

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОДЛИННОСТИ ВИНОДЕЛЬЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

Шелудько О.Н., *д-р техн. наук*, **Гугучкина Т.И.,** *д-р с.-х. наук*

*Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия»
(Краснодар)*

Стрижов Н.К., *д-р хим. наук*

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный технологический университет»
(Краснодар)*

Реферат. В работе приводится доказательство того, что кривые потенциометрического титрования проб вин не подобны и в неявном виде содержат информацию о составе кислот, аминокислот и фенольных соединений. Показано, что совместное применение метода потенциометрического титрования и анализа оптических спектров поглощения проб винодельческой продукции с последующей математической обработкой экспериментальных данных позволяет получить объективную информацию о типе (категории) винодельческой продукции и подтвердить подлинность вина.

Ключевые слова: вино, сорт винограда, идентификация подлинности, критерии, потенциометрическое титрование, кислоты

Summary. The paper proves that the potentiometric titration curves of wine samples are not similar and implicitly contain the information on the composition of acids, amino acids and phenolic compounds. It is shown that the joint application of potentiometric titration method and analysis of the optical absorption spectra of wine production samples with subsequent mathematical processing of experimental data allows to obtain the objective information about the type (category) of wine production and confirm the authenticity of wine.

Key words: wine, grape variety, authenticity identification, criteria, potentiometric titration, acids

Введение. Решением Совета Евразийской экономической комиссии от 05.12.2018 № 98 «О техническом регламенте Евразийского экономического союза «О безопасности алкогольной продукции» утвержден новый ТР ЕАЭС 047/2018. Принятый технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности алкогольной продукции» вступает в силу 9 января 2021 года. Выпуск алкогольной продукции и обращение на территориях государств – членов Евразийского экономического союза допускается при её соответствии требованиям нового регламента, и продукция, не прошедшая идентификацию, будет подлежать изъятию из обращения.

В настоящее время перечень документов в области стандартизации, которые будут служить доказательной базой нового Технического регламента, еще не сформирован, поэтому первостепенной задачей является совершенствование и развитие методологической базы [1] для идентификации готовой алкогольной продукции в целях отнесения ее к объектам регулирования технического регламента Евразийского экономического союза «О безопасности алкогольной продукции».

Российскими учеными разработаны методы по оценке качества вин и предложены элементы-маркеры, позволяющие установить сорт винограда и географический объект производства в условиях Краснодарского края [2-10]. В качестве критериев для идентификации продуктов виноградного происхождения предложены профили органических кис-

лот (качественный и количественный состав) [8]. К показателям подлинности винодельческой продукции отнесены расчетные показатели на основе глицерина [9, 10] и компонентов кислотного-анионного состава [7, 10].

Следует отметить, что Международная организация винограда и вина для оценки качества вин рекомендует целый комплекс показателей (рН, общую кислотность, летучую кислотность, индивидуальные винную и лимонную кислоты, отношение Блареза, число Готье, отношение Росса, показатель Фонзе-Диакона) и другие расчетные показатели [11]. Эти методы основаны на прямом или косвенном определении кислотности, в том числе свободных и связанных органических кислот и их соотношений, что доказывает значимость кислот вина в создании системы контроля качества винодельческой продукции.

Поэтому проблема аналитического контроля качества и защиты производителя вин от недобросовестных конкурентов с применением простых и экономичных методов анализа интегрального состава кислот является актуальной.

Объекты и методы исследований. Для установления подлинности винодельческой продукции исследовали вина, выработанные предприятиями Краснодарского края, Ростовской области, Абхазии и зарубежных производителей, в том числе образцы вин географических наименований, произведенные предприятиями Краснодарского края и Ростовской области, и вин с защищенным географическим указанием географических объектов: «Кубань. Крымск», Кубань. Таманский полуостров» и «Долина Дона». Готовили модельные растворы как чистых индивидуальных органических и минеральных кислот их смесей, так и моделей, имитирующих по основному составу винодельческую продукцию с добавлением вина, этилового спирта, растворов органических кислот, их солей и других веществ.

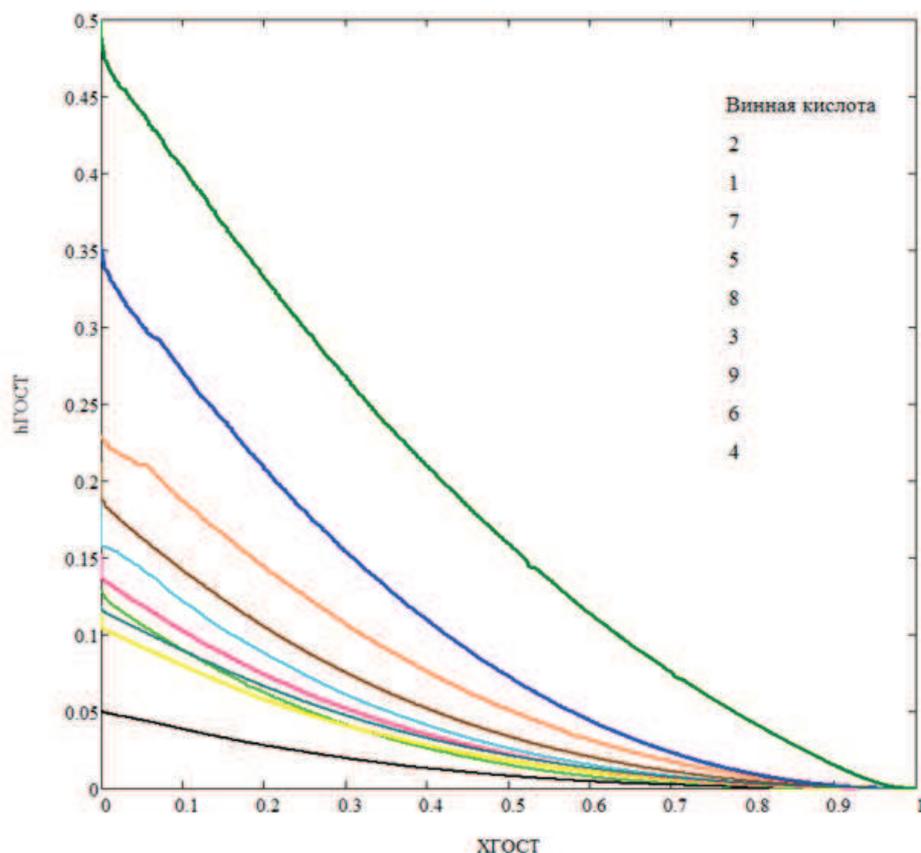
Изучали влияние сорта винограда и продолжительности хранения столового вина на вид кривых потенциометрического титрования кислотной части кислот, содержащихся в винах. Опыты проводились на 77 технических сортах и клонах винограда (из них 44 красных и 33 белых), произрастающих в анапо-таманской зоне Краснодарского края, в период с 2001 по 2018 гг. Виноград перерабатывали по двум схемам. Столовые красные сухие вина получали брожением на мезге с плавающей шапкой. Столовые белые сухие вина получали по технологии высококачественных малоокисленных вин.

Винодельческую продукцию исследовали на авторской модели экспериментального комплекса непрерывного титрования кислот кулонометрически генерированным основанием с потенциометрической индикацией для автоматической записи кривых титрования, включающей компьютер с программным обеспечением и установку [12].

Для регистрации оптических спектров поглощения подготовку изученных образцов винопродукции проводили с применением методик [13, 14] со следующими изменениями. $1,00 \pm 0,005 \text{ см}^3$ пробы вина помещали в мерную колбу объемом $25,0 \text{ см}^3$ и доводили объем колбы до метки 60 % раствором этилового спирта (подкисленного соляной кислотой до рН 1-2). Раствор тщательно перемешивали, центрифугировали в течение 15 минут при 1500 об/мин и затем определяли оптическую плотность (D) раствора при длине волны $\lambda = 530 \text{ нм}$ в кювете толщиной 10 мм [14] относительно дистиллированной воды. Регистрировали спектр поглощения раствора в интервале длин волн от 380 до 750 нм через 5 нм. Обработку данных проводили с помощью математического пакета Mathcad-15.

Обсуждение результатов. В результате анализа экспериментальных данных установлено, что вид кривых потенциометрического титрования, представляющий собой интегральный показатель кислотности вин, индивидуален для каждого сорта винограда при соблюдении одинаковых агротехнических и технологических режимом (рис. 1), то есть кривые не подобны. Такой вывод сделан на основании многолетних исследований сорто-

вых столовых вин и сусел виноградных, приготовленных из 77 сортов винограда и следует из теории вероятности: безразмерные координаты по определению являются критериями подобия [15] и согласно теоремам подобия [15], если они имеют одинаковые значения, то физические процессы подобны, могут быть представлены в виде функциональной связи между ними, а сравнимые процессы (в данном случае потенциметрическое титрование) качественно одинаковыми, а их критерии численно одинаковыми.



Примечания: сорт винограда: 1 – Красностоп АЗОС, 2 Каберне-Совиньон, 3 – Литдар, 4 – Гранатовый, 5 – Каберне АЗОС, 6 – Сацимлер, 7 – Достойный, 8 – Анапский ранний, 9 – Алиготе

Рис. 1. Кривые титрования столовых сухих вин в безразмерных координатах $h-x$.

Рисунок 1 выполнен в координатах с безразмерными величинами ($h-x$), где $x = t/t_3$; t , с – текущее время титрования (время электролиза); t_3 , с – время, прошедшее на титрование до точки эквивалентности (до pH = 7 согласно ГОСТ 32114-2013);

h – относительная текущая концентрация (активность) ионов водорода, найденная по формуле: $h = 10^{-pH}/c$;

c , моль-экв/дм³ – концентрация титруемой части кислот в ячейке: $c = i \cdot t_3 / F \cdot (V+v)$;

i , А – ток электролиза, $F = 96500$ Кл/моль – число Фарадея;

V , см³ – объем раствора KCl в ячейке; v , см³ – объем анализируемой пробы.

Из рисунка 1 видно, что кривые 1-10 не совпадают вплоть до достижения точки эквивалентности (значения условия $x = 0$), таким образом, кривые потенциметрического титрования зависят от сорта, условий зоны произрастания винограда, технологии и не подобны.

В качестве математической модели предположили, что

$$\text{pH}(t) = \sum \varphi_i(t) \cdot c_i + \sum \varphi_j(t) \cdot c_j + \sum \varphi_k(t) \cdot c_k + \dots$$

В данной функции c_i, c_j, c_k – концентрации в пробе отдельных органических кислот, аминокислот, красящих и фенольных веществ соответственно: $\varphi_i(t), \varphi_j(t), \varphi_k(t)$ – функции, определяющие кислотно-основные взаимодействия отдельных вышеперечисленных компонентов.

С математической точки зрения, если концентрации отдельных компонентов (c_i, c_j, c_k) в двух пробах равны при прочих одинаковых условиях эксперимента, то функции $\varphi_i(t), \varphi_j(t), \varphi_k(t)$ находятся в однозначном соответствии друг с другом при каждом одинаковом значении t , и кривые титрования будут совпадать друг с другом в пределах погрешности (δ), то есть, если $\text{pH}_1(t) = \text{pH}_2(t)$, то $\sum \varphi_{1i}(t) \cdot c_i + \sum \varphi_{1j}(t) \cdot c_j + \sum \varphi_{1k}(t) \cdot c_k + \dots = \sum \varphi_{2i}(t) \cdot c_i + \sum \varphi_{2j}(t) \cdot c_j + \sum \varphi_{2k}(t) \cdot c_k + \dots$, то в каждой точке t_i должно соблюдаться условие, приведённое на уравнении (1):

$$\frac{\text{pH}_1(t)}{\text{pH}_2(t)} = \frac{\sum \varphi_{1i}(t) \cdot c_i + \sum \varphi_{1j}(t) \cdot c_j + \sum \varphi_{1k}(t) \cdot c_k + \dots}{\sum \varphi_{2i}(t) \cdot c_i + \sum \varphi_{2j}(t) \cdot c_j + \sum \varphi_{2k}(t) \cdot c_k + \dots} = 1 \pm \delta(t), \quad (1)$$

при условии, что кривые титрования получены на одинаковом временном интервале и при прочих равных условиях выражение для всей кривой принимает вид уравнения (2):

$$\frac{1}{n} \sum \frac{\text{pH}_1(t)}{\text{pH}_2(t)} = 1 \pm \frac{1}{n} \sum \delta(t). \quad (2)$$

Здесь: $n = t_{max}$, при условии, что каждое текущее значение t увеличивается на 1 секунду на временном интервале от 0 до t_{max} , формула (3):

$$\delta(t) = (\text{pH}_1(t) - \text{pH}_2(t)) / \text{pH}_2(t) = \pm 2s \quad (3)$$

Результаты двухфакторного дисперсионного анализа столовых вин, полученных их разных сортов винограда, выращенных в различных подзонах Краснодарского края (табл. 1, 2), показали, что содержание титруемой части кислот зависит от сорта винограда и места произрастания и практически не зависит от года производства и продолжительности хранения.

Таким образом, кривые потенциметрического титрования вина различны не только для фальсифицированной и подлинной продукции, но и для винодельческой продукции одного типа, должны совпадать для вина конкретного наименования и одного производителя, и аутентичность вина можно установить по результатам математической обработки потенциметрических кривых по формуле (2).

Для дополнительной информации о подлинности вина по кривым титрования проводили исследование образцов винодельческой продукции различных категорий с нахождением первой и второй производных по формулам (4) и (5):

$$\text{pH}' = \Delta \text{pH} / \Delta t, \text{ т.к. } \Delta t = 1, \text{ то } \text{pH}'_i = \text{pH}_{1i} - \text{pH}_{2i}, \quad (4)$$

$$\text{pH}'' = \Delta \text{pH}' / \Delta t, \text{ т.к. } \Delta t = 1, \text{ то } \text{pH}''_i = \text{pH}'_{i-1} - \text{pH}'_i. \quad (5)$$

Функцию pH'' (3) строили для интервала i от 1 до $N - 1$.

По данным функциям pH' , pH'' автоматически определяли точку конца титрования t_k при максимальном значении первой производной или по 1/2 интервала между максимумом и минимумом второй производной. Установлено, что максимальное значение первой производной связано с оценкой подлинности вина и определены диапазоны ее значений для подлинных вин (табл. 3).

Таблица 1 – Двухфакторный эксперимент. Данные результатов титрования проб столовых сортов вин, соответствующих сорту винограда, месту его произрастания и году производства

Фактор А(j) Вино (сорт винограда)	Фактор В (i), год производства вина				Среднее арифметическое, y_i	Место произрастания винограда
	2014	2015	2016	2017		
	Время титрования до точки эквивалентности, с					
Красные сорта винограда						
Красностоп	603	613	618	623	614,25	Таманская подзона
Гранатовый	1000	1000	1005	1010	1004	
Достойный	933	933	933	953	938	
Каберне-Совиньон	617	617	617	627	619,5	
Каберне АЗОС	673	673	673	673	673	
Красностоп АЗОС	451	455	464	474	461	Анапская подзона
Каберне АЗОС	852	853	854	858	854,25	
Литдар	710	710	710	735	716,25	
Сацимлер	837	837	837	837	837	
Мерло	531	532	537	541	535,25	
Белые сорта винограда						
Алиготе	735	738	740	745	739,5	Таманская подзона
Пино блан	700	710	720	730	715	
Анапский ранний	827	837	842	847	838,25	Анапская подзона
Шардоне	638	643	650	659	647,5	
Траминер	724	730	737	746	734,25	
y_j	722,07	725,4	729,13	737,2	$y=728,46$	

Примечание: в матрице приведены времена титрования током 10 мА по методике [16-17] до точки эквивалентности в секундах

Таблица 2 – Результаты двухфакторного дисперсионного анализа данных табл. 1

Источник рассеяния (вариации)	Сумма квадратов отклонений	Степени свободы	Средний квадрат (оценка дисперсии)	F-расчетное	F-табличное	Комментарии на 95 % уровне вероятности
Фактор А	$1,214 \cdot 10^6$	14	$8,668 \cdot 10^4$	4,28>	1,8	Влияет
Фактор В	$1,906 \cdot 10^3$	3	635,4	0,031<	2,8	Не влияет
Взаимодействие А и В	$4,245 \cdot 10^6$	42	$1,011 \cdot 10^5$	4,996 >	1,4	Влияние обусловлено Фактором А
Отклонение внутри группы	$1,214 \cdot 10^6$	60*	$2,023 \cdot 10^4$			
Итого	$6,675 \cdot 10^6$	119	$1,581 \cdot 10^5$			
*две повторности $\chi^2 = 27,7$		$s_{\max}^2 = 7,592 \cdot 10^4$		Критерий Кохрена $G_p = 0,25 < 0,567$ Дисперсии в группах равны		

Примечание: сравнение расчётного F- параметра (критерий Фишера) с табличным значением. Проверка гипотезы А-влияние сорта и В- влияние года производства вина из винограда одного сорта

Таблица 3 – Характерные параметры первой производной от кривой титрования вин

Вина виноградные	$dpH/dt, c^{-1}$	$\Delta t, c$	$t_{э\text{кв}}, c$	Примечание
Белые	$0,023 \pm 0,002$ Max = 0,026 Min = 0,020	160 ± 27 Max = 200 Min = 117	769 ± 57 Max = 882 Min = 677	n = 11
Розовые	$0,019 \pm 0,002$ Max = 0,023 Min = 0,017	225 ± 45 Max = 300 Min = 155	746 ± 96 Max = 856 Min = 650	n = 5
Красные	$0,015 \pm 0,06$ Max = 0,020 Min = 0,0093	285 ± 60 Max = 483 Min = 201	723 ± 150 Max = 953 Min = 535	n = 15
Винная кислота	$0,047 \pm 0,02$	98 ± 5	700 - 800	n = 10

На основании обобщения статистической обработки результатов исследований были выбраны «эталонные» кривые для столовых вин, критериальные значения которых соответствуют подлинным высококачественным винам. Уточнены параметры обоснованных дополнительных критериев качества (подлинности) винодельческой продукции.

Для красных вин:

концентрация титруемых ионов гидроксония в кулонометрической ячейке (пропорциональна массовой концентрации титруемых кислот), $c = 1,1 \pm 0,1$ (ммоль/дм³);

критерий, характеризующий разнообразие присутствующих в пробе вина кислот, $\Delta t = 210 \pm 50$ (с);

величина рН, характеризующая содержание солевой части, $pH_0 = 3,8 \pm 0,2$;

величина рН, характеризующая связь между долями винной и яблочной кислот, $pH_1 = 5,2 \pm 0,3$;

величина рН, обусловленная наличием аминокислот, $pH_2 = 9,0 \pm 0,1$;

критерий, характеризующий разнообразие кислот, наличие фенольных, в т.ч. дубильных веществ и других компонентов в виде наномицелярных структур, способных адсорбировать протоны, $\Delta pH = 3,8 \pm 0,4$;

критерий, характеризующий подлинность вина, $\Delta pH/\Delta t = 0,018 \pm 0,008$;

критерий, позволяющий выявить добавление воды (относительная концентрация ионов водорода при степени нейтрализации титруемых кислот в ячейке «0»), $h_0 = 0,17 \pm 0,05$;

отношение концентрации титруемых кислот к общей в кулонометрической ячейке, $\omega = 70 \pm 10$ (%).

Для белых вин:

– $c = 1,5 \pm 0,3$ (ммоль/дм³);

– $\Delta t = 170 \pm 10$ (с);

– $pH_0 = 3,4 \pm 0,05$;

– $pH_1 = 5,0 \pm 0,05$;

– $pH_2 = 9,4 \pm 0,05$;

– $\Delta pH = 4,4 \pm 0,1$;

– $\Delta pH/\Delta t = 0,026 \pm 0,002$;

– $h_0 = 0,28 \pm 0,05$;

– $\omega = 80 \pm 5$ (%).

Для ликерных вин и вин с защищенными географическим указанием и наименованием места происхождения товара предложено определять тип вина, сорт винограда, из которого приготовлено вино, особенность технологии и место производства по всем координатам кривых титрования и значениям первой и второй производным.

Аутентичность винодельческой продукции предложено устанавливать по коэффициенту корреляции (r) и тангенсу угла наклона между текущими значениями pH_1 и pH_2 , полученными производителем и контролирующей стороной в одинаковых условиях (сила тока i (мА) = const; одинаковый временной интервал; одинаковый объем пробы и т.д.) и построенными в координатах $pH_1 - pH_2$ (рис. 2).

Оба параметра должны быть близки к 1. Дополнительно предложено сопоставлять данные спектрофотометрической идентификации (рис. 3). Спектры поглощения обрабатывают, сравнивая между собой оптические плотности $D_1(\lambda_i)$ и $D_2(\lambda_i)$ (для двух проб, полученных в условиях воспроизводимости), измеренные при конкретных длинах волн.

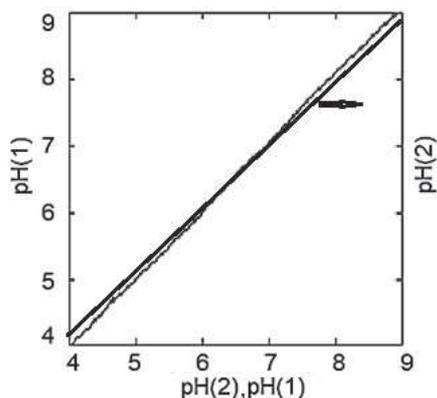
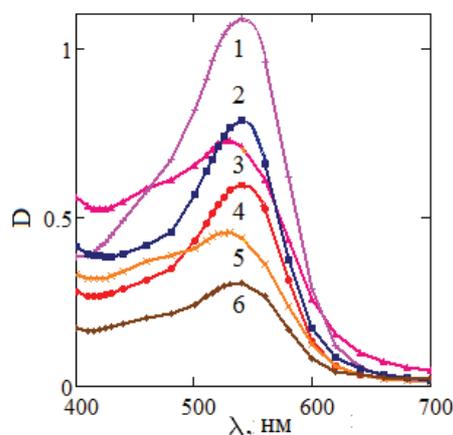


Рис. 2. Кривые титрования столового сухого красного вина «Пино Нуар», полученные в условиях воспроизводимости. Тангенс угла наклона между кривыми



$pH(1)$ и $pH(2) = 1,013$, между кривыми $pH(2)$ и $pH(1) = 0,987$

Рис. 3. Спектры поглощения вин: 1 – вино ЗГУ «Саперави»; 2 – ликерное вино «Портвейн»; 3 – винный напиток «Кагор»; 4 – вино столовое сладкое «Кагор»; 5 – вино ликерное «Кагор»; 6 – вино столовое «Пино Нуар-Мерло»

Таким образом, сравнение координат кривых титрования проб вин основано на анализе всех компонентов, определяющих в неявном виде формы кривых титрования, и позволяет с достаточной достоверностью подтвердить подлинность (аутентичность) продукции. Преимуществом метода является высокая информативность, экспрессность и полнота достоверности полученных результатов, так как метод основан на тождественности всех координат кривых титрования, а не отдельных точек.

В результате проведенных исследований установлено, что совместное применение метода потенциометрического титрования кулонометрически генерированным основанием и анализа оптических спектров поглощения проб винодельческой продукции с последующей математической обработкой экспериментальных данных позволяет получить

объективную информацию о типе винодельческой продукции, сорте винограда, региональной принадлежности и подтвердить подлинность или аутентичность вина.

Выводы. Осуществлен интегральный анализ экспериментальных данных (органические кислоты, катионы металлов, фенольные соединения) винодельческой продукции различных типов и категорий. Установлены диапазоны варьирования критериальных параметров качества для подлинной продукции, по которым возможно идентифицировать винодельческую продукцию. Научно обоснованы и уточнены физико-химические параметры, характеризующие подлинность, применение которых будет способствовать предотвращению попадания фальсифицированной винодельческой продукции в оборот.

Литература

1. Оганесянц Л.А. Фальсификаты винодельческой продукции: методы выявления // Контроль качества продукции. 2017. № 7. С. 8-11.
2. Вероятностно-статистическое моделирование органолептических качеств виноградных вин / А.А. Халафян, Ю.Ф. Якуба, З.А. Темердашев [и др.] // Журнал аналитической химии. 2016. Т. 71, № 11. С. 1196-1202.
3. Анализ некоторых подходов по оценке качества, подлинности и региональной принадлежности вин / А.А. Каунова, В.О. Титаренко, З.А. Темердашев [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82, № 8. С. 69-74.
4. Исследование взаимосвязи между элементарным составом винограда и почвой региона его произрастания / В.О. Титаренко, А.А. Каунова, З.А. Темердашев [и др.] // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20, № 2. С. 138-146.
5. Виноградные вина, проблемы оценки их качества и региональной принадлежности / Ю.Ф. Якуба, А.А. Каунова, З.А. Темердашев [и др.] // Аналитика и контроль. 2014. Т.18, № 4. С. 344–373.
6. Остроухова, Е.В. Химический состав, физико-химические свойства белых и красных десертных вин из разных природно-климатических зон Крыма / Е.В. Остроухова, И.В. Пескова, П.А. Пробейголова [и др.] // Магарач. Виноградарство и виноделие. 2014. № 4. С. 21–24.
7. Аникина, Н.С. Изучение некоторых компонентов кислотно-анионного состава виноградных вин разных стран // Магарач. Виноделие и виноградарство. 2015. № 4. С. 43-45.
8. Профиль органических кислот как критерий идентификации продуктов виноградного происхождения / Н.В. Гниломедова, Н.С. Аникина, В.Г. Гержилова [и др.] // Пиво и напитки. 2016. № 5. С. 40-43.
9. Аникина Н.С., Гниломедова Н.В. Соотношение продуктов брожения как показатель подлинности столовых вин // Инновации в пищевой биотехнологии: сб. трудов Международного симпозиума: Кемерово, 2018. С. 379-383.
10. Бабаева М.В., Панасюк А.Л., Кузьмина Е.И. Соотношение основных компонентов экстракта красных вин // Виноделие и виноградарство. 2014. № 1. С. 18-20.
11. Compendium of International Methods of analysis of Wines and Musts. 2014. Vol. 1-2. [Электронный ресурс]: <http://www.oiv.int/oiv/info/enmethodesinternationalesvin#def> (дата обращения 01.05.2018).
12. Шелудько О.Н., Гугучкина Т.И., Стрижов Н.К. Кулонометрическое титрование в виноделии. Определение титруемой кислотности. Влияние сорта винограда на кривые титрования // Виноделие и виноградарство. 2009. № 4. С. 19-21.
13. Гержилова В.Г. Технохимический контроль в виноделии. Симферополь: Таврида. 2002. 256 с.
14. Шелудько О.Н., Стрижов Н.К., Шнаревич А.М. Определение массовой концентрации красящих веществ путем анализа спектра поглощения виноградного сула // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2015. № 4. С. 115-117.
15. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Л.: Химия, 1971. 824 с.
16. Кулонометрическое титрование как основной способ идентификации подлинности вин / П.Г. Кильдишов, Р.Р. Динисламов, Н.М. Агеева [и др.] // Новації и ефективність виробничих процесів в виноградарстві і винодільстві. Т. II. // Краснодар: СКЗНИИСВ, 2005. С. 286-289.
17. Автоматизация измерения концентрации кислот с использованием электрохимически генерированного основания / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Т.И. Гугучкина [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 10. С. 18-20.