХАРАКТЕРИСТИКА

Отримано комплекс арабіногалактану з протеолітичним ферментом бромелайном. Визначено умови комплексоутворення, за яких має місце максимальне збереження активності ферменту. Надано характеристику фізико-хімічних властивостей імобілізованого ферменту. Методами гель-проникаючої хроматографії та ІЧ-спектроскопії досліджено процес взаємодії полісахариду з ферментом.

Получен комплекс арабиногалактана с протеолитическим ферментом бромелайном. Определены условия комплексообразования, при которых имеет место максимальное сохранение активности фермента. Дана характеристика физико-химических свойств иммобилизованого фермента. Методами гель-проникающей хроматографии и ИК-спектроскопии исследован процесс взаимодействия полисахарида с ферментом.