**Современные методы идентификации подлинности виноградных вин**

В последние годы во многих странах мира проблема натуральности винодельческой продукции становится всё более актуальной. Это вызвано тем, что применяемые в производстве вин различные искусственно вырабатываемые пищевые добавки и наполнители - красители, ароматизаторы, эмульгаторы, стабилизаторы цвета и вкуса, по мнению многих специалистов, не всегда удовлетворяют санитарным нормам. Не всегда соответствуют этим требованиям и некоторые новые методы обработки пищевого сырья. Исходя из чисто экономических соображений, предприятия для выпуска известных марок используют более дешёвое сырье, менее качественные пищевые добавки и упрощенные технологии.

К большому сожалению, вопросы охраны здоровья российского населения, качества и натуральности реализуемой продукции, несмотря на активное обсуждение на всех уровнях власти и в прессе, не стали приоритетными для участников алкогольного рынка. Расширение ассортимента алкогольной продукции, включая вино, не привело к повышению ее качества. По данным контролирующих организаций в настоящее время до 50% проверяемой алкогольной продукции бракуется из-за ее несоответствия нормативным требованиям. Имеются многочисленные случаи продажи и потребления фальсифицированной продукции, нанесшие значительный вред здоровью потребителя.

Всё это, а также стремление населения развитых стран мира к более здоровому образу жизни породило проблему возврата к натуральности пищевых продуктов. В связи с этим возникает необходимость внести ясность в определение термина «натуральность».

Под натуральностью понимается производство пищевых продуктов без применения различных искусственных добавок. В идеале натуральными пищевыми продуктами можно считать те, которые выработаны из пищевого сырья, полученного без применения искусственных препаратов.

Целебные свойства виноградных вин известны человечеству многие столетия. Наиболее популярны работы отечественных (Простосердов, 1948; Болотов, 1991) и зарубежных ученых (Хатунг, 1986; Гейл, 1990) по проблемам омоложения организма, нормализации деятельности сердечнососудистой системы, выведения из организма радиоактивных соединений. С другой стороны, алкогольные напитки, включая вино, представляют непосредственную опасность для здоровья, а порой и жизни человека. Речь идет о некачественной и фальсифицированной продукции. Социальная значимость этой проблемы увеличивается с ростом масштаба проникновения на потребительский рынок фальсифицированной продукции. Достигнув определенного уровня и потенциала, она становится экономически нетерпимой и опасной.

Основным поставщиком фальсифицированной винодельческой продукции на отечественный рынок следует считать нелегальных производителей различного масштаба. Мотивация ее нелегального производства предельно ясна – обход добросовестной конкуренции с законопослушными производителями и получение за счет этого быстрой сверхприбыли, которая образуется благодаря двум факторам – сокращения издержек производства и неуплаты налогов и сборов.

Сложившуюся на рынке алкогольной продукции ситуацию нельзя считать конкурентной, поскольку цивилизованная конкуренция основана на присутствии огромного количества производителей и потребителей, имеющих сравнительно равные возможности для производства и приобретения продукции на рынке. При этом каждый из производителей, обеспечивая почти мизерную долю общего объема предложения, практически не в состоянии воздействовать на предложение в целом, а следовательно, и на цену продукта. В сложившейся же на российском рынке ситуации теневой оборот алкогольной продукции достигает по разным оценкам от 42 до 60%, что позволяет ему диктовать цены со всеми вытекающими из этого экономическими последствиями.

Ситуация осложняется отсутствием в России нормативно-документальной базы и методов идентификации виноградных вин, которые уже несколько десятилетий успешно действуют в странах Европейского экономического содружества, а в последние годы разрабатываются и внедряются на Украине.

Вопросы об отсутствии специального закона, регламентирующего производство виноградных вин, учитывающего все виды подделки и важнейшие правонарушения в области виноделия и торговли вином, обсуждаются многократно и обстоятельно. Вот пример Украины. Проект Закона Украины “О вине” был разработан, как минимум, в трех вариантах еще в 1992 году. Все они постоянно рассматривались законодательными органами страны. Но правительство оставалось безучастным к необходимости скорейшего упорядочения законодательства путем зарекомендовавших себя на протяжении столетий приемов виноделия и торговли вином, не нарушающих его натуральности. Аналогичная ситуация сложилась и в России.

Поскольку вопросы о вине рассматриваются в законодательном порядке, возникла необходимость в формулировке точного определения понятия натурального вина. По значению слова “натуральный” (естественный, природный, самородный, не искусственный) и одно из значений слова “фальсификация” (изменение в сторону ухудшения с корыстной целью сбыта) термины “натуральный” и “фальсифицированный” имеют противоположное значение.

Проблема фальсификации вин поднималась виноделами еще в начале 20-го века. На съезде виноградарей и виноделов Таврической губернии в 1901 году, проходившем с участием Л.С. Голицина, С.Ф. Охременко, М.А. Ховренко, В.Е. Таирова и др. известных виноделов, было принято такое определение натурального вина: “Под именем натурального вина может обращаться в торговле только продукт спиртового брожения виноградного сока”. Дальнейшее развитие работ позволило расширить понятие натуральности вина: для его производства предусматривалось применение увяленного или заизюмленного винограда или сгущенного виноградного сусла. Были введены требования к спирту-ректификату, используемому для производства крепких вин: спирт должен быть только виноградного происхождения. Особо оговаривались наименования продукции. Разбавление вина водой считалось одной из наиболее нарушающей интересы производителя и потребителя подделок, в связи с чем законом устанавливались самые строгие меры наказания. Запрещалось производство искусственных виноградных вин, а также приемы смешивания отечественных вин с привозными и продажа их под видом иностранных, получение и реализация петио и пикетов. Эта же проблема возникла и в настоящие годы.

Процессов в виноделии, которые бы не нарушали природный баланс, осталось немного. Подавляющее же их большинство изменяет естественную природу вина (оклейки, обработки теплом и холодом, фильтрации, сульфитация, контакт с древесиной дуба и т.п.). Главное – законодательно закрепить перечень веществ, приемов и материалов, разрешенных к применению в виноделии, и запретить вещества, материалы и приемы, вредные для человеческого организма или применяемые с корыстной целью, квалифицируя это как фальсификацию.

Фальсифицированные вина обычно представляют собой искусственную смесь этилового спирта, сахарозы, органической кислоты и прочих ингредиентов и полностью соответствуют требованиям действующих государственных стандартов и СанПиН 2.3.2.1078-01 по физико-химическим показателям и критериям безопасности. Однако по многочисленным данным, такие «напитки», обладая плохой органолептикой, могут стать и причиной отравлений из-за наличия нерегламентированных стандартами химических соединений, обладающих собственной токсичностью, или же компонентами, усиливающими токсическое действие этилового спирта.

Сегодня при решении проблемы подлинности винодельческой продукции не вызывает сомнения необходимость выработки эффективной государственной политики как системы мер правового, экономического и социального характера, где свое место должны занять и меры, закрывающие доступ фальсифицированной продукции на потребительский рынок. Новые, более эффективные методы идентификации винодельческой продукции должны дополнить и усилить систему контроля качества продукции. При этом усилия ученых и специалистов должны быть направлены не только на совершенствование и разработку методов, основанных на хроматографических, масс-спектрометрических исследованиях, рентгеноструктурном или рентгенофлуоресцентном анализе, так и на разработку перспективных объективных экспресс-методик, позволяющих по отдельным показателям, или комплексу показателей, или вычисленным на их основе критериальным соотношениям судить о натуральности продукта.

Таким образом, разработка комплекса методов идентификации подлинности вина и их широкое внедрение на территории всей России является актуальной задачей винодельческой отрасли.

К числу наиболее распространенных способов фальсификации (подделки) винодельческой продукции относятся:

- разбавление вина водой;

- добавление ректификованного спирта к натуральным винам;

- производство вина из дрожжевой гущи, виноградных выжимок, концентрированных соков и пр.;

- добавление ароматических и вкусовых добавок;

- выделка вина путем купажирования спирта-ректификата, глицерина, сахарозы, органической кислоты, преимущественно винной или лимонной, и пищевкусовых добавок;

- использование тростникового или свекловичного сахара при дображивании виноматериалов с целью повышения спиртуозности;

- при выработке коньяков замена коньячного спирта спиртом-ректификатом или винным дистиллятом;

- использование спирта-ректификата и синтетических заменителей коньячного спирта;

- изготовление коньяков из спиртов, не соответствующих по возрасту заявленному наименованию;

- купажная технология производства коньяка, предусматривающая частичную замену коньячного спирта другими спиртами.

Характерно, что такая продукция, обладая водянистым разлаженным вкусом, как правило, соответствует действующей нормативной документации по основным физико-химическим показателям. Одним из критериев подлинности продукции служит наличие и концентрация в среде пролина – аминокислоты, которая содержится в винограде и вине и синтезируется винными дрожжами при сбраживании виноградного сусла. Однако, многочисленные эксперименты отечественных и зарубежных ученых свидетельствуют о том, что концентрация пролина изменяется в очень широких пределах (от 200 до 800-1000 мг/дм3) в зависимости от сорта винограда и технологии производства вина. Кроме того, пролин принадлежит к числу широко распространенных препаратов и изыскать возможность его приобретения с целью фальсификации не представляет особых трудностей. Следовательно, для установления подлинности (натуральности) вина необходимо искать другие пути и методы решения.

Результаты исследований позволяют считать, что «напитки», полученные путем разбавления натуральных вин водой или путем сбраживания разбавленной выжимки, существенно отличаются от настоящих по комплексу показателей, величины которых, к сожалению, не регламентированы ГОСТами. К их числу относятся: концентрация глицерина – вторичного продукта алкогольного брожения; качественный состав и количество органических кислот, включая их соотношения друг с другом; качественный состав моносахаров; количество приведенного экстракта и соотношения между приведенным экстрактом и другими компонентами вин и т.п.

Первоначальной задачей при выявлении фальсификации должно быть создание базы данных, содержащих структурированную информацию о предельных и средних значениях физико-химических показателей натуральных вин различных типов, программного обеспечения, позволяющего обрабатывать поступающую информацию. База данных должна содержать не только показатели (и их величины), предусмотренные ГОСТами, но и данные о других химических соединениях, определяющих типичность и специфику каждого продукта, показатели МОВВ, рассчитанные на основе и использовании этих данных, установленные диапазоны этих показателей в зависимости от типа продукта, технологии его производства, метода анализа.

В странах ЕЭС действует нормативно-техническая и информационно-документальная база (Постановление №823/87), направленная на борьбу с некачественной и фальсифицированной продукцией. Для установления соответствия реализуемой винопродукции требуемому качеству используется комплекс или совокупность показателей, включающий определение относительной плотности, общего спирта, фактического спирта, сахара в исходном сусле, общего экстракта, приведенного экстракта, остаточного экстракта, редуцирующих сахаров, сахаров после инверсии, сахарозы, глюкозы, фруктозы, рН, общих титруемых кислот, винной, молочной, лимонной, глюконовой и яблочной кислот, общей и свободной сернистой кислоты, летучих кислот, катионов металлов – натрия, калия, кальция, магния, железа, анионов – хлоридов, фосфатов, сульфатов, а также глицерина, электропроводность продукта, зольность, щелочность золы. Кроме представленных показателей, производитель вина обязан указывать место произрастания винограда, результаты органолептической оценки, а при необходимости – произвести дополнительные анализы, например определить массовую концентрацию углекислоты (для вин, насыщенных диоксидом углерода) или количество и качественный состав летучих примесей (при анализе коньяков). Сопоставляя представленный перечень с показателями, анализируемыми в отечественных аккредитованных лабораториях, можно отметить его многогранность и широту. С помощью перечисленных показателей становится вполне реальной возможность установления подлинности или фальсификации продукции. Однако подобные анализы возможны только в специализированных лабораториях, имеющих соответствующее оборудование и квалифицированные кадры. Поэтому проблема разработки экспресс-методов оценки подлинности вин сейчас особенно актуальна.

Для обнаружения разбавления водой в странах ЕЭС предложены следующие показатели:

- правило Блареза – сумма объемной доли этилового спирта и массовой концентрации связанных кислот (в пересчете на серную кислоту);

- отношение Блареза – отношение объемной доли этилового спирта к массовой концентрации связанных кислот в пересчете на серную кислоту;

- правило (число) Готье – сумма объемной доли этилового спирта и массовой концентрации титруемых кислот в пересчете на серную кислоту;

- правило (отношение) Росса – отношение суммы объемной доли этилового спирта и массовой концентрации связанных кислот к частному от деления массовой концентрации спирта на концентрацию приведенного экстракта;

- показатель Фонзе-Диакона - отношение массовой концентрации винной кислоты к массовой концентрации калия, выраженного в граммах битартрата калия на кубический дециметр вина.

Разбавление вина водой можно установить по изменению анионно-катионного состава вина, а именно, ионов хлора, катионов натрия. Повышенное количество хлора и хлоридов указывает на использование в технологии хлорированной воды или соляной кислоты для регулирования рН вина. В таких случаях необходимо также оценить величину щелочности золы – она должна иметь низкие величины. Пониженная концентрация натрия является следствием разбавления вина. Дополнительным показателям в таких случаях является определение количества зольного остатка.

Количество катионов натрия в натуральных винах в европейских странах строго ограничено и составляет не более 60 мг/дм3. По данным МОВВ, для натуральных вин отношение натрий/калий должно быть не более 0,56. При этом, однако, следует отметить, что на величину концентрации этих катионов и их соотношение существенное влияние оказывают природно-климатические условия места произрастания винограда. Так, многолетние исследования показали, что в Краснодарском крае в ягодах большинства сортов винограда массовая концентрация калия изменяется в пределах от 900 до 1600 и даже до 2000 мг/дм3 при концентрации натрия от 130 до 300 мг/дм3. Это свидетельствует о необходимости создания банка данных по катионному составу вин в зависимости от места произрастания сырья.

С целью определения и идентификации торговых препаратов танинов, используемых в виноделии, во Франции официально одобренным является способ, основанный на окислении суммы фенолов перманганатом калия. Показано, что сочетание спектрофотометрирования, химических и хроматографических методов позволяет провести различие между танинами древесины винограда, дуба, каштана и установить экстрагент и возможную фальсификацию. С целью выявления фальсификации плодовых соков предложен метод на основе высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), где по содержанию и составу аминокислот, флаваноидов, особенно флавоновых глюкозидов и полиметоксилированных флавонов, оценивается количество добавленной воды и инородных соков.

В Испании для идентификации белых вин, выращиваемых в Галиссии, предложен многовариантный метод идентификации по сорту винограда и его физико-химическим и органолептическим свойствам. В данном случае использованы такие компоненты, как 3 органические кислоты, с помощью которых определяется различие между сортами винограда, из которого приготовлены белые вина, и оценивается качество методом дискриминантного анализа. В нашей стране наибольшее внимание уделяется дегустационной оценке.

Большое количество исследований ученых и специалистов отрасли посвящено изучению способов идентификации натуральности коньяков. В период с 1955 по 1965 года был опубликован ряд работ, показывающих что поглощение в определенной области спектра позволяет судить о качестве и степени очистки коньячного спирта от примесей.

Еще в 1948 году Н.М. Сисакяном, В.Б. Евстигнеевым и И.А. Егоровым были получены УФ-спектры коньячных спиртов и коньяков, при этом они определили, то максимум поглощения при 280 нм является характерным для качественных выдержанных коньяков и коньячных спиртов и назвали его «коньячным». Но предложенный метод, несмотря на возможности, не может быть достаточно объективным, так как при длине волны 280 нм поглощают не только необходимо важные соединения для коньяка, но и вещества, которые чаще всего используются для маскировки фальсификации: колер, экстракты чая и кофе и т.д.

В 60-х годах 20века был впервые применен метод газохроматографического анализа к исследованию и контролю коньячного производства. Были разработаны методики качественного и количественного анализа летучих компонентов в коньячных продуктах, а также исследованы изменения, происходящие при обработке, получении и выдержке спиртов. При этом необходимо отметить, что проведенные исследования по контролю коньячного производства главным образом могут быть отнесены к процессам перегонки, так как легколетучие вещества не являются определяющими в ходе созревания коньячных спиртов. В процессе созревания коньяка немаловажная роль отведена компонентам лигнинового комплекса. Поэтому для установления уровня натуральности коньяка необходим более глубокий анализ.

В последние годы в связи с ростом объемов производства как качественных, так и фальсифицированных пищевых продуктов тенденция развития исследований в этой области направлена на выявление корреляционных зависимостей между их химическим составом и качеством с целью разработки объективных методов оценки продукции, а также методов экспресс-анализа.

В 1984 году впервые было предложено применить хромато-масс-спектрометрию в исследовании биополимеров коньяка. Данный метод позволил получить более глубокие сведения о составе высокомолекулярных соединений коньяков. В 1988 году с целью совершенствования технологии и контроля коньячного производства был предложен эффективный метод разделения биополимеров коньяков и коньячных спиртов путем последовательного сочетания ультрафильтрации на мембранах типа УАМ с последующей хроматографией. Но он достаточно сложен и дорог и не может быть применен для широкого исследования.

Следует отметить, что в нашей стране работ, направленных на выявление фальсифицированной продукции, относительно мало. Методы контроля в основном направлены на совершенствование технологии производства. При этом сравнительно недавно стали предлагаться методы на основе газожидкостной, жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии. Основные положения по этому вопросу были представлены на 14-й научно-технической конференции специалистов коньячной промышленности Грузии. Были рассмотрены различные возможные источники загрязнения напитков: остатки пестицидов, химических веществ, применяемых в ходе технологического процесса. Предложены также некоторые методы контроля регламентируемых показателей качества коньяков.

За рубежом наибольшее внимание уделяется разработке методик, относительно несложных, направленных на выявление фальсифицированной продукции, учитывающих заведомую подделку показателей. При этом широко распространено применение газовой хроматографии для исследования вин. Предложен метод газовой хроматографии с адсорбцией летучих веществ и их термической десорбцией для определения тяжелых фракций ароматических компонентов вин, не требующий специальной подготовки проб. Этот метод нашел применение при исследовании качества шампанского вина, а также при анализе летучих соединений вин. Анализ на основе газовой хроматографии дал успешные результаты при обнаружении изменений концентраций определенных ароматических соединений при хранении 10 торговых сортов белых вин в реальных условиях. На основе ГЖХ российскими учеными был разработан новый метод исследования состава спирта, получаемого из вторичных продуктов виноделия, который позволяет определить основные компоненты спирта-сырца: альдегиды, сложные эфиры, сивушное масло, метанол. В Испании в последние годы применяется метод на основе газовой хроматографии с ионным и УФ детекторами по определению пищевых добавок в напитках. Методика позволяет определить подсластители (сахарин, аспартам), консерванты (бензойная и сорбиновая кислоты), кофеин.

Но, несмотря на широкое применение газовой хроматографии в исследовании различных пищевых продуктов, в вопросах изучения коньячной продукции возможности данного вида хроматографии ограничены, так как обязательным условием для ГХ является предварительный перевод хроматографируемых веществ в газовую фазу, что затрудняет исследование труднолетучих и нелетучих веществ, которые являются важнейшими компонентами коньяка.

Широкое применение при идентификации спиртных напитков получил метод ядерно-магнитно-резонансной спектроскопии. Рассмотрено применение этого метода с использованием Н2 для определения образования спирта в вине и применение данного метода с использованием С13 для качественного определения и изучения структуры (без предварительного выделения) ряда ингредиентов вина, в частности метанола, этанола, глицерина, органических кислот, сахара, дающего при окислении моносахариды, редких видов сахаров, а также для обнаружения примесей диэтиленгликоля в вине.

Данный метод с использованием С13 позволяет обнаружить и количественно определить аминокислоты в винах, винных экстрактах, плодово-ягодных соках и их концентратах без предварительной подготовки проб и отделения от специфических веществ. При количественном определении аминокислот не принимаются во внимание сигналы о наличии карбоксильных групп и углерода, связанного с азотом. Расхождение между результатами анализов наблюдается лишь в случае кислот, образующих циклические амиды. Предложенный метод дает возможность также определить консерванты. Применение этого метода для обнаружения фальсификации вин основывается на возможности установления добавления сахара, синтетических добавок и примесей маскирующих веществ.

На основе ЯМР разработан надежный метод определения содержания спиртных напитков вин, основанный на разделении на фракции содержащихся в них природных изотопов D, H, 13C, 12C и измерении отношения 13C/12C D/H. Метод используется для определения степени разбавления спиртных напитков и вин водой, года и места производства вин, сорта винограда, из которого изготовлено вино, способа приготовления вин, наличия в спиртных напитках примесей мелассы, а также присутствие сахара-сырца в меде, фруктовых концентратах и соках. Вышеизложенное позволяет говорить о высокой эффективности метода ЯМР, но, являясь очень дорогим, этот метод весьма труднодоступен для массового определения качества.

Исследования по методам оценки продукции как в нашей стране, так и за рубежом до последнего времени были весьма ограничены, поэтому работ в этой области еще сравнительно мало и основаны они главным образом не на определении качества самого используемого коньячного спирта, а на обнаружении различных маскирующих добавок. Был предложен метод для контроля подлинности коньяка, арманьяка и бренди с использование ГЖХ, масс-спектрометрии и анализа надвинного пространства. Фальсификацию определяли путем обнаружения в образце лимонена и ди-3-метилбутанола-1, что свидетельствовало о добавлении сивушных спиртов с целью маскировки фальсификации. Следовательно, данный метод позволяет определить маскирующий компонент, но не способен установить уровень качества используемых спиртов.

В последние годы особенно широкое применение в вопросе исследования алкогольной продукции получила жидкостная хроматография. Популярность хроматографии как метода количественного анализа объясняется тем, что она совмещает в себе сразу 2 процесса. Прежде всего, это разделение смеси веществ, а если чувствительность детектора известна, то и количественное определение разделенных в колонке индивидуальных веществ. Таким образом, в отличие от других аналитических методов, в хроматографии нет необходимости в том, чтобы метод детектирования был специфичен к данному веществу или к данному классу веществ. При этом метод позволяет без предварительной обработки количественно определить содержание каждого из компонентов в анализируемой смеси. Преимущество жидкостной хроматографии еще и в том, что она позволяет определять вещества при температуре окружающей среды, тогда как в газовой требуются высокие температуры, при которых некоторые вещества могут распадаться, а также позволяет исследовать нелетучие компоненты.

Данный метод уже нашел свое применение в определении винной кислоты, присутствие которой в вине позволяет предотвратить появление камней в почках, а также определить винную, яблочную, молочную, уксусную и дубильную кислоты в различных европейских винах. ВЭЖХ позволяет создать оптимальные условия для аналитического разделения фенольных кислот и катехинов. А также определить присутствие кофеина, хинина, сорбиновой и бензойной кислот в безалкогольных напитках и винах. При этом продолжительность анализа составляет 10 минут, метод позволяет определить концентрацию указанных компонентов порядка 1мг/дм3 .

Совместно с некоторыми приемами тонкослойной хроматографии ВЭЖХ позволяет сделать подробный анализ флаванолов в вине. ВЭЖХ дает хорошие результаты при исследовании органических кислот в винах.

За рубежом метод ВЭЖХ успешно применяется для контроля качества пищевых продуктов. Так, ВЭЖХ нашла применение в контроле качества безалкогольных напитков. Являясь точным специфическим методом, она позволяет определить такие ингредиенты, как сахар, органические кислоты, фенольные вещества и другие добавки горьких, подслащивающих веществ (сахарина, цикламата, дульцина, кофеина, ванилина, кумарина и.т.д.).

Метод ВЭЖХ широко применяется при анализе полисахаридов и полифенолов в винограде, органических кислот, глицерина и этанола в виноградном сусле и белых винах, фенольных веществ в белых соках и винах, изомеров оксикоричной кислоты, флаваноидов и бензойной кислоты. Использование такого варианта ВЭЖХ, как ионно-обменная с пульсирующим амперометрическим детектором, позволяет сделать подробный анализ углеводов, таких как арабан, глюкоза, фруктоза, фукоза, галактоза, рамноза и обнаружить разность между пробами натуральных и поддельных напитков. Исследована возможность применения метода ВЭЖХ с обращенной фазой с использованием системы фотодиодов для обнаружения и идентификации пептидов с малой молекулярной массой. Спектральные параметры позволяют идентифицировать ароматические аминокислотные остатки (тирозина, триптофана, фениаланина), содержащиеся в пептидах, а также другие ингредиенты вина, такие как фенольные вещества. Этот метод успешно применяется к пептидным фракциям с молекулярной массой до 700 дальтон. Таким путем обнаружены пептиды, не содержащие ароматических аминокислот, пептиды, содержащие только фенилаланин, трипотофан или тирозин, а также два вида совместно элюирующихся цинамилированных производных.

Вышеизложенное свидетельствует о широких возможностях ВЭЖХ в решении проблем исследования пищевых продуктов, что нашло свое применение в вопросах изучения состава продуктов и напитков. Данный метод был с успехом применен (для одновременного определения ванилина и сиреневого альдегида) к анализу бренди, выдерживаемому в статических и динамических условиях без предварительной подготовки пробы. Для разделения была применена колонка (10см на 4,7мм) с Zichrospher CH-18 с элюированием в градиентном режиме смесью растворителей: вода, содержащая 70 % метанола и 0,15 % CF3COOH, при увеличении воды в смеси от 0 до 100 % в течение 53 минут. При этом градуировочные графики линейны в диапазоне концентраций для ванилина – 0,8-45 мг/дм3, для сиреневого альдегида – 0,5-45 мг/дм3. Такой вид анализа позволяет сэкономить время и затраты и намного более выгоден и экономичен, чем методы, ранее применяемые для исследования ароматических альдегидов коньяков и коньячных спиртов. Это дает возможность утверждать, что ВЭЖХ является перспективным методом в решении вопросов исследования коньячной продукции, который может быть применен для более глубокого анализа коньячных спиртов и коньяков. Учитывая тот факт, что использование метода ВЭЖХ позволяет значительно сократить затраты и время проведения анализов, можно сделать вывод, что данный метод является перспективным для разработки методик экспресс-анализов коньячной продукции.

Проведено большое количество исследований по установлению химического состава и динамики изменения различных соединений в процессе приготовления коньяков.

Однако, установлению корреляционной зависимости отдельных компонентов между собой, позволяющей сделать определенные выводы о возрасте и качестве коньячных спиртов, уделялось недостаточное внимание.

Многие исследователи до сих пор продолжают связывать качество коньячных спиртов и коньяков главным образом с наличием и концентрацией компонентов «энантового эфира». Однако замечено, что в динамике соединений, входящих в «энантовый эфир» не наблюдается очевидных изменений в процессе выдержки, это дает возможность утверждать, что данные вещества не несут определяющей критериальной функции.

Между тем, наличие данных, позволяющих выявить оптимальные критерии оценки качества коньячных спиртов и коньяков, обусловливающих как длительность выдержки, так и органолептические свойства, необходимо для разработки объективных методов выявления фальсификации и разработки способов ускоренного получения напитков коньячного типа.

Представленный материал свидетельствует о том, что основное количество исследований направлено на совершенствование или разработку новых методов идентификации натуральности продукции на основе хроматографии. В нашей стране и за рубежом предложены новые методы анализа винодельческой продукции с применением капиллярного электрофореза. В наших исследованиях использован прибор капиллярного электрофореза российского производства «Капель-103Р» (фирма «Люмэкс»), оборудованный ультрафиолетовым детектором с длиной волны 254нм.

К числу важнейших показателей вин, которые могут быть использованы для различия между натуральной и фальсифицированной винодельческой продукцией, относятся массовая концентрация глицерина, катионный состав, наличие свободных и связанных кислот и т.п. Многолетний опыт практической работы свидетельствует также о том, что натуральная (подлинная) и фальсифицированная продукция существенно отличается по качественному составу органических и аминокислот. Если наличие и количество винной, лимонной и яблочной кислот можно смоделировать искусственно, то присутствие фумаровой, диокисфумаровой, дикетоянтарной и прочих кислот цикла Кребса подделать нелегко. Аналогичная ситуация характерна и для аминокислот. В 60-70-е годы 20-го века наличие и количество аминокислоты пролина считалось важнейшим признаком натуральности вина. Однако анализ литературных данных свидетельствует о том, что указанную аминокислоту используют в качестве пищевой добавки в ликеро-водочном производстве. Следовательно, имеется большая вероятность использования пролина для фальсификации вин, и в целом такой критерий подлинности вина, как “концентрация пролина” теряет объективность и значимость.

В связи с этим нами проведены исследования натуральной и фальсифицированной продукции по следующему комплексу показателей:

- качественный состав и количество органических кислот;

- качественный состав и количество аминокислот;

- наличие и концентрация глицерина;

- массовая концентрация фенольных веществ;

- катионный состав;

- свободные и связанные формы органических кислот.

Кроме перечисленных показателей, мы определяли массовую концентрацию приведенного экстракта, основные физико-химические показатели продукции и рассчитывали критерии (соотношения) МОВВ. Сводная таблица результатов представлена в приложении 1.

Известно, что глицерин является одним из важнейших вторичных продуктов при спиртовом брожении (анаэробной ферментации) виноградного сусла. Его накопление в натуральном виноградном вине обусловливается целым комплексом условий, среди которых главное значение имеют следующие: раса дрожжей, продолжительность контакта дрожжей с виноматериалом, наличие или отсутствие доступа воздуха, технологические приемы обработки виноматериалов, в том числе термические воздействия. Согласно литературным данным, количество глицерина в натуральных сухих винах находится в пределах от 3 до 11 г/дм3, в специальных крепких - 2-7 г/дм3.

Материалы исследований, представленные в табл.1, показали наличие глицерина исключительно во всех винах, в том числе специальных крепких и десертных, выработанных ведущими предприятиями Краснодарского края. Вина сомнительного происхождения, пробы которых отобраны непосредственно в торговой сети, или не содержали глицерина, или его количество было очень заниженным в сравнении с натуральной продукцией. Это позволяет предположить, что часть вин из категории сомнительных или содержала небольшое количество натурального вина, или была изготовлена с добавлением глицерина. Те же вина, в которых глицерин не был обнаружен, можно с полным основанием отнести к категории фальсифицированных.

Дегустационная характеристика вышеперечисленных вин в целом коррелирует с концентрацией глицерина (R = 0,68). Установлено, что при наличии глицерина естественного происхождения вкус вина становится более полным и мягким. При искусственном же внесении глицерина во вкусе ощущается некоторый посторонний тон, исчезающий только после продолжительного хранения виноматериала, в ходе которого происходит ассимиляция спирта.

Таким образом, массовая концентрация глицерина может лишь частично дать заключение о натуральности или подделке продукции. Для более точного и полного ответа необходимы дополнительные эксперименты.

Таблица 1. Концентрация глицерина в различной винопродукции, г/дм3

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Наименование продукции | Тип продукции | |
| натуральная | сомнительного происхождения |
| 1. Ркацители Тамани | 5,4 | Нет |
| 2.Мускат Фанагории | 4,2 | 1,2 |
| 3. Каберне Фанагории | 5,6 | нет |
| 4. Мускат, белое | 6,4 | 0,6 |
| 5. Анапа крепкое (8 образцов) | 3,6 – 5,4 | нет-0,8 |
| 6.Портвейны белые (12 образцов) | 2,5 – 4,8 | нет - 1,4 |
| 7. Улыбка (8 образцов) | 2,6 – 5,2 | нет - 0,8 |

Результаты определения качественного состава органических кислот, приведенные в табл.2, показали, что как подлинные натуральные сухие, так и вина специальных технологий, содержат богатый и разнообразный набор органических кислот. При этом в виноградных винах превалируют винная и яблочная кислоты.

Сравнительный анализ полученных данных показал, что все образцы подлинной продукции содержали основные органические кислоты в определяемых количествах. Кроме перечисленных, в этих винах были также идентифицированы аскорбиновая или дегидроаскорбиновая, уксусная, молочная, пировиноградная, дикетоянтарная кислота, т.е. практически все органические кислоты, входящие в цикл Кребса. При этом концентрации винной и яблочной кислот значительно превышают количества всех других идентифицированных кислот.

Несколько иная картина характерна для продукции сомнительного качества и происхождения. В таких “винах” превалирует лимонная кислота. Винная и яблочная присутствуют лишь в небольших количествах, наличие которых позволяет предположить использование виноматериалов, или виноградного сока, или вакуум-сусла в процессе производства продукции. Кроме того, в фальсифицированных образцах не обнаруживаются, как правило, многие другие органические кислоты - естественные метаболиты цикла Кребса - цикла органических кислот растений и клеток. Так, в вышеперечисленных “винах” сомнительного качества не были идентифицированы даже такие кислоты, как янтарная, или молочная, или уксусная, которые всегда присутствуют в натуральных винах. Еще большая разница в качестве продукции наблюдается при расчетах соотношений различных органических кислот например, винная: лимонная; винная: яблочная. Так, в натуральных винах, независимо от их типа, соотношение кислот винная: лимонная изменяется в пределах от 185:1 до 300:1 и более, а в продукции сомнительного происхождения - от 1:15 до 1:68. Аналогичные так называемые, “обратные” расхождения, характерны и для соотношения яблочной и лимонной кислот.

Таким образом, соотношения между различными кислотами, прежде всего винной и лимонной, яблочной и лимонной, могут быть одним из критериев при распознавании натуральной и фальсифицированной продукции.

Органические кислоты могут находиться в вине в свободной и связанной формах. Чем более зрелый и качественный виноматериал, тем большее количество органических кислот находится в связанной форме. Мы определили концентрации свободных и связанных органических кислот в винах различных типов, вырабатываемых всеми винодельческими предприятиями края, а также в продукции сомнительного происхождения. На основании полученных результатов рассчитаны критерии МОВВ: число или правило Блареза, число Готье, число или правило Росса, а также соотношение спирт/приведенный экстракт.

Полученные материалы представлены в приложении 1. На основании анализа этих данных можно утверждать, что по совокупности этих результатов предоставляется возможность идентификации фальсифицированной продукции. Так, в винах сомнительного происхождения, произведенных искусственным купажированием различных ингредиентов, массовая концентрация приведенного экстракта имеет, как правило, очень низкое значение. Объемная доля этилового спирта всегда соответствует требованиям ГОСТ. Следовательно, в искусственном вине значение соотношения спирт/приведенный экстракт будет намного больше, чем в натуральной продукции.

Таблица 2. Массовая концентрация органических кислот винопродукции различного качества, мг/дм3

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование винопродукции | Органическая кислота | | | | |
| Винная | Яблочная | Янтарная | Лимонная | Фумаровая |
| Образцы представлены предприятиями Краснодарского края | | | | | |
| 1. Алиготе | 2,3 | 2,4 | 0,12 | 0,03 | 0,012 |
| 2. Рислинг Фанагории | 2,6 | 2,0 | 0,20 | 0,12 | 0,008 |
| 3.Ркацители Тамани | 3,0 | 1,8 | 0,08 | 0,04 | 0,006 |
| 4.Траминер Тамани | 2,6 | 1,4 | 0,12 | 0,10 | 0,010 |
| 5.Каберне Фанагории | 3,0 | 1,2 | 0,36 | 0,12 | 0,020 |
| 6.Каберне Тамани | 2,8 | 1,3 | 0,24 | 0,08 | 0,014 |
| 7.Каберне Семигор | 1,6 | 0,6 | 0,14 | 0,02 | нет |
| 8.Анапа крепкое | 1,6-3,2 | 1,0-2,8 | 0,02-0,84 | 0,02-0,10 | следы-0,012 |
| 9.Портвейны белые | 1,2- 3,4 | 0,64-2,2 | 0,01-0,32 | 0,02-0,10 | следы-0,012 |
| 10.Портвейны красные | 1,6-2,8 | 0,82-1,9 | 0,06-0,42 | 0,02-0,08 | следы-0,016 |
| 11.Улыбка | 1,8-3,0 | 0,62-2,2 | 0,03-0,54 | 0,008-0,10 | следы- 0,014 |
| Продукция сомнительного происхождения | | | | | |
| 1. Сухие вина | 0,3-0,9 | 0,12-0,36 | Нет | 2,3- 6,0 | нет |
| 2.Типа “портвейн” | 0- 1,0 | 0 - 0,15 | Нет | 2,0-4,4 | нет |
| 3. Типа “кагор” | 0 - 1,4 | 0 - 0,24 | Нет | 1,4-4,5 | нет |

Режим анализа на приборе следующий:

- напряжение – «минус» 25 кВ, при этом ток должен составить 35  2 мкА,

- время анализа 25 минут;

-на одной порции буферного раствора можно выполнить 4 анализа, затем ввиду истощения заменить новой порцией;

- напряжение – «минус» 25 кВ, при этом ток должен составить 35  2 мкА;

- время анализа 21 минута.

Пробоподготовка: образец вина или виноматериала, разбавленного в 25-50раз дистиллированной водой, отбирают мерной пипеткой в количестве 0,4 см3 в пробирку Эппендорфа, туда же добавляют 0,4 см3 дистиллированной воды, перемешивают и центрифугируют 4 минуты при 6000 об-1.

Пневматическим методом под давлением 30мбар в течение 5 секунд дозируют пробу в капилляр.

Время выхода щавелевой кислоты – 7 мин, винной - 9,69 мин, яблочной – 10 мин, лимонной - 12,15 мин, янтарной - 10,15 мин, уксусной - 13,85 мин, молочной - 18,36 мин.

Практика проведения экспертизы и сертификации показывает, что коньяк относится к группе наиболее часто фальсифицируемых напитков, так как пользуется покупательским спросом и стоит относительно дорого. Коньяк может быть фальсифицирован путем частичной или полной замены коньячного спирта ректификованными пищевыми спиртами, техническим спиртом, а также разбавлением подкрашенной водой.

Анализ подлинности коньяков проводят с помощью газовой или жидкостной хроматографии, другими инструментальными методами анализа, имеющими программное обеспечение компьютерные банки данных. Одним из косвенных критериев качества и натуральности коньяков могут служить массовые концентрации щелочных и щелочноземельных металлов (табл. 3).

Таблица 3. Диапазон массовых концентраций аммония, калия, натрия, магния и кальция, характерных для коньячных спиртов и коньяков, мг/дм3

|  |  |
| --- | --- |
| Катион | Массовая концентрация, мг/дм3 |
| Аммоний | 0-1,5 |
| Калий | 0,5-4,0 |
| Натрий | 10-40 |
| Магний | 0,5-5 |
| Кальций | 1-5 |

Примечание - превышение верхней границы диапазона концентраций хотя бы по одному из катионов (калий, натрий, магний, кальций) в коньячном спирте или коньяке является косвенным свидетельством его натуральности, но нестабильности к помутнениям в течение хранения. Отсутствие катионов свидетельствует о фальсификации напитка.

Выявить признаки фальсификации можно органолептически, однако рядовой потребитель в состоянии отличить лишь грубую подделку. Выявление фальсификации коньяка по категории (возрасту), торговой марки, требует наличия определенной базы данных, навыков экспертов.

В качестве инструментального метода анализа природных объектов и различных синтетических соединений в мировой практике хорошо себя зарекомендовал высокоэффективный капиллярный электрофорез (ВЭКЭ). Этот универсальный метод количественного анализа ионов и нейтральных молекул основан на их разделении в кварцевом капилляре диаметром менее 0,001м, длиной 0,4-0,8м, при наложении электрического поля до 30 киловольт. Сочетание электрофореза и электроосмоса заставляет все компоненты пробы двигаться в одном направлении к концу капилляра, где расположен высокочувствительный детектор.

Приборы капиллярного электрофореза в России выпускают с 1997г., в странах Западной Европы производство началось на несколько лет раньше. ВЭКЭ сочетает в себе достоинства таких широко известных методов анализа, как капиллярная газовая хроматография и высокоэффективная жидкостная хроматография. Причем, метод ВЭКЭ имеет заметно большие возможности, чем газовая и жидкостная хроматография, что следует из такого показателя, как число теоретических тарелок на метр длины. В газовой хроматографии этот показатель равен 2-5 тысячам, в жидкостной он составляет 40-100 тысяч; для капиллярного электрофореза число теоретических тарелок может достигать 10 миллионов и более. Объем пробы, необходимый для количественного анализа, составляет 1-2 миллилитра, непосредственно в кварцевый капилляр вводится несколько нанолитров пробы. Следующее немаловажное преимущество - это практически полное отсутствие поглощения компонентов пробы в ходе анализа, так как функцию разделения компонентов пробы выполняет внутренняя поверхность кварцевого капилляра.

В качестве детектора в ВЭКЭ используют ультрафиолетовый детектор, который может быть с фиксированной и переменной длиной волны.

Пробоподготовка в значительной части случаев сводится к разбавлению пробы подходящим буферным раствором и центрифугировании в течение нескольких минут для удаления из пробы растворенных газов и взвесей.

Рабочими жидкостями для методов ВЭКЭ служат буферные растворы солей в концентрациях несколько миллимолей. На одной порции буферного раствора (3 см3) можно выполнить не менее 3-5 измерений. Нами проведена оценка точности измерений времени выхода компонентов одной и той же пробы и площадей пиков на приборе капиллярного электрофореза «Капель-103Р» (производство фирмы «Люмэкс», Санкт-Петербург, Россия). В результате ошибка измерения времени выхода пиков составила 1-3%, площадей - 2-4% для одной порции буферного раствора в течение 5 анализов.

Перед определением оценки идентичности виноградных вин методом капиллярного электрофореза необходимо выполнить измерения, предусмотренные действующими стандартными методиками.

Для оценки подлинности белых натуральных виноградных вин рекомендованы следующие условия выполнения анализа:

- прибор капиллярного электрофореза «Капель-103Р», оборудованный ультрафиолетовым детектором, с длиной волны лампы 254 нм и следующими характеристиками:

- кварцевый капилляр, длиной 0,5 м до детектора, внутренним диаметром 75  10-6 м;

- в случае использования в приборе более длинного капилляра следует провести тестовое исследование на его унифицирование с вышеуказанными параметрами капилляра;

- регулируемый источник высокого напряжения положительной полярности 3-30 кВ;

- пневматический и электрокинетический ввод пробы;

- принудительное воздушное охлаждение капилляра;

- вывод и обработка информации на компьютере;

- боратный буферный раствор.

Режим анализа на приборе следующий:

- напряжение - 16 кВ, при этом ток должен составить 23  1 мкА,

- время анализа 10 минут.

На одной порции буферного раствора можно выполнить 4 анализа, затем ввиду истощения заменить новой порцией.

Пробоподготовка: образец вина или виноматериала отбирают мерной пипеткой в количестве 0,4 см3 в пробирку Эппендорфа, туда же добавляют 0,4 см3 разбавленного в 10раз дистиллированной водой рабочего буферного раствора, перемешивают и центрифугируют 4 минуты при 6000 об-1.

Вещества, содержащие непредельные связи и обладающие электропроводимостью, регистрируются компьютером в виде характерного для данного режима анализа вина или виноматериала набора пиков различной интенсивности. Полученную электрофореграмму сравнивают с типовой. По наличию одного и то же набора пиков и соответствующей интенсивности делают вывод об идентичности вина.

Полученные данные (рис., приложение 2) свидетельствуют о том, что натуральные вина имеют строго определенный электрофоретический профиль, характеризующийся наличием специфических пиков, отвечающих присутствующим в вине непредельным соединениям, например, фенольным. К их числу относятся фенолокислоты: окси-, парабензойная, катеховая, пирокатеховая, кофейная, сиреневая и др. Сопоставление электрофореграмм натурального и фальсифицированного вина «Анапа крепкое» свидетельствует о том, что профили с характерными максимумами в области 3,34; 3,53; 4,07; 7,53 и 7,61 похожи. Профили непредельных соединений фальсифицированной продукции с таким же наименованием существенно отличаются как от профиля натурального вина, так и между собой. Если на электрофоретическом профиле одного фальсифицированного продукта имеется один хорошо выраженный пик в области 4,73 мин., то на профиле другого продукта аналогичного качества – 2 пика (на 3,96 и 9,82 мин.), которые не совпадают также с профилем натурального вина.

Достаточно достоверные результаты получены при анализе натуральных и фальсифицированных красных вин.

Для подлинных десертных вин типа Кагор характерны один пик большой площади в области 5,33-5,40 мин. и 1-2 пика в области 3,8-4,10 и 5,55-5,7 мин., что свидетельствует об идентичности состава фенольных веществ в натуральных винах. Совсем иной вид имеют профили фальсифицированной продукции, в которой, для достижения требуемой окраски был использован краситель, приготовленный из бузины.

В экспериментах концентрации катионов тяжелых металлов определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра, а концентрации калия, кальция, аммония, натрия и магния – капиллярным электрофорезом. При этом пробоподготовка для атомной абсорбции проводилась в соответствии с требованиями действующих ГОСТ (сжигание, последующее растворение).

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что во всех образцах вин, произведенных предприятиями края, присутствуют катионы металлов различных групп (табл.4,5). Наибольшие концентрации характерны для катионов калия, магния, кальция и натрия. Следует обратить внимание на тот факт, что меньшие значения концентраций калия и кальция характерны для готовой продукции, прошедшей весь технологический цикл обработки, включая обработку холодом и/или деметаллизаторами. Концентрации других катионов в большей степени обусловливались качеством исходного сырья-винограда, которое, в свою очередь, определялось почвенно-климатическими факторами.

Массовые концентрации катионов железа, меди, именуемых «технологическими» элементами, а также цинка существенно варьируют в зависимости от условий агротехники и технологических приемов обработки сусел и вин. В готовой продукции они не превышают количеств, приведенных в таблицах. Однако, при нарушениях поверхности покрытий резервуаров, в которых хранится вино, или экологических факторах возможно существенное увеличение концентраций указанных компонентов до 60 мг/дм3 и более для железа, 20-35 мг/дм3 для меди и цинка.

Таблица 4. Катионный состав винодельческой продукции различных типов, выработанных в 2002 г. АФ «ФАНАГОРИЯ»

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование продукции | Массовая концентрация, мг/дм3 | | | | | | | |
| NH4 | K | Na | Mg | Ca | Fe | Cu | Zn |
| 1. Мерло Фанагории | 25-84 | 957-1275 | 39-79 | 80-128 | 55-106 | 3,6-12,0 | 0,6-3,2 | 1,2-6,8 |
| 2. Молдова Фанагории | 30-47 | 526-636 | 32-93 | 80-101 | 67-134 | 4,6-13,8 | 0,8-3,6 | 1,1-5,4 |
| 3.Коварство и любовь | 28-39 | 668-1207 | 102-147 | 120-131 | 111-143 | 4,6-9,1 | 3,0-4,3 | 2,3-4,8 |
| 4.Каберне Фанагории | 56-68 | 1070-1245 | 56-93 | 72-150 | 65-175 | 3,8-10,0 | 1,2-1,6 | 0,2-1,9 |
| 5.Черный доктор | 61-76 | 1068-1175 | 62-115 | 95-125 | 107-210 | 4,6-12,2 | 0,3-1,4 | 0.6-3,2 |
| 6.Белая леди | 67-115 | 976-1156 | 30-150 | 66-115 | 104-240 | 4,8-16,0 | 0- 2,1 | 0,8-1,4 |
| 7.Мушкетерское | 103-116 | 980-1180 | 68-104 | 120-144 | 91-156 | 3,4-12,5 | 0-1,6 | 0,8-1,4 |
| 8.Красное сухое | 60-110 | 1010-1380 | 102-128 | 123-165 | 140-184 | 6,6-14,2 | 1,1-3,6 | 0,8-3,4 |
| 9.Мускат розовый | 18-44 | 900-1375 | 100-1356 | 110-132 | 130-164 | 3.8-6,7 | 0,8-1,6 | 1,2-2,8 |
| 10.Белое Фанагории | 24-44 | 580-980 | 96-115 | 86-108 | 130-156 | 6,8-14,7 | 1,1-4,2 | 0,9-3,2 |
| 11. Виноматериалы типа Портвейн | 18-44 | 580-1260 | 110-167 | 60-127 | 64-186 | 4,8-16,2 | 1,3-2,8 | 0,8-4,4 |
| 12. Анапа крепкое | 26-62 | 960-1329 | 116-139 | 96-140 | 86-153 | 3,3-14,2 | 0,4-2,8 | 0,8-3,2 |

Примечание: в таблице указаны предельные значения, полученные в результате анализа 6 – 10 образцов каждого из наименований вин

Таблица 5. Катионный состав винодельческой продукции, выработанной различными предприятиями Краснодарского края

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование продукции | Массовая концентрация, мг/дм3 | | | | | | | |
| NH4 | K | Na | Mg | Ca | Fe | Cu | Zn |
| 1. Пино Витязево | 30-116 | 670-1070 | 18-56 | 45-98 | 55-126 | 3,6-12,0 | 0,3-3,6 | 0,5-2,8 |
| 2.Кагор Витязево | 18-36 | 570-1150 | 46-120 | 64-126 | 68-145 | 3,0-8,4 | 0,3-3,2 | 0-4,5 |
| 3. Малиновый звон, СПК им.Ленина | 26-68 | 450-1230 | 46-86 | 56-94 | 86-144 | 3,6-9,2 | 0-3,8 | 0,2-2,8 |
| 4. Кагор 30, агрофирма «Кавказ» | 13-46 | 560-1200 | 46-116 | 68-116 | 86-178 | 3,7-9,4 | 0,6-2,9 | 1,4-4,3 |
| 5. Каберне Тамани, АФ «Мирный» | 68-113 | 630-1270 | 56-118 | 92-155 | 108-240 | 3,4-11,6 | 0,2-3,2 | 0,6-3,8 |
| 6. Каберне Тамани, «Ариант – Юг» | 56-96 | 680-1300 | 48-123 | 84-138 | 85-230 | 4,8-10,6 | 0,4-3,8 | 0,3-3,2 |
| 7. Ркацители Тамани «Ариант – Юг» | 64-118 | 720-1240 | 66-134 | 117-147 | 86-182 | 4,2-14,4 | 0-3,6 | 0,6-4,4 |
| 8. Шардоне Тамани, «Ариант – Юг» | 72-124 | 680-1260 | 82-139 | 103-149 | 94-178 | 5,2-13,2 | 0,3-3,8 | 0,3-3,8 |
| 9. Дар Екатерины, «Ариант – Юг» | 34-86 | 560-1010 | 64-146 | 101-179 | 107-162 | 3,2-8,6 | 0,3-4,7 | 1,1-3,7 |
| 10. Мадера, «Ариант – Юг» | 18-86 | 620-1210 | 56-159 | 68-185 | 121-187 | 3,7-11,2 | 1.4-3,5 | 0,7-3,4 |
| 11.Анапа крепкое, «Ариант – Юг» | 24-72 | 680-1240 | 64-154 | 77-129 | 64-151 | 4,6-15,0 | 1,1-4,2 | 0,9-5,6 |
| 12. Гранатовый браслет, «Ариант – Юг» | 24-66 | 700-1240 | 47-127 | 64-135 | 83-134 | 4,4-11,7 | 0,8-4,1 | 1,1-3,7 |
| 13.Виорика, цех микровиноделия | 73-86 | 362-650 | 67-92 | 95-115 | 45-102 | 2.4-6,8 | 0,3-1,2 | 0,4-1,2 |
| 14. Саперави, цех микровиноделия | 2,3-32 | 1080-1347 | 86-129 | 56-83 | 68-93 | 3,2-8,6 | 0,2-0,9 | 0,4-1,2 |

Примечание: электрофореграммы натуральных сухих виноматериалов Виорика и Саперави, выработанных в цехе микровиноделия СКЗНИИСиВ, представлены в приложении.

Массовая концентрация токсичных элементов – свинца, кадмия, ртути и мышьяка никогда не превышала допустимых норм. Однако все эти элементы за исключением ртути присутствовали в очень малых концентрациях, мг/дм3: свинец - не более 0,13; кадмий – не более 0,012; мышьяк – не более 0,0108. Результаты анализа фальсифицированной продукции приведены в табл.6.

Сопоставляя данные табл.4-6, можно отметить существенное различие по концентрациям большинства металлов. Так, массовая концентрация калия в фальсифицированной продукции в 5- 100 раз меньше, чем в подлинных винах, кальция – в 8-30 раз; натрия - в 5-12 раз. Аналогичные изменения характерны также для магния.

Для расчета соотношений были выбраны образцы вин различных типов. Ориентируясь на полученные данные, были рассчитаны следующие соотношения: общая минерализация (Моб.) – концентрация калия (К), Моб./Са, Моб./Мg. Для получения более достоверных результатов и увеличения степени сходимости общую минерализацию мы оценивали по значению массовой концентрации золы, включающей оценку не только катионов, но и кислотных остатков, в первую очередь, минеральной природы. Полученные данные приведены в табл.7.

Материалы исследований, представленные в таблицах 4-6, показали, что между подлинной и фальсифицированной продукцией существует значительная разница по концентрациям катионов щелочных и щелочноземельных металлов, а также массовой концентрации золы. В натуральной продукции массовые концентрации всех перечисленных элементов значительно выше, чем в поддельных напитках. Наибольшая разница выявлена для катионов калия. Как правило, в натуральной продукции его количество не опускалось менее 400 мг/дм3, в то время как в фальсифицированной продукции, произведенной путем разбавления вина, едва превышало 300мг/дм3.

Таблица 6. Катионный состав фальсифицированной продукции

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование продукции | Массовая концентрация, мг/дм3 | | | | | | | |
| NH4 | K | Na | Mg | Ca | Fe | Cu | Zn |
| 1. Специальное креп-кое вино Портвейн 72 | 0,4 | 68 | 12 | 12 | 23 | 0,6 | 0,1 | 0,8 |
| 2. Специальное креп-кое вино Портвейн Кавказ (белый) | Нет | 18 | 24 | 6 | 11 | 0,3 | нет | 0,06 |
| 3. Специальное креп-кое вино Анапа крепкое | Нет | 16 | 8 | 11 | 13 | 0,8 | нет | нет |
| 4. Кагор 30 | 6 | 36 | 28 | 24 | 32 | 0.4 | нет | нет |
| 5. Улыбка | 11 | 8 | 4 | 5 | 6 | нет | нет | нет |
| 6.Сухое белое Рислинг | Нет | 12 | 8 | 6 | 8 | нет | нет | нет |
| 7.Красное сухое Каберне | 18 | 26 | 14 | 21 | 18 | 0,6 | 0,08 | нет |
| 8. Хванчкара | 8 | 14 | 4 | 11 | 8 | 2,4 | нет | 1,1 |
| 9. Натуральное вино, разбавленное водой | 24 | 306 | 34 | 32 | 48 | 3,6 | 0,4 | 1,2 |
| 10. Кагор, разбавлен-ный водой | 16 | 260 | 38 | 42 | 56 | 4,4 | 0,8 | 1,0 |
| 11. Вино, выработан-ное из выжимки | 42 | 254 | 42 | 57 | 38 | 3,4 | 1,3 | 0,6 |

Среди рассчитанных соотношений наиболее объективным было Моб./К. В подлинных винах и их золе калий является превалирующим катионом: его доля в необработанных холодом виноматериалах составляет до 50% и более. Обработка холодом или другими физико-химическими воздействиями приводит к уменьшению концентрации калия, и его доля в зольности несколько уменьшается.

Поэтому при расчете соотношений в подлинной продукции проявляется следующая особенность: Моб./К изменяется в пределах 3:1 – 1,6:1. Иные закономерности выявлены при анализе фальсифицированной продукции (табл.8). Как правило, такие «напитки» готовят путем разбавления вин водой, сбраживанием выжимки или купажированием различных ингредиентов – воды, частично вина, спирта-ректификата, красителей, пищевкусовых добавок, органических кислот и т.п.

Таблица 7. Расчеты критериальных соотношений для подлинной винодельческой продукции

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование продукции | Моб, мг/дм3 | Массовая концентрация, мг/дм3 | | | Соотношения | | |
| К | Са | Мg | Моб./К | Моб./Са | Моб./Мg |
| Натуральные вина | | | | | | | |
| 1.Пино Витязево | 1456 | 460 | 88 | 79 | 3 :1 | 16:1 | 18:1 |
| 2.Мерло Фанагории, 02.02.02 | 1896 | 795 | 144 | 105 | 2,5: 1 | 13:1 | 18:1 |
| 3.Мерло Фанагории. 06.04.02 | 2330 | 1131 | 105 | 93 | 2:1 | 22:1 | 25:1 |
| 4.Мерло Фанагории, 12.05.02 | 2084 | 1025 | 64 | 104 | 2:1 | 33:1 | 20:1 |
| 5.Мерло Фанагории, 22.06.02 | 1807 | 1131 | 106 | 100 | 1,6:1 | 17:1 | 18:1 |
| 6.Мерло Фанагории, 09.09.02 | 2238 | 1179 | 91 | 109 | 1,9:1 | 25:1 | 21:1 |
| 7. Каберне Мысхако | 1856 | 860 | 94 | 86 | 2,2:1 | 20:1 | 22:1 |
| 8. Мускат Бархатный, Запорожское | 1675 | 732 | 92 | 78 | 2,3:1 | 18:1 | 21:1 |
| 9.Шардоне Тамани | 1584 | 890 | 112 | 84 | 1,8:1 | 14:1 | 19:1 |
| 10.Рислинг Тамани | 1678 | 900 | 108 | 92 | 1,9:1 | 16:1 | 18:1 |
| 11.Ркацители Тамани | 1834 | 880 | 112 | 76 | 2,1:1 | 16:1 | 24:1 |
| Вина специальные десертные и крепкие | | | | | | | |
| 12. Атлантида, СПК им.Ленина | 1436 | 870 | 78 | 64 | 1,7:1 | 18:1 | 22:1 |
| 13. Красная гроздь, СПК им.Ленина | 1328 | 720 | 84 | 61 | 1,8:1 | 16:1 | 22:1 |
| 14.Кагор «Соборный», в/з Приморский | 1820 | 780 | 92 | 66 | 1,8:1 | 15:1 | 22:1 |
| 15. Натали, в/з Приморский | 1684 | 830 | 106 | 78 | 2,0:1 | 16:1 | 22:1 |
| 16.Татьяна, в/з Приморский | 2260 | 935 | 96 | 92 | 2,4:1 | 24:1 | 26:1 |
| 17.Кагор 30 | 2260 | 1010 | 112 | 96 | 2,2:1 | 20:1 | 24:1 |
| 18.Анапа крепкое | 1860 | 830 | 88 | 76 | 2,2:1 | 20:1 | 25:1 |

Концентрация золы в таких «напитках» в меньшей степени слагается из катионов металлов. Их концентрация, равно как и значение показателя зольности, значительно меньше, чем в натуральной продукции. При этом изменяются и соотношения Моб./Ме, особенно Моб./К. Резкое снижение концентрации катионов калия, наблюдаемое у фальсифицированной продукции, приводит к значительному увеличению соотношения между зольностью и массовой концентрацией этого металла. Если в натуральной продукции Моб./К составляет 3:1 – 1,6:1, то в фальсифицированной - от 7-10:1 в разбавленных винах, до 20-52:1 в «искусственных» или «собранных» винах.

Полученные результаты позволяют рекомендовать установленные соотношения в качестве критериев при оценке подлинности продукции.

Таблица 8. Расчеты критериальных соотношений для поддельной продукции

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование продукции | Моб, мг/дм3 | Массовая концентрация, мг/дм3 | | | Соотношения | | |
| К | Са | Мg | Моб./К | Моб./Са | Моб./Мg |
| 1. Столовое белое | 380 | 54 | 31 | 29 | 7,0:1 | 12:1 | 12:1 |
| 2.Портвейн | 230 | 23 | 21 | 21 | 10:1 | 11:1 | 11:1 |
| 3.Красное полусухое | 470 | 9 | 28 | 12 | 52:1 | 16:1 | 39:1 |
| 4.Кагор | 368 | 12 | 8 | 8 | 31:1 | 46:1 | 46:1 |
| 5.Кагор | 624 | 21 | 14 | 18 | 30:1 | 45:1 | 35:1 |
| 6.Улыбка | 246 | 8 | 5 | 6 | 31:1 | 50:1 | 41:1 |
| 7.Хванчкара | 284 | 14 | 8 | 11 | 20:1 | 36:1 | 26:1 |

Таким образом, для относительно уверенной идентификации виноградного происхождения вина необходимо проведение измерения массовых концентраций щелочных и щелочноземельных металлов, органических кислот и сильных анионов, получение электрофоретических профилей фенольных веществ, определение основных летучих примесей методом капиллярной газовой хроматографии. На основе полученных результатов могут рассчитываться критериальные соотношения, которые помогут получить дополнительную информацию об исследуемом объекте.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

|  |
| --- |
|  |
| Электрофореграмма 1. Образец фальсифицированного вина «Анапа» №1. |
|  |
| Электрофореграмма 2. Образец фальсифицированного вина «Анапа» №2. |
|  |
| Электрофореграмма 3. Образец вина «Анапа» №3, выработанного из винограда. |

|  |
| --- |
|  |
| Электрофореграмма № 4 - Мерло Фанагория |
|  |
| Антей Магарачский , Темрюкский опорный пункт |
|  |
| Электрофореграмма № 5 Надежда, АФ Южная |
| Электрофореграмма № 6 АФ Южная, Гранатовый Браслет |
|  |
| Электрофореграмма № 7 АФ Южная, Красная Гроздь |

|  |
| --- |
|  |
| Электрофореграмма 8. Образец фальсифицированного вина «Черные глаза». |
|  |
| Электрофореграмма 9. Образец вина «Черные глаза», выработанного из винограда. |