

УДК 663.222/.229:663.253:54.061

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОДЛИННЫХ И ФАЛЬСИФИЦИРОВАННЫХ КРАСНЫХ ВИН

Червяк София Николаевна
канд. техн. наук
научный сотрудник
отдела химии
и биохимии вина

Погорелов Дмитрий Юрьевич
научный сотрудник
отдела химии
и биохимии вина

Ермихина Марианна Вадимовна
научный сотрудник
отдела химии
и биохимии вина

Михеева Лилия Анатольевна
младший научный сотрудник
отдела химии
и биохимии вина

*Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
«Всероссийский национальный
научно-исследовательский институт
виноградарства и виноделия
«Магарач» РАН»,
Ялта, Республика Крым, Россия*

Одним из наиболее распространенных способов подделки красных вин является корректировка окраски более дешевых белых виноматериалов как с помощью синтетических пищевых красителей (индигокармин, кармуазин и др.), так и красителей природного происхождения (экстракты ягод черники, смородины и др.). Цветовые характеристики соковой и винодельческой продукции значительно варьируют в зависимости от типа исходного сырья, технологии производства, состава купажа. В связи с этим некоторые недобросовестные производители часто используют более дешевое плодово-ягодное сырье

UDC 663.222/.229:663.253:54.061

PHYSICAL AND CHEMICAL EXAMINATION OF AUTHENTIC AND ADULTERATED RED WINES

Cherviak Sofia
Cand. Tech. Sci.
Scientific Research Associate
of the Department of Chemistry
and Biochemistry of Wine

Pogorelov Dmitriy
Scientific Research Associate
of the Department of Chemistry
and Biochemistry of Wine

Ermikhina Marianna
Scientific Research Associate
of the Department of Chemistry
and Biochemistry of Wine

Mikheyeva Lilia
Junior Research Associate
of the Department of Chemistry
and Biochemistry of Wine

*Federal State Budget
Scientific Institution
"All-Russian National
Research Institute
of Viticulture and Winemaking
«Magarach», RAS",
Yalta, Republic of the Crimea, Russia*

One of the most common ways to counterfeit the red wines is to adjust the coloring of cheaper white wine materials with both synthetic food colors (indigocarmine, carmoazine, etc.) and natural colors (extracts of blueberries, currants, etc.). The color characteristics of juice and wine products vary considerably depending on the type of feedstock, the technology of production, and the composition of the blend. In this regard, some unscrupulous manufacturers often use cheaper fruit and berry raw materials for coloring of grape wines.

для подкрашивания виноградных вин. Целью настоящих исследований являлась сравнительная характеристика фенольного комплекса и оптических характеристик подлинных красных вин и фальсификатов, полученных с использованием натуральных и синтетических красителей. Объектами исследований были столовые виноматериалы из винограда сортов Каберне-Совиньон и Ркацители, соки и экстракты плодов, смесь синтетических красителей. Исследовано влияние натуральных и синтетических красителей на оптические характеристики виноматериалов. Получены диапазоны варьирования физико-химических и оптических показателей модельных растворов в зависимости от изменения интенсивности их окраски. Установлена зависимость интенсивности окраски от содержания фенольных веществ и мономерных антоцианов ($r=0,96$ и $0,94$ соответственно). Показано, что в модельных системах с использованием синтетических красителей мономерные антоцианы отсутствуют. Установлены существенные различия качественного состава натуральных и фальсифицированных виноматериалов: массовая концентрация фенольных веществ и показатель интенсивности окраски И подкрашенных образцов значительно ниже установленных и рекомендованных значений для подлинных вин, что позволяет использовать данные показатели в комплексе критериев по выявлению фальсификации винопродукции.

Ключевые слова: ВИНОМАТЕРИАЛЫ, PH-ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ МЕТОД, МОНОМЕРНЫЕ АНТОЦИАНЫ, КРАСЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА, НАТУРАЛЬНЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ

The purpose of the present research was the comparative characteristics of the phenolic complex and the optical characteristics of genuine red wines and falsifiers obtained using natural and synthetic dyes. The objects of research were table wine materials from Cabernet-Sauvignon and Rkatsiteli grapes, juices and fruit extracts, a mixture of synthetic dyes. The impact of natural and synthetic colourants on the optical characteristics of wine-making materials has been studied. Variation ranges were obtained for physical-chemical and optical parameters of model test solutions in terms of their colour intensity variation. The relation between colour intensity and phenolic compounds content along with monomeric anthocyanins was established ($r=0.96$ and 0.94 , respectively). It was demonstrated that monomeric anthocyanins were absent in the model systems that contained synthetic adulterated winemaking materials. It is the significant difference in the qualitative composition of native and adaltrative wine materials: the total phenolic compounds and colour intensity index colourants were much lower in the coloured samples as compared to the established and recommended values for authentic wines, that allow to use these indicators in a set of criteria for identifying adulteration of wine products.

Key words: WINE-MATERIALS, PH-DIFFERENTIAL METHOD, MONOMERIC ANTHOCYANINS, COLOURING AGENTS, NATURAL AND SYNTHETIC COLOURANTS

Введение. Фальсификация винопродукции – грубое нарушение технологии производства за счет подмены или изменения сырьевого состава, с последующим доведением физико-химических показателей до установ-

ленных норм [1-4]. Одним из наиболее распространенных способов подделки красных вин является корректировка окраски более дешевых белых виноматериалов как с помощью синтетических пищевых красителей (индигокармин, кармуазин и др.), так и красителей природного происхождения (экстракты ягод черники, смородины и др.) [3-5].

Окраска природных красителей обусловлена наличием антоцианов – группы водорастворимых растительных пигментов, определяющих красную, синюю и фиолетовую окраску плодов, цветков, листьев и других частей растений [6].

Количественное содержание мономерных антоцианов в плодах ягод существенно варьирует в зависимости от ботанического вида сырья: от 235 мг/дм³ (вишня) до 3007 мг/дм³ (бузина черная) [7]. В столовых розовых винах массовая концентрация мономерных антоцианов составляет 20-50 мг/дм³, в молодых красных винах – около 500 мг/дм³, причем в некоторых случаях значение может достигать 2000 мг/дм³ [8].

Цветовые характеристики соковой и винодельческой продукции значительно варьируют в зависимости от типа исходного сырья, технологии производства, состава купажа. Большинство темно-окрашенных ягод и плодов позволяют придать напитку более интенсивную окраску в диапазоне от сине-фиолетовой до красно-оранжевой. В связи с этим некоторые недобросовестные производители часто используют более дешевое плодово-ягодное сырье для подкрашивания виноградных вин [3, 4]. Наличие небольшого количества сока бузины очень трудно определить по органолептическим показателям, при этом можно получить яркую стойкую красную окраску продукта, не сильно изменяя его вкусовые качества [9].

Целью настоящих исследований являлась сравнительная характеристика фенольного комплекса и оптических характеристик подлинных красных вин и фальсификатов, полученных с использованием натуральных (природных) и синтетических красителей.

Объекты и методы исследований. Объектами исследований были столовые виноматериалы из винограда сортов Каберне-Совиньон и Ркацители, соки и экстракты плодов черники, ежевики, смородины, вишни и бузины черной, смесь синтетических красителей (кармуазин E122, тартразин E102, индигокармин E132), комплексная пищевая добавка – краситель натуральный "ЭКОТАН Антоцианин" (E163). Модельные образцы готовили путем внесения синтетических и натуральных красителей в белый сухой столовый виноматериал для имитации цвета красных и розовых вин.

Схема проведения исследований предусматривала следующие этапы: дробление ягод, прессование мезги и отделение сока, спиртовая экстракция выжимки 96 % этиловым спиртом в течение 7 дней. Соотношение сырья-экстрагент составляло 1:1.

Моделирование различного содержания красящих веществ и мономерных антоцианов осуществляли путем купажирования белого сухого виноматериала из винограда сорта Ркацители и сока ягод, исходя из обеспечения цвета от светло-розового до интенсивно красного.

Исследования проводили согласно общепринятым и модифицированным в отделе химии и биохимии вина института "Магарах" методам анализа. При оценке модельных систем определяли качественный состав и количественное содержание фенольного комплекса. Изменение цветовой гаммы купажей оценивали визуально, а также определяли оптические характеристики: показатель оптической плотности D_{420} , D_{520} , D_{625} , желтизны G , интенсивности окраски I [10]. Определение содержания антоциановых пигментов осуществляли с помощью модифицированного метода рН-дифференциальной спектрофотометрии, основанного на изменении оптической плотности раствора в зависимости от рН [11]. Цветовые характеристики образцов оценивали визуально согласно ГОСТ [12].

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

Обсуждение результатов. Исследование влияния натуральных красителей на изменение количественного содержания компонентов фенольного комплекса виноматериалов показало, что при купажировании белого и красного столовых виноматериалов количественное содержание фенольного комплекса определяется достаточно точно (табл. 1).

Таблица 1 – Содержание фенольных веществ в опытных образцах

Вариант	Массовая концентрация фенольных веществ, мг/дм ³			
	суммы	мономеров	полимеров	мономерных антоцианов
Ркацителли	200	200	0	-
Каберне-Совиньон	1112	845	267	364
Ркацителли + Каберне-Совиньон 1:1	665	524	141	168
Краситель синтетический	-	-	-	-
Ркацителли + краситель синтетический	198	196	2	-
Краситель натуральный пищевой	31247	4995	26252	500
Ркацителли + краситель натуральный пищевой				
светло-розовый цвет	229	213	16	0,9
розово-малиновый	301	248	53	2,6
светло-красный	461	319	142	5,6
темно-красный	772	487	285	14,3

Расхождение расчетного и фактического содержания всех форм фенольных веществ не превышало 8 %. Фенольный состав пищевого натурального красителя "ЭКОТАН Антоцианин" на 84 % был представлен полимерными формами, что в количественном выражении соответствовало 26252 мг/дм³. При внесении в белый столовый виноматериал этой пищевой добавки наблюдалось пропорциональное увеличение количества всех форм фенольного комплекса, в том числе мономерных антоцианов, что выражалось в изменении окраски образца от светло-розовой до темно-красной. Соотношение мономерных и полимерных форм фенольных веществ при этом снижалось от 13,3 до 1,7.

Анализ водных растворов синтетических красителей с помощью рН-дифференциального метода показал отсутствие в его составе мономерных антоцианов, что подтверждается теоретическими представлениями о структурных особенностях большинства красителей искусственного происхождения, согласно которым они не подвергаются обратимой трансформации при изменении рН.

Исследование цветовых характеристик опытных образцов проводили путем дозированного внесения сока красных ягод в белый виноматериал. Результаты анализа показали высокую корреляционную зависимость оптических показателей от содержания мономерных антоцианов (коэффициенты корреляции для показателя желтизны и интенсивности окраски составили 0,82 и 0,94 соответственно).

В результате исследований установлена тесная математическая взаимосвязь между значениями оптической плотности D_{420} ($r = 0,89$), D_{520} ($r = 0,90$), D_{625} ($r = 0,79$) и количественным содержанием мономерных антоцианов (рис.).

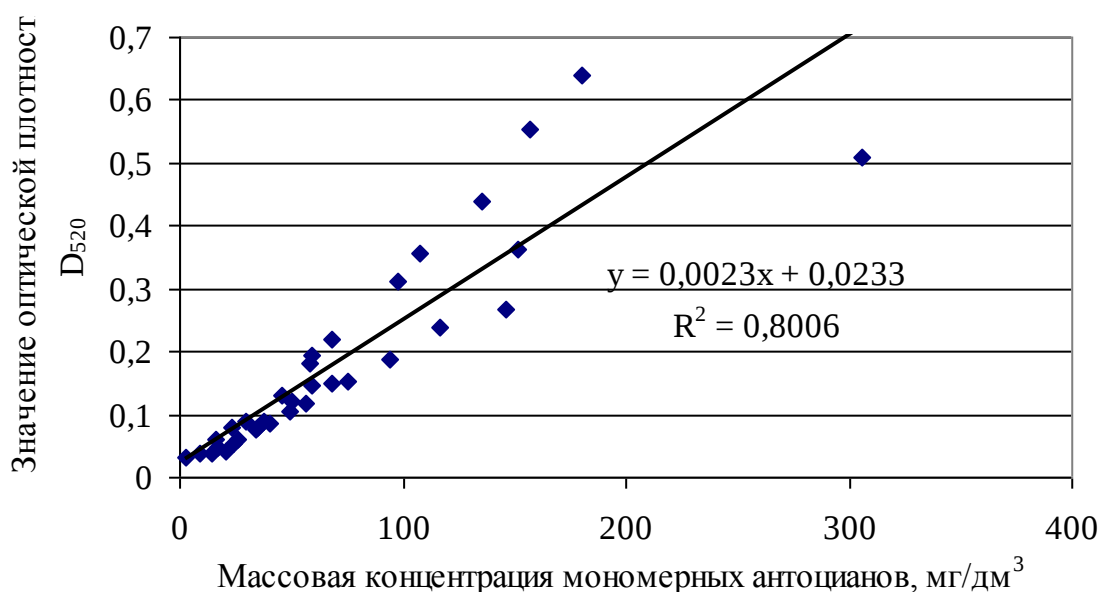


Рис. Зависимость оптической плотности D_{520} от количественного содержания мономерных антоцианов

Исследуемые образцы были условно разделены на 5 категорий в зависимости от интенсивности цвета (табл. 2). Установлено, что в опытных образцах со светло-розовой окраской массовая концентрация мономерных антоцианов варьировала в диапазоне 3-20 мг/дм³; в образцах со светло-малиновой и розовой окраской показатель составлял 17-34 мг/дм³; ярко-малиновой, малиновой, интенсивно розовой – 35-75 мг/дм³; светло-красной, красной и темно-красной – 57 мг/дм³ и выше.

Необходимо отметить, что интенсивность окраски также существенно зависит от общего содержания фенольных веществ ($r=0,96$): при содержании мономерных антоцианов в виноматериале в количестве 60 мг/дм³ при массовой концентрации фенольных веществ 640 мг/дм³ цвет образца характеризовался как красный.

В работе О.С. Носик было показано, что большинство веществ антоциановой природы имеют максимум поглощения при длине волны 520 нм, а продукты их полимеризации – при 420 нм. Следовательно, общая интенсивность окраски красных вин (И) представляет сумму значений оптических плотностей при длине световой волны 420 и 520 нм [2].

Согласно исследованиям Приды А.И. интенсивность окраски (И) розовых вин составляет < 0,5; слабо окрашенных красных – 0,5-1,0; хорошо окрашенных 1,0-2,0 интенсивно окрашенных >2,0 [13]. Сравнительный анализ экспериментальных и литературных данных показал, что значение интенсивности окраски опытных образцов с использованием натуральных красителей, визуально оцененных как темно-красные, не превышало 1,0 (табл. 2).

Аналогичные результаты были получены и в отношении общего содержания фенольных веществ: максимальное содержание данного компонента во всех опытных образцах было ниже установленных и рекомендованных диапазонов для красных столовых виноматериалов: 1500-3500 мг/дм³ [2, 14]. Таким образом, данные показатели позволяют комплексно подходить к процессу выявления фальсифицированной винопродукции.

Таблица 2 – Физико-химические и оптические показатели подлинных и фальсифицированных виноматериалов

Показатель	Цвет виноматериала					Подлинные столовые красные вина
	Светло-розовый	Светло-малиновый, розовый	Ярко-малиновый, малиновый, интенсивно розовый	Светло-красный	Красный и темно-красный	
Оптическая плотность D_{420}	<u>0,019-0,037</u> 0,033	<u>0,032-0,053</u> 0,043	<u>0,058-0,085</u> 0,069	<u>0,087-0,138</u> 0,109	<u>0,120-0,228</u> 0,189	0,176-0,605 [15]
Оптическая плотность D_{520}	<u>0,032-0,048</u> 0,039	<u>0,054-0,088</u> 0,068	<u>0,080-0,181</u> 0,123	<u>0,089-0,357</u> 0,242	<u>0,194-0,640</u> 0,450	-
Оптическая плотность D_{625}	<u>0,000-0,005</u> 0,003	<u>0,003-0,008</u> 0,005	<u>0,003-0,017</u> 0,011	<u>0,011-0,021</u> 0,017	<u>0,016-0,044</u> 0,029	-
Показатель желтизны G	<u>2,3-4,8</u> 4,0	<u>3,8-6,8</u> 5,7	<u>5,8-12,6</u> 8,7	<u>9,3-22,9</u> 15,6	<u>15,2-49,3</u> 31,2	-
Показатель интенсивности окраски И	<u>0,060-0,084</u> 0,073	<u>0,097-0,132</u> 0,121	<u>0,139-0,263</u> 0,196	<u>0,172-0,487</u> 0,351	<u>0,496-0,911</u> 0,704	1,04-1,56 [14] 1,05-3,0 [2]
Показатель оттенка Т	<u>0,46-1,16</u> 0,88	<u>0,42-0,88</u> 0,67	<u>0,45-0,80</u> 0,60	<u>0,36-0,93</u> 0,51	<u>0,36-0,62</u> 0,44	0,71-1,35 [15]
Массовая концентрация, мг/дм ³						
Мономерных антоцианов	<u>2,7-20,4</u> 12,6	<u>16,5-34,1</u> 26,1	<u>35,2-74,9</u> 51,1	<u>57,4-146,2</u> 99,9	<u>59,4-306</u> 164,8	-
Красящих веществ	<u>3,2-24,1</u> 14,3	<u>16,0-41,2</u> 25,4	<u>27,5-73,9</u> 53,9	<u>53,8-134,2</u> 101,8	<u>151,0-329,0</u> 201,1	205-353 [14] 77-363 [2]
Фенольных веществ	<u>323-361</u> 344	<u>353-426</u> 387	<u>389-435</u> 410	<u>506-697</u> 584	<u>640-1096</u> 788	1500-3500 [1] 1672-3399 [2]

Выводы. В результате проведенных исследований получены диапазоны варьирования физико-химических и оптических показателей модельных систем, приготовленных с использованием натуральных и синтетических красителей. Показано, что в модельных системах с использованием синтетических красителей мономерные антоцианы отсутствуют. Следовательно, количественное содержание мономерных антоцианов можно рекомендовать как критерий идентификации наличия синтетического красителя, а массовой концентрации фенольных веществ и интенсивности окраски (И) в комплексе мероприятий по выявлению натуральных красителей в соковой или винопродукции.

Представленные результаты являются этапом исследований по выявлению природных и синтетических красителей в винопродукции.

Литература

1. Аникина, Н.С. Научные основы идентификации подлинности виноградных виноматериалов и вин : дис. ... д-ра техн. наук : 05.18.05 / Аникина Надежда Станиславовна. – Ялта, 2014. – 293 с.
2. Носик, О.С. Разработка методики выявления фальсификации столовых сухих марочных вин : дисс. ... канд. техн. наук : 05.18.07 / Носик Оксана Сергеевна. – Ялта, 2000. – 213 с.
3. Дмитриченко, М.И. Экспертиза качества и обнаружение фальсификации продовольственных товаров: учебное пособие / М.И. Дмитриченко. – Санкт-Петербург: Питер, 2003. – 160 с.
4. Карбовская, Р.В. Антоциановый состав ягодного и фруктового сырья – один из основных критериев аутентичности / Р.В. Карбовская, И.И. Борис // Центр экспертиз тест. Справочник потребителя. Режим доступа: <https://test.org.ua/usefulinfo/food/info/130> (дата обращения: 06.08.2017)
5. Червяк, С.Н. Исследование физико-химических показателей природных и синтетических красителей / С.Н. Червяк, Д.Ю. Погорелов, М.В. Ермихина [и др.] // Магарач. Виноградарство и виноделие, 2017. – № 3. – С. 35-37.
6. Перова, И.Б. Исследование содержания и специфического профиля антоцианов лекарственного растительного сырья : дисс. ... канд. фарм. наук : 14.04.02 / Перова Ирина Борисовна. – Москва, 2015. – 171 с.
7. Lee, J. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants and wines by the pH differential method: collaborative study / J. Lee, R. Durst, R. Wrolstad // J. of AOAC Int. – 2005. V. 88. – № 5. – P. 1269-1278.
8. He, F. Anthocyanins and Their Variation in Red Wines I. Monomeric Anthocyanins and Their Color Expression / F. He, N. Liang, L. Mu, Q. Pan, J. Wang, M. J. Reeves, C. Duan // Molecules. – 2012. – № 17. – P. 1571-1601.
9. Сорокопудов, В.Н. Антоцианы плодов растений ботанического сада БелГУ: Растения семейств *Berberidaceae* и *Caprifoliaceae* / В.Н. Сорокопудов, В.И. Дейнека, В.А. Хлебников // В сборнике: Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья Материалы II Всероссийской конференции; под редакцией Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Книга 1. – Барнаул, 2005. – С. 297-299.
10. Методы технохимического контроля в виноделии / под ред. Гержиковой В.Г. – Симферополь: Таврида, 2009. – 303 с.

11. Аникина, Н.С. Определение мономерных антоцианов в виноградных виноматериалах и винах / Н.С. Аникина, Д.Ю. Погорелов, Л.А. Михеева // Магарач. Виноградарство и виноделие. – 2017. – № 1. – С. 40-43.

12. ГОСТ 32051-2013 Продукция винодельческая. Методы органолептического анализа.

13. Прида, А.И. Окраска красных вин и ее стабилизация / А.И. Прида, А.Н. Яловая, А.Н. Кражевская // In wine 2005: сб. материалов междунар. конф. – Кишинев, 2005. – С. 18-20.

14. Шмигельская, Н.А. Совершенствование технологии красных столовых вин на основе технологической оценки интродуцированных клонов красных сортов винограда : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.18.05 / Шмигилевская Наталия Александровна. – Ялта, 2014. – 22 с.

15. Пробейголова, П.А. Совершенствование биотехнологических приемов производства красных столовых виноматериалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.18.07 / Пробегойлова Полина Александровна. – Ялта, 2014. – 26 с.

References

1. Anikina, N.S. Nauchnye osnovy identifikacii podlinnosti vinogradnyh vinomaterialov i vin : dis. ... d-ra tehn. nauk : 05.18.05 / Anikina Nadezhda Stanislavovna. – Jalta, 2014. – 293 s.

2. Nosik, O.S. Razrabotka metodiki vyjavlenija fal'sifikacii stolovyh suhih marochnykh vin : diss. ... kand. tehn. nauk : 05.18.07 / Nosik Oksana Sergeevna. – Jalta, 2000. – 213 s.

3. Dmitrichenko, M.I. Jekspertiza kachestva i obnaruzhenie fal'sifikacii prodovol'stvennyh tovarov: uchebnoe posobie / M.I. Dmitrichenko. – Sankt-Peterburg: Piter, 2003. – 160 s.

4. Karbovskaja, R.V. Antocianovyj sostav jagodnogo i fruktovnogo syr'ja – odin iz osnovnykh kriteriev autentichnosti / R.V. Karbovskaja, I.I. Boris // Centr jekspertiz test. Spravochnik potrebitelja. Rezhim dostupa: <https://test.org.ua/usefulinfo/food/info/130> (data obrashhenija: 06.08.2017)

5. Chervjak, S.N. Issledovanie fiziko-himicheskikh pokazatelej prirodnyh i sinteticheskikh krasitelej / S.N. Chervjak, D.Ju. Pogorelov, M.V. Ermihina [i dr.] // Magarach. Vиноградарство i vinodelie, 2017. – № 3. – С. 35-37.

6. Perova, I.B. Issledovanie soderzhaniya i specificheskogo profilja antocianov lekarstvennogo rastitel'nogo syr'ja : diss. ... kand. farm. nauk : 14.04.02 / Perova Irina Borisovna. – Moskva, 2015. – 171 s.

7. Lee, J. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants and wines by the pH differential method: collaborative study / J. Lee, R. Durst, R. Wrolstad // J. of AOAC Int. – 2005. V. 88. – № 5. – R. 1269-1278.

8. He, F. Anthocyanins and Their Variation in Red Wines I. Monomeric Anthocyanins and Their Color Expression / F. He, N. Liang, L. Mu, Q. Pan, J. Wang, M. J. Reeves, C. Duan // Molecules. – 2012. – № 17. – R. 1571-1601.

9. Sorokopudov, V.N. Antociany plodov rastenij botanicheskogo sada BelGU: Rasteniya semejstv Berberidaceae i Caprifoliaceae / V.N. Sorokopudov, V.I. Dejneka, V.A. Hlebnikov // V sbornike: Novye dostizheniya v himii i himicheskoy tehnologii rastitel'nogo syr'ja Materialy II Vserossijskoj konferencii; pod redakciej N.G. Bazarnovoj, V.I. Markina. – Kniga 1. – Barnaul, 2005. – С. 297-299.

10. Metody tehnohimicheskogo kontrolja v vinodelii / pod red. Gerzhikovej V.G. – Simferopol': Tavrida, 2009. – 303 s.

11. Anikina, N.S. Opreделение monomernykh antocianov v vinogradnyh vinomaterialah i vinah / N.S. Anikina, D.Ju. Pogorelov, L.A. Miheeva // Magarach. Vиноградарство i vinodelie. – 2017. – № 1. – С. 40-43.

12. GOST 32051-2013 Produkciya vinodel'cheskaja. Metody organolepticheskogo analiza.

13. Prida, A.I. Okraska krasnykh vin i ee stabilizacija / A.I. Prida, A.N. Jalovaja, A.N. Krazhevskaja // In wine 2005: sb. materialov mezhdunar. konf. – Kishinev, 2005. – С. 18-20.

14. Shmigel'skaja, N.A. Sovershenstvovanie tehnologii krasnykh stolovykh vin na osnove tehnologicheskoy ocenki introducirovannykh klonov krasnykh sortov vinograda : avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk : 05.18.05 / Shmigilevskaja Natalija Aleksandrovna. – Jalta, 2014. – 22 s.

15. Probejgolova, P.A. Sovershenstvovanie biotehnologicheskikh priemov proizvodstva krasnykh stolovykh vinomaterialov: avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk : 05.18.07 / Probegojlova Polina Aleksandrovna. – Jalta, 2014. – 26 s.